

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA
DOUTORADO EM QUÍMICA – ASSOCIAÇÃO AMPLA UEL/UEPG/UNICENTRO

LUIS HENRIQUE DA SILVEIRA LACERDA

TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE APLICADA A MATERIAIS
MULTIFERRÓICOS DE ESTRUTURA $R3c$ PARA INVESTIGAÇÃO DAS SUAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS, ELÁSTICAS, ELETRÔNICAS,
ÓPTICAS, MAGNÉTICAS E FERROELÉTRICAS

PONTA GROSSA
2019

LUIS HENRIQUE DA SILVEIRA LACERDA

TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE APLICADA A MATERIAIS
MULTIFERRÓICOS DE ESTRUTURA R3c PARA INVESTIGAÇÃO DAS SUAS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS, ELÁSTICAS, ELETRÔNICAS,
ÓPTICAS, MAGNÉTICAS E FERROELÉTRICAS

Tese apresentada para a obtenção do título de
Doutor em Química no Programa de Doutorado
em Química – Associação Plena
UEL/UEPG/UNICENTRO.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Ricardo de Lázaro

PONTA GROSSA
2019

L131 Lacerda, Luis Henrique da Silveira
Teoria do funcional de densidade aplicada a materiais multiferróicos de estrutura R3c para investigação das suas propriedades estruturais, vibracionais, elásticas, eletrônicas, ópticas, magnéticas e ferroelétricas/ Luis Henrique da Silveira Lacerda. Ponta Grossa, 2019.
145f.

Tese (Doutorado em Química- Área de Concentração Físico-química), Universidade Estadual de Londrina - Universidade Estadual de Ponta Grossa - Universidade do Centro Oeste.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Ricardo de Lázaro

1. Multiferroísmo. 2. Magnetismo. 3. Química de materiais. 4. Ferroeletricidade. 5. Química teórica. I. Lázaro, Sérgio Ricardo de. II. Universidade Estadual de Londrina. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. III. Universidade do Centro Oeste. IV. T.

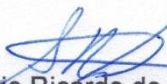
CDD: 546.621

TERMO DE APROVAÇÃO

LUIS HENRIQUE DA SILVEIRA LACERDA

“TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE APLICADA A MATERIAIS MULTIFERRÓICOS DE ESTRUTURA R3c PARA INVESTIGAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, VIBRACIONAIS, ELÁSTICAS, ELETRÔNICAS, ÓPTICAS, MAGNÉTICAS E FERROELÉTRICAS”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química (Associação UEL/UEPG/UNICENTRO) da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.



Prof. Dr. Sérgio Ricardo de Lázaro (Orientador)

UEPG/PR



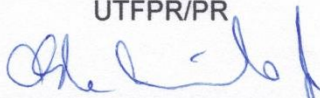
Prof. Dr. Eduardo Lemos de Sá

UFPR/PR



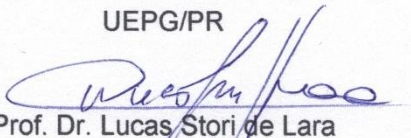
Prof. Dr. Wagner Eduardo Richter

UTFPR/PR



Prof. Dr. Alexandre Camilo Jr.

UEPG/PR



Prof. Dr. Lucas Stori de Lara

UEPG/PR

Ponta Grossa, 18 de fevereiro de 2019.

À minha mui amada esposa Elenice e meus pais, Laertes
e Amalia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por tudo que me concedeu e pelo Seu imensurável amor e cuidado. Agradeço por ter me buscado quando ainda não O conhecia; agradeço por mostrar-me a Sua verdade; agradeço por todas as bênçãos que tens derramado sobre mim; agradeço pelas pessoas as quais colocou em meu caminho; agradeço por me permitir a oportunidade de concluir mais uma etapa de minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Sérgio pela oportunidade, por todo incentivo, disponibilidade, apoio, paciência, e amizade. Sobretudo, agradeço pela orientação sem igual durante esses seis anos aos quais trabalhei sobre seu olhar crítico e sob sua visão científica excepcional. Agradeço pela oportunidade de ser seu orientado nos anos de minha formação como pesquisador e também pelos seus ensinamentos, tanto no âmbito da ciência quanto nos demais aspectos da vida.

A minha esposa, Elenice, por todo amor, apoio, carinho, paciência, afeto e por suportar todos os meus momentos de ausência nos quais me dediquei a esse trabalho pela companhia nessa caminhada científica. Agradeço por estar ao meu lado durante os anos de doutorado, mas também por ser um modelo de caráter, seriedade e comprometimento. Obrigado por estar comigo e por ter auxiliado em meu crescimento como ser humano, marido e pesquisador.

Aos meus pais, Laertes e Amalia, por todo apoio, compreensão, estrutura e por fazerem de mim quem eu sou. Agradeço por todo esforço e pelo exemplo de dignidade e caráter que foram para mim.

Aos meus irmãos, Gean, Laercio e Alexandro, e também as irmãs cuja vida me deu, Jéssica e Natália; agradeço a estes pelo suporte, companheirismo e confiança.

Ao Prof. Dr. Alexandre Camilo Jr. que me acompanhou durante os anos de mestrado e doutorado, sendo fundamental em diversos momentos de discussão científica e por dividir comigo seus vastos conhecimentos em sistemas Linux. Estendo meu agradecimento por todos os ensinamentos, incentivo, momentos de descontração e pela amizade.

Ao Dr. Renan Augusto Pontes Ribeiro pelos anos de amizade e parceria ao longo do mestrado e doutorado. Agradeço por todo conhecimento compartilhado, experiências e vivências durante esses anos e por ser para mim como um irmão.

Ao Grupo de Simulação Química (GSQ), pela infraestrutura e local prazeroso e agradável de trabalho; estendo meus agradecimentos aos antigos membros de grupo Ageo

Maier de Andrade, Januário Kordiak e aos alunos de iniciação científica Eduardo Felipe Neves, Leonardo Konopaski Andreani e Luiz Fernando Mainardes do Vale.

Agradeço ao Prof. Dr. Thiago de Castro Rozada, pela amizade, parceria e momentos de descontração.

A Prof. Dra. Christiana Andrade Pessoa, por apresentar-me a vida científica ainda nos anos de Iniciação Científica Junior (PIBIC-Jr).

A Prof. Dra. Barbara Celânia Fiorin pelo apoio, enquanto Coordenadora do Programa de Doutorado, no início do doutorado.

Ao Programa de Doutorado em Química – Associação Plena UEL/UEP/UNICENTRO e a todo seu corpo docente da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

A CAPES pelo apoio financeiro e a UEPG pela estrutura disponibilizada.

A todos os meus amigos do ambiente extra-universidade pelo apoio e por tornarem meus dias e momentos memoráveis.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para execução desse trabalho.

A todos, o meu muito obrigado.

O primeiro gole do copo das ciências naturais torna ateu; mas no fundo do copo Deus aguarda.

(Werner Heisenberg)

Para os crentes, Deus está no princípio das coisas. Para os cientistas, no final de toda reflexão.

(Max Planck)

Não se espante com a altura do voo. Quanto mais alto, mais longe do perigo. Quanto mais você se eleva, mais tempo há de reconhecer uma pane. É quando se está próximo do solo que se deve desconfiar.

(Santos Dumont)

RESUMO

O desenvolvimento de materiais para aplicação tecnológica tem sido foco de inúmeros trabalhos científicos e, dentre a gama extremamente variada de materiais investigados, encontram-se os materiais multiferróicos, considerados a próxima geração de materiais para desenvolvimento de dispositivos inteligentes. O multiferroísmo consiste na existência simultânea de ordenamento magnético e propriedades ferroelétricas ou ferroelásticas em uma mesma fase cristalina do material. O tipo mais comum de material multiferróico apresenta um acoplamento entre as propriedades ferroelétricas e magnéticas, também chamado de acoplamento magnetoelétrico. No presente trabalho, novos materiais multiferróicos foram propostos através da substituição de cátions A e B na estrutura cristalina R3c por átomos magnéticos e não magnéticos e investigados por meio de simulações computacionais baseadas na Teoria do Funcional de Densidade. Os materiais investigados apresentam alta estabilidade em condições ambientes e em altas pressões, bem como propriedades eletrônicas e ópticas que sugerem estes como alternativas viáveis para desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e aplicação em processos de fotodegradação e técnicas de *water splitting* fotocatalítico. Sobretudo, as propriedades magnéticas e ferroelétricas são orientadas ao longo das direções [111] e x ([100]), respectivamente, evidenciando um comportamento anisotrópico no material. Assim sendo, tais propriedades são tangenciais entre si mostrando a possibilidade de um controle destas a partir de campo elétrico aplicado na direção [111] resultando na perturbação do ordenamento magnético ou por meio de um campo magnético aplicado na direção x para obter uma resposta ferroelétrica do material. A estes fatos apresentados, os resultados obtidos também evidenciam uma origem molecular do acoplamento magnetoelétrico não só em estrutura R3c, mas em quaisquer outras estruturas cristalinas, uma vez que pode-se concluir que a origem molecular das propriedades multiferróicas consiste na existência de propriedades tangenciais e dependentes ao longo da célula unitária do material, sendo que tal dependência sugere o acoplamento entre estas. De tal modo, o presente trabalho representa uma primeira descrição teórica ampla de como tais propriedades são observadas nos materiais investigados em função da modificação química da estrutura cristalina, além da descrição das propriedades gerais dos materiais propostos, apontando estes como alternativas em potencial para desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e quaisquer aplicações baseadas no multiferroísmo ou em materiais inteligentes.

Palavras-chaves: Multiferroísmo. Materiais Inteligentes. Materiais Funcionais. DFT. B3LYP. Química Computacional. Química Teórica. Teoria. Magnetismo. Ferroeletricidade. Ferromagnetismo. Antiferromagnetismo. Ferromagnetismo fraco. Acoplamento magnetoelétrico. Meio-metálico ferromagnético. Propriedades ópticas.

ABSTRACT

The development of materials aiming technological applications has been the focus of several scientific manuscripts and, among investigated materials stands out the multiferroics, which are considered as the next generation of materials to smart devices development. The multiferroism consists on the simultaneous existence of a magnetic ordering and ferroelectric or ferroelastic properties in a same crystalline phase, being the most common kind of multiferroism observed between the ferroelectricity and the magnetic ordering and also known as magnetoelectric coupling. In this work, new multiferroic materials were proposed from A and B cations replacement in R3c structures by magnetic and non-magnetic atoms; the materials were evaluated by computational simulations based on Density Functional Theory. The investigated materials presents high stability under room condition and high pressures in R3c structures, as well as electronic and optical properties suggesting then as viable alternatives to development of electronic devices and photocatalytic process, such as water splitting and photodegradation. Moreover, the ferroelectric and magnetic properties are oriented on [111] and x ([100]) directions, respectively, showing an anisotropic behavior in the material. Thus, such properties are tangent each other indicating the control possibility from an electric field applied along [111] direction resulting on a magnetic response or from a magnetic field applied along x direction to obtain a ferroelectric response. Therefore, the obtained results clarify the molecular origin of the magnetoelectric coupling for R3c materials and any other crystalline structures since the coupling arises from the fact that the magnetism and ferroelectricity are tangent each other and, consequently, dependents, indicating the coupling between both properties. This work represents the first deep description of how the multiferroism can be affected by chemical modification and also the first report about the general properties of evaluated materials, indicating these materials as potential alternative to development of electronic devices and any application based on multiferroism or smart materials.

Keywords: Multiferroism. Smart Materials. Functional Materials. DFT. B3LYP. Computational Chemistry. Theoretical Chemistry. Theory. Magnetism. Ferroelectricity. Ferromagnetism. Antiferromagnetism. Weak-ferromagnetism. Magnetoelectric Coupling. Half-metal ferromagnets. Optical Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Representação das quatorze células unitárias pertencentes a Rede Cristalinas de Bravais.....	21
Figura 1.2. Representação da Teoria de Bandas em sólidos cristalinos onde n refere-se ao número de átomos.....	23
Figura 1.3. Classificação dos materiais de estado sólido como condutores, semicondutores e isolantes. A região em vermelho indica a faixa de energia adequada para aplicação em processos fotocatalíticos.....	23
Figura 1.4. Propriedades elásticas de sólidos cristalinos avaliadas através do <i>Young Modulus</i> (a), <i>Shear Modulus</i> (b) e <i>Bulk Modulus</i> (c).	25
Figura 1.5. Orientação de sítios magnéticos em sólidos cristalinos com ordenamento magnético ferromagnético (a), antiferromagnético (b) e ferrimagnético (c). Os spins alfa e beta são representados em vermelho e verde, respectivamente.....	30
Figura 1.6. Curva Bethe-Slater para a interação de troca direta evidenciando o acoplamento magnético em função da distância entre os átomos.....	32
Figura 1.7. Representação da interação de troca indireta entre íons de Mn^{3+} mediada por átomos de O.....	33
Figura 1.8. Representação da interação de troca indireta-dupla entre íons Mn^{3+} e Mn^{4+} mediada por átomos de O.	33
Figura 1.9. Representação do Acoplamento RKKY em sólidos cristalinos (a) e sua variação em função da distância entre os vizinhos (b).....	34
Figura 1.10. Representação das interações de super-troca entre íons magnéticos M mediados por átomos de O em materiais antiferromagnéticos (a) e ferromagnéticos (b).	35
Figura 1.11. Representação da interação de Dzyaloshinskii-Moriya em sólidos cristalinos com estrutura R3c.....	36
Figura 1.12. Acoplamento entre as propriedades em materiais do estado sólido. (a) Representação dos requerimentos necessários para que um material apresente o multiferroísmo. (b) Representação esquemática dos diferentes tipos de acoplamento em materiais.	37
Figura 1.13. Estrutura cristalina <i>Corundum</i> ordenada (R3c, $LiNbO_3$) indicando a alternância entre os cátions A e B ao longo do eixo c (a) e os octaedros $[AO_6]$ e $[BO_6]$ observados nessa estrutura (b). Os octaedros azuis representam os octaedros $[AO_6]$, enquanto que, os octaedros	

verdes referem-se aos octaedros [BO ₆]. Da mesma forma, as esferas azuis, verdes e vermelhas referem-se aos cátions A, B e aos átomos de O, respectivamente.....	40
Figura 1.14. Trabalhos publicados baseados em metodologias DFT, Semi-empírico e Hartree-Fock no período de 1945 a 2017 de acordo com a plataforma <i>Web of Science</i>	42
Figura 3.1. Representação esquemática da metodologia empregada na investigação dos materiais multiferróicos propostos no presente trabalho.	52
Figura 3.2. Modelos dos estados ferromagnéticos (a), antiferromagnéticos (b) e ferrimagnéticos (c) na estrutura R3c para os materiais investigados. Os modelos consideram apenas o sítio B da estrutura cristalina e representam o ordenamento magnético em sistemas com apenas um átomo magnético. Os átomos em preto e cinza representam os átomos com elétrons desemparelhados orientados nas direções α e β , respectivamente.	56
Figura 3.3. Interface gráfica do software de visualização XCrysden.	59
Figura 3.4. Ferramentas computacionais empregadas no presente trabalho. (a) Cluster do GSQ. (b) HPC fabricado pela SGI (Alpha e Beta).	60
Figura 4.1. Erros relativos dos cálculos DFT/PBE, DFT/PBE0 e DFT/B3LYP na determinação dos parâmetros de rede e volume da célula unitária (a), comprimentos de ligação química (b) e acoplamento magnético (c).	67
Figura 6.1. Representação da densidade de spin em 3D para as espécies magnéticas observadas nos materiais investigados nos Grupos do Níquel, Ferro II, Ferro III e Chumbo. (a) PbNiO ₃ , (b) NiTiO ₃ , (c) FeTiO ₃ , (d) PbMnO ₃ (Mn ²⁺) e (e) PbFeO ₃	86
Figura 6.2. Interação de super-troca observada nos materiais AFM (a) e FM (b) investigados nos Grupos do Níquel, Ferro II, Ferro III e Chumbo.	89
Figura 6.3. Esquematização das propriedades ferroelétricas e magnéticas para os materiais de estrutura cristalina R3c investigados nos Grupos do Níquel, Ferro II, Ferro III e Chumbo nos casos onde as propriedades ferroelétricas são mais pronunciadas ao longo das direções z (a) ou x (b). Os planos ferroelétricos foram coloridos de acordo com a direção ao longo da célula unitária enquanto que a orientação das propriedades magnéticas é representada pelos spins orientados na direção [111] em preto.	94
Figura 7.1. Projeção de Densidade dos Estados (DOS) Total para os materiais TiNiO ₃ (a), GeNiO ₃ (b), ZrNiO ₃ (c), SnNiO ₃ (d) HfNiO ₃ (e) e PbNiO ₃ (f) aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. As regiões preenchidas e não preenchidas representam as regiões de BV e BC, respectivamente.	100
Figura 7.2. Projeção de Densidade dos Estados (DOS) Total para os materiais NiTiO ₃ (a), NiGeO ₃ (b), NiZrO ₃ (c), NiSnO ₃ (d) NiHfO ₃ (e) e NiPbO ₃ (f) aplicando o nível de cálculo	

DFT/B3LYP. As regiões preenchidas e não preenchidas representam as regiões de BV e BC, respectivamente. 101

Figura 7.3. Projeção de Densidade dos Estados (DOS) Total para os materiais FeTiO₃ (a), FeGeO₃ (b), FeZrO₃ (c), FeSnO₃ (d) e FeHfO₃ (e) aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. As regiões preenchidas e não preenchidas representam as regiões de BV e BC, respectivamente. 102

Figura 7.4. Projeção de Densidade dos Estados (DOS) Total para os materiais AlFeO₃ (a), FeAlO₃ (b), FeVO₃ (c), PbFeO₃ (d) e BiFeO₃ (e) aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. As regiões preenchidas e não preenchidas representam as regiões de BV e BC, respectivamente. 103

Figura 7.5. Projeção de Densidade dos Estados (DOS) Total para os materiais PbVO₃ (a), PbCrO₃ (b), PbMnO₃ (c), PbFeO₃ (d) PbCoO₃ (e) e PbCuO₃ (f) aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. As regiões preenchidas e não preenchidas representam as regiões de BV e BC, respectivamente. 104

Figura 7.6. Ocupação dos metais magnéticos nos materiais investigados nos Grupos do Níquel, Ferro II, Ferro III e Chumbo: Ni²⁺ (a), Fe²⁺ (b), Fe³⁺ (c), V³⁺ (d), V²⁺ (e). 105

Figura 7.7. Ocupação dos metais magnéticos nos materiais investigados nos Grupos do Chumbo: Cr²⁺ (a), Mn²⁺ (b), Co²⁺ (c), Cu²⁺ (d). 106

Figura 7.8. Primeira Zona de Brillouin para os materiais de estrutura cristalina R3c ao longo dos pontos G (0 0 0), L (0.5 0 0), CA (0.5 0.5 0) e T (0.5 0.5 0.5). 107

Figura 7.9. Estrutura de bandas para os materiais TiNiO₃ (a), GeNiO₃ (b), ZrNiO₃ (c), α-SnNiO₃ (d), β-SnNiO₃ (e), α-HfNiO₃ (f), β-HfNiO₃ (g) e PbNiO₃ (h) aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. Os níveis de energia em verde representam o último nível preenchido e o primeiro nível de energia desocupado, respectivamente. 110

Figura 7.10. Estrutura de bandas para os materiais NiTiO₃ (a), α-NiGeO₃ (b), β-NiGeO₃ (c), α-NiZrO₃ (d), β-NiZrO₃ (e), α-NiSnO₃ (f), β-NiSnO₃ (g), NiHfO₃ (h), α-NiPbO₃ (i) e β-NiPbO₃ (j) aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. Os níveis de energia em verde representam o último nível preenchido e o primeiro nível de energia desocupado, respectivamente. 111

Figura 7.11. Estrutura de bandas para os materiais FeTiO₃ (a), α-FeGeO₃ (b), β-FeGeO₃ (c), α-FeZrO₃ (d), β-FeZrO₃ (e), α-FeSnO₃ (f), β-FeSnO₃ (g), α-FeHfO₃ (h) e β-FeHfO₃ (h) aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. Os níveis de energia em verde representam o último nível preenchido e o primeiro nível de energia desocupado, respectivamente. 112

Figura 7.12. Estrutura de bandas para os materiais AlFeO_3 (a), FeAlO_3 (b), FeVO_3 (c), $\alpha\text{-PbFeO}_3$ (d), $\beta\text{-PbFeO}_3$ (e) e BiFeO_3 (f) aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. Os níveis de energia em verde representam o último nível preenchido e o primeiro nível de energia desocupado, respectivamente.	113
Figura 7.13. Estrutura de bandas para os materiais PbVO_3 (a), PbCrO_3 (b), $\alpha\text{-PbMnO}_3$ (c), $\beta\text{-PbMnO}_3$ (d), $\alpha\text{-PbFeO}_3$ (e), $\beta\text{-PbFeO}_3$ (f), PbCoO_3 (g), $\alpha\text{-PbCuO}_3$ (h) e $\beta\text{-PbCuO}_3$ (i) aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. Os níveis de energia em verde representam o último nível preenchido e o primeiro nível de energia desocupado, respectivamente.	114
Figura 8.1. Esquematização das propriedades ferroelétricas e magnéticas para os materiais orientadas em uma estrutura cristalina geral.	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Conjuntos de base empregados para descrição dos átomos presentes nos modelos propostos.....	53
Tabela 3.2. Grupo de materiais multiferróicos propostos para investigação. Os materiais em negrito possuem resultados experimentais para a fase cristalina R3c e * indica materiais com ambos os cátions magnéticos.....	54
Tabela 4.1. Resultados teóricos obtidos para os parâmetros de rede (Å) da estrutura cristalina R3c dos materiais avaliados aplicando os níveis de cálculo DFT/PBE, DFT/PBE0 e DFT/B3LYP.	63
Tabela 4.2. Comprimentos de ligação observados nos octaedros presentes na estrutura cristalina R3c dos materiais avaliados a partir de cálculos de nível DFT/PBE, DFT/PBE0 e DFT/B3LYP. Os valores de O_1 e O_2 referem-se aos dois comprimentos de ligação observados nos octaedros $[AO_6]$ e $[BO_6]$	63
Tabela 4.3. Diferença de energia entre as fases FM e AFM (Δ_{ET}) e constante de acoplamento magnético (J) para os materiais avaliados a partir de simulações computacionais baseadas em metodologias DFT/PBE, DFT/PBE0 e DFT/B3LYP.	64
Tabela 5.1. Resultados teóricos para os parâmetros de rede (Å) para os materiais dos materiais pertencentes ao Grupo do Níquel aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP.	71
Tabela 5.2. Resultados teóricos para os comprimentos de ligação (Å), grau de distorção (Δ) para cada octaedro e fator de tolerância de Goldschmit (t) para os materiais pertencentes ao Grupo do Níquel aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. Os valores de O_1 e O_2 referem-se aos dois comprimentos de ligação observados em cada octaedro.	72
Tabela 5.3. Resultados teóricos para os parâmetros de rede (Å) para os materiais pertencentes ao Grupo do Ferro II aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP.	73
Tabela 5.4. Resultados teóricos para os comprimentos de ligação (Å), grau de distorção (Δ) para cada octaedro e fator de tolerância de Goldschmit (t) para os materiais pertencentes ao Grupo do Ferro II aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. Os valores de O_1 e O_2 referem-se aos dois comprimentos de ligação observados em cada octaedro.	74
Tabela 5.5. Resultados teóricos para os parâmetros de rede (Å) para os materiais pertencentes ao Grupo do Ferro III aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP.	75
Tabela 5.6. Resultados teóricos para os comprimentos de ligação (Å), grau de distorção (Δ) para cada octaedro e fator de tolerância de Goldschmit (t) para os materiais pertencentes ao	

Grupo do Ferro III aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. Os valores de O_1 e O_2 referem-se aos dois comprimentos de ligação observados em cada octaedro.....	75
Tabela 5.7. Resultados teóricos para os parâmetros de rede (Å) para os materiais dos materiais pertencentes ao Grupo do Chumbo aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP.	76
Tabela 5.8. Resultados teóricos para os comprimentos de ligação (Å), grau de distorção (Δ) para cada octaedro e fator de tolerância de Goldschmit (t) para os materiais pertencentes ao Grupo do Chumbo aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. Os valores de O_1 e O_2 referem-se aos dois comprimentos de ligação observados em cada octaedro.....	77
Tabela 5.9. <i>Bulk Modulus</i> (GPa), Energia Livre de Gibbs de Formação (G) e estruturas conhecidas para os materiais investigados nos Grupos do Níquel, Ferro II, Ferro III e Chumbo.	79
Tabela 6.1. ΔE_T (diferença de energia total entre os estados FM e AFM), constantes de acoplamento J_{AA} , J_{BB} e J_{AB} e estado magnético fundamental para os materiais investigados nos Grupos do Níquel, Ferro II, Ferro III e Chumbo.	84
Tabela 6.2. Temperaturas de Néel (T_N) e Temperaturas de Curie (T_C) para os materiais investigados nos Grupos do Níquel, Ferro II, Ferro III e Chumbo	88
Tabela 6.3. Resultados teóricos para Polarização Espontânea (S_P), permissividade relativa (ϵ) e polarizabilidade (α) para os materiais investigados nos Grupos do Níquel, Ferro II, Ferro III e Chumbo.....	91
Tabela 7.1. <i>Band gap</i> , número de estados disponíveis na região do topo da BV e de mínimo da BC e massa efetiva para os portadores de carga para os materiais investigados nos Grupos do Níquel, Ferro II, Ferro III e Chumbo.....	117
Tabela 8.1. Resultados teóricos de Magnetização ($D\mu$) configuração eletrônica e área do plano avaliado para os materiais dos Grupos do Níquel, Ferro II, Ferro III e Chumbo.....	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΔE_T	Diferença de energia entre os estados Antiferromagnético e Ferromagnético
AFM	Antiferromagnético
ASO	Acoplamento Spin-Órbita
BC	Banda de Condução
BFO	BiFeO ₃
BV	Banda de Valência
CGF	Funções de Base Gaussianas Contraídas (<i>Contracted Gaussian Function</i>)
CLOA	Combinação Linear dos Orbitais Atômicos
COP	Conjuntos de Ondas Planas
DFT	<i>Density Functional Theory</i> – Teoria do Funcional de Densidade
DM	Dzyaloshinskii-Moriya
DOS	Densidade dos Estados (<i>Density of States</i>)
ECP	Potencial Efetivo do <i>core</i> (<i>Effective Core Potential</i>)
EJT	Efeito Jahn-Teller
E_{xc}	Energia de troca e correlação
FeM	Ferrimagnético
FM	Ferromagnético
GGA	Aproximação de Gradiente Generalizado (<i>Generalized Gradient approximation</i>)
GKA	Goodenough-Knoamori-Anderson
HF	Hartree-Fock
KS	Kohn-Sham
LDA	Aproximação da Densidade Local (<i>Local Density Approximation</i>)
LNO	LiNbO ₃
LSDA	Aproximação da Densidade Spin Local (<i>Local Spin Density Approximation</i>)
LYP	Lee-Yang-Parr
ME	Magnetoelétrico
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PEJT	Pseudo-Efeito Jahn Teller
RKKY	Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida
SE	Semi-empírico
S_p	Polarização Espontânea
T_C	Temperatura Crítica de Curie

T_N	Temperatura Crítica de Néel
wFM	<i>weak-Ferromagnetism</i> – Ferromagnetismo fraco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1. TEORIA DO ESTADO SÓLIDO.....	20
1.1.1. Teoria de Bandas: fundamentos para as propriedades eletrônicas	22
1.1.2. Propriedades elásticas	24
1.1.3. Propriedades Ferroelétricas	26
1.1.4. Magnetismo em Estado Sólido.....	27
1.1.4.1 – Interação de troca direta	31
1.1.4.2 – Interação de troca indireta	32
1.1.4.3 – Interação de troca indireta-dupla	33
1.1.4.4 – Acoplamento RKKY	33
1.1.4.5 – Regras de GKA.....	34
1.1.4.6 – Regra de Dzyaloshinskii-Moriya (DM).....	35
1.2. MATERIAIS MULTIFERRÓICOS	36
1.2.1. Estrutura Corundum Ordenado (R3c)	40
1.3. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT).....	41
1.3.1. Funcionais de Troca-correlação	43
1.3.1.1. Funcionais locais	44
1.3.1.2. Funcionais não locais	44
1.3.1.3. Conexões adiabáticas e Funcionais híbridos.....	45
1.3.2. Conjuntos de base.....	48
2. OBJETIVOS.....	50
2.1. OBJETIVOS GERAIS.....	50
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	50
3. METODOLOGIA COMPUTACIONAL.....	51
3.1. MATERIAIS AVALIADOS	52
3.2. PARÂMETROS DE CÁLCULO	54
3.2.1. Parâmetros gerais e otimização de estrutura	54
3.2.2. Modelos magnéticos.....	55
3.2.3. Cálculos vibracionais	56
3.2.4. Cálculos das propriedades dielétricos	57
3.2.5. Metodologia de Berry.....	57
3.2.6. Cálculos de <i>bulk modulus</i> e propriedades elásticas.....	58
3.3. SOFTWARES.....	58
3.4. INFRAESTRUTURA.....	60

4. EFICIÊNCIA DOS FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO NA DESCRIÇÃO DAS PROPRIEDADES DE MATERIAIS MULTIFERRÓICOS	61
4.1. APLICAÇÃO DOS FUNCIONAIS A MATERIAIS MULTIFERRÓICOS	61
4.1.1. Propriedades Estruturais.....	62
4.1.2. Propriedades magnéticas	63
4.2. COMPARAÇÃO DOS FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO	65
5. ANÁLISE ESTRUTURAL, PROPRIEDADES ELÁSTICAS E ESTABILIDADE TERMODINÂMICA	69
5.1. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS.....	70
5.2. PROPRIEDADES ELÁSTICAS E ESTABILIDADE TERMODINÂMICA.....	78
6. MULTIFERROÍSMO.....	82
6.1. MAGNETISMO	82
6.2. FERROELETRICIDADE.....	89
6.3. ACOPLAMENTO MAGNETO-ELÉTRICO.....	92
7. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ÓPTICAS.....	95
7.1. DENSIDADE DOS ESTADOS (DOS).....	95
7.2. ESTRUTURA DE BANDAS	107
7.3. PROPRIEDADES ÓPTICAS E CONDUTIVIDADE ELETRÔNICA	115
8. MULTIFERROÍSMO EM ESTRUTURAS R3c: VISÃO GERAL.....	120
8.1. MULTIFERROÍSMO E ESTRUTURA	120
8.2. MULTIFERROÍSMO E CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS	121
8.3. ORIGEM MOLECULAR DO MULTIFERROÍSMO.....	123
9. CONCLUSÕES	125
10. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	129
11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130

1. INTRODUÇÃO

Desde os primórdios de sua existência, o ser humano desenvolveu inúmeras tecnologias visando melhorar sua qualidade de vida, facilitar algumas tarefas e tornar outras possíveis, desenvolver mecanismos, equipamentos, bem como facilitar seu entendimento do universo ao seu redor. O avanço tecnológico tornou-se cada vez mais rápido, de modo que novas tecnologias tornam-se obsoletas rapidamente; isso é observado principalmente para os dispositivos eletrônicos, tais como computadores, celulares, circuitos integrados, sensores, dispositivos de armazenamento de dados, dentre outros.

Nesse âmbito, o avanço tecnológico está estritamente ligado ao desenvolvimento de materiais que possibilitem o aperfeiçoamento dos dispositivos disponíveis no mercado ou a criação de novas tecnologias. Nas últimas décadas, o desenvolvimento de materiais para aplicação tecnológica foi baseado quase que inteiramente em materiais semicondutores, uma vez que um mesmo semicondutor pode ser aplicado em diversos dispositivos eletrônicos. Isso é possível devido à possibilidade de controle de suas propriedades por meio de criação de defeitos pontuais, modificação química, dopagem, formação de heterojunções ou controle de morfologia.¹⁻²

Contudo, mesmo que novos dispositivos tecnológicos sejam apresentados regularmente, materiais emergentes vêm ganhando espaço como alternativa para desenvolvimento de novas tecnologias; dentre estes, destacam-se os materiais inteligentes, sendo caracterizados pela sua alta sensibilidade e capacidade de adaptar-se a estímulos externos. Esse comportamento singular é oriundo do acoplamento entre propriedades físicas ou químicas e possibilitam o seu uso em uma gama diversificada de aplicações.³ O estudo de tecnologias com potencial para substituir o sistema eletrônico predominante nos dispositivos tecnológicos tem crescido exponencialmente como resultado da expectativa de que o potencial máximo desse tipo de tecnologia seja alcançado em breve. Frente a isso, a spintrônica destaca-se como a alternativa proeminente e que promete aumentar em pelo menos mil vezes a capacidade de processamento em relação a dispositivos presentes no mercado. Tamanha vantagem é possível devido ao fato de que essa tecnologia baseia-se não só no processo de condução eletrônica, mas também no spin dos elétrons; de tal modo que, enquanto um sistema eletrônico consiste em um sistema binário, um sistema spintrônico apresenta um sistema octonário (até oito estados possíveis). Além disso, materiais emergentes são também investigados visando sua aplicação em sensores e leitores magnéticos, dispositivos de tunelamento quântico, armazenamento de dados, entre outros.⁴⁻⁶

Dentre os principais materiais inteligentes empregados atualmente destacam-se: ligas com memória de forma, piezoelétricos, ferroelétricos, fotovoltaicos, polímeros eletroativos, magnetocalóricos, ferroelásticos e multiferróicos.⁷⁻⁸ Por sua vez, os materiais multiferróicos são considerados a próxima geração de materiais para desenvolvimento de dispositivos inteligentes. O multiferroísmo consiste na existência simultânea do ordenamento magnético e propriedades ferroelétricas ou ferroelásticas em uma mesma fase cristalina do material. O estudo desse tipo de material objetiva sua aplicação no desenvolvimento de uma gama variada de aplicações tecnológicas, tais como atuadores, leitores magnéticos, dispositivos de tunelamento e sensores e dispositivos de armazenamento de dados.⁷⁻¹¹

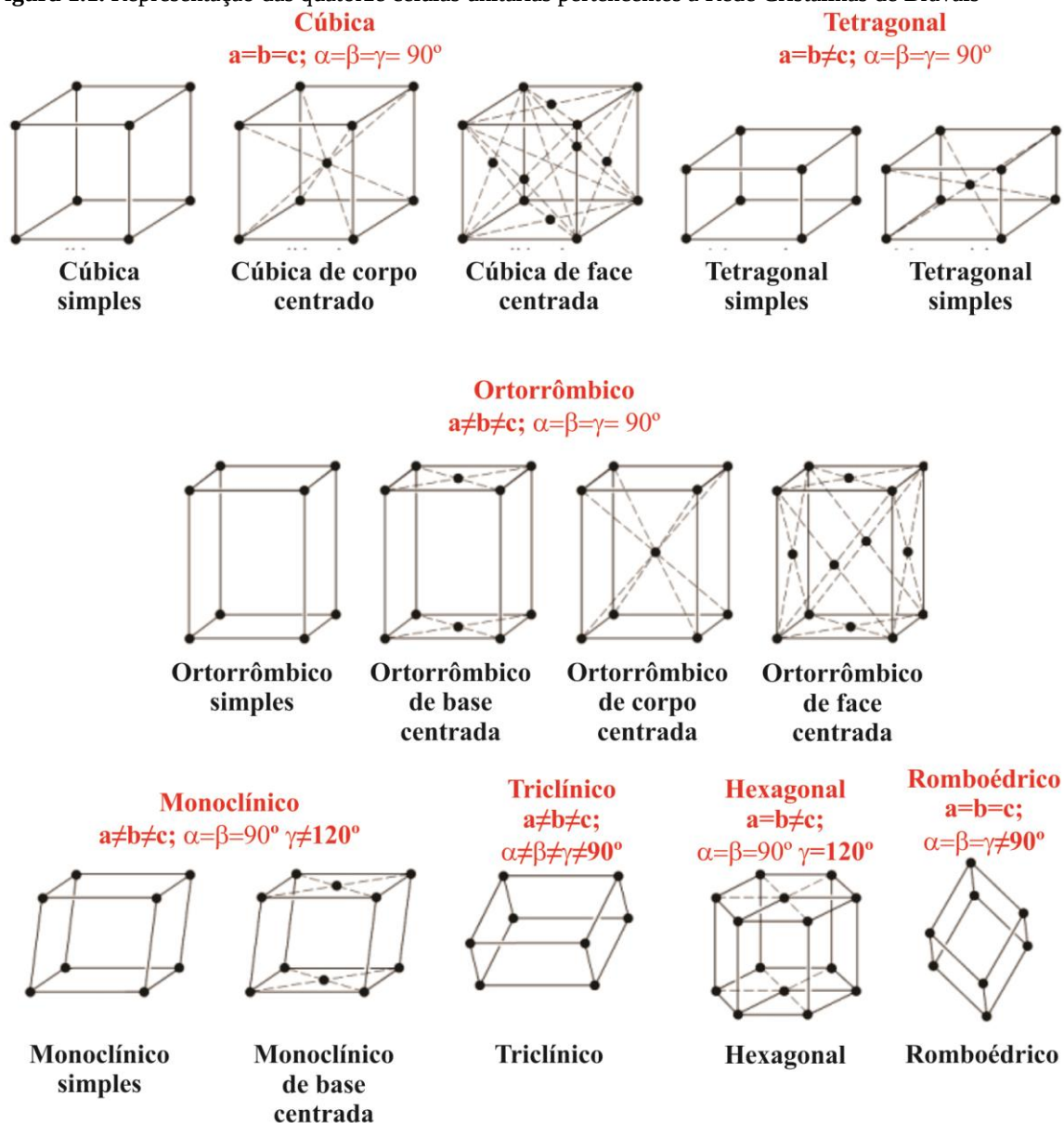
O desenvolvimento de materiais multiferróicos foi alavancado nos últimos anos devido a evidenciação de um forte acoplamento entre as propriedades ferróicas nos materiais TbMnO_3 e TbMn_2O_5 , bem como a descoberta desse efeito em filmes de BiFeO_3 . Mesmo que diversos materiais multiferróicos tenham sido propostos ao longo da última década, o comportamento geral do multiferroísmo em materiais cristalinos ainda não está finamente definido. Portanto, o presente trabalho tem como objetivo determinar, através dos resultados obtidos a partir de simulações computacionais baseadas na Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) a relação entre composição dos materiais, ocupação dos sítios estruturais, estados de oxidação dos cátions magnéticos e número de cátions magnéticos na célula unitária com o multiferroísmo dos materiais na estrutura cristalina R3c. Ademais, os resultados obtidos no presente trabalho apresentam uma análise molecular da origem do comportamento multiferróico em materiais do estado sólido.

1.1. TEORIA DO ESTADO SÓLIDO

A Teoria do Estado Sólido é empregada para descrição da matéria no estado sólido, abrangendo tanto sólidos moleculares, sólidos amorfos, sólidos cristalinos e até mesmo os recém-descobertos quase-cristais. Em particular, o presente trabalho tem como foco o estudo de materiais multiferróicos de estrutura cristalina sendo estes materiais que apresentam elevado grau de simetria de seus átomos constituintes, uma vez que os átomos ou íons estão arranjados em uma distribuição periódica e podem ser reproduzidos por simetrias translacionais. De tal modo, a estrutura cristalina é obtida por meio do movimento de translação a partir de um vetor de rede, resultando na repetição de uma unidade mínima que expressa a estrutura cristalina de um material em sua totalidade, chamada de célula unitária. As células unitárias são simetricamente empilhadas tridimensionalmente, existindo quatorze

simetrias possíveis, determinadas a partir dos estudos cristalográficos realizados por Bravais em 1848. Tais simetrias recebem o nome de redes Cristalinas de Bravais (Figura 1.1) e são divididas em sete sistemas cristalinos de acordo com o tipo de célula unitária: triclínico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal cúbico, trigonal e hexagonal. A diferença entre os tipos de células unitárias é determinada nos parâmetros de rede a , b e c e pelos ângulos α , β e γ , dando origem aos 230 grupos espaciais.¹²⁻¹⁶

Figura 1.1. Representação das quatorze células unitárias pertencentes a Rede Cristalina de Bravais



Fonte: O AUTOR.

Embora todos os sólidos cristalinos apresentem simetria em sua estrutura, o grau de simetria encontrado em cada célula de Bravais é diferente, sendo esta dependente do grupo espacial (arranjo dos átomos), dos parâmetros de rede e dos ângulos da célula unitária. Portanto, a simetria nessas redes cristalinas aumenta na ordem: triclínico < monoclinico <

ortorrômbico < romboédrico < hexagonal < tetragonal < cúbico. O grau de simetria da estrutura cristalina tem grande influência sobre todas as propriedades de um material e, de modo geral, os materiais com centros assimétricos apresentam as melhores propriedades para aplicação tecnológica.¹⁶

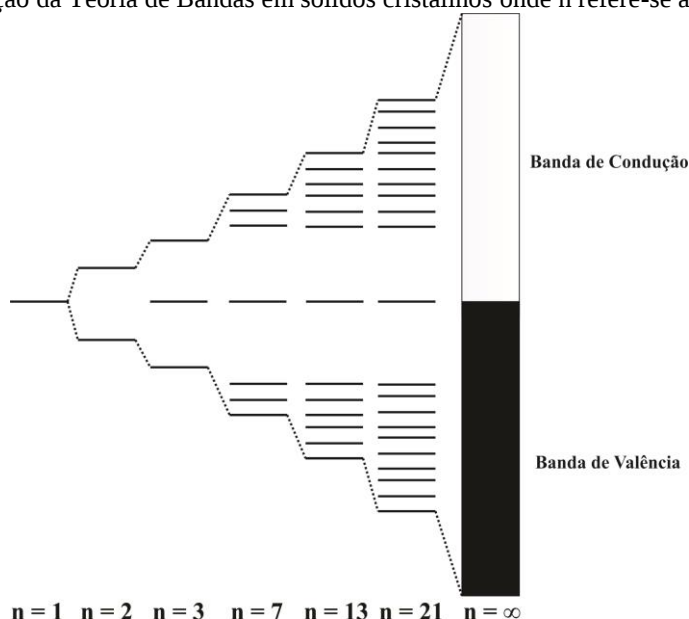
A periodicidade e simetrias de um sistema monocristalino estão entre as características mais importantes de um sólido. Além de suas influências sobre as propriedades do material, estas são de extrema importância nas rotinas computacionais empregadas atualmente, podendo inclusive minimizar o custo computacional. Isso é possível a partir da descrição desses sistemas por modelos periódicos, que, por sua vez, baseiam-se essencialmente na simetria e repetição de átomos constituintes por operações de translação.¹⁷ No caso de estudos baseados em modelos periódicos, faz-se necessário a construção da célula unitária de Wigner Seitz da rede recíproca, também conhecida como Zona de Brillouin.¹⁸

O emprego de materiais no estado sólido em aplicações tecnológicas só é possível devido ao conjunto de propriedades apresentadas por esses materiais. Dentre as propriedades com maior importância, destacam-se as propriedades eletrônicas, ópticas, elásticas, ferroelétricas, piezoelétricas, ferroelásticas, magnéticas, entre outras. A seguir, são descritas as propriedades de estado sólido observadas nos materiais investigados no presente trabalho.

1.1.1. Teoria de Bandas: fundamentos para as propriedades eletrônicas

A estrutura cristalina de um sólido é composta por átomos distribuídos periodicamente em uma rede infinita obtida a partir de operações de simetria e, por esse motivo, os níveis de energia desse tipo de material apresentam um comportamento específico explicado pela Teoria de Bandas em um sólido cristalino. Tal teoria prevê que em um átomo, os níveis de energia existentes são quantizados e discretos, correspondendo aos orbitais atômicos; em um sólido cristalino, a distribuição dos níveis de energia torna-se mais complexa, uma vez que os níveis de energia são levemente perturbados pelos átomos vizinhos. Consequentemente, em um sólido cristalino tem-se a formação de um grande número de estados eletrônicos muito próximos entre si, formando uma banda de energia quase contínua. Portanto, uma banda de energia é um contínuo de estados eletrônicos estreitamente espaçados.¹³⁻¹⁵

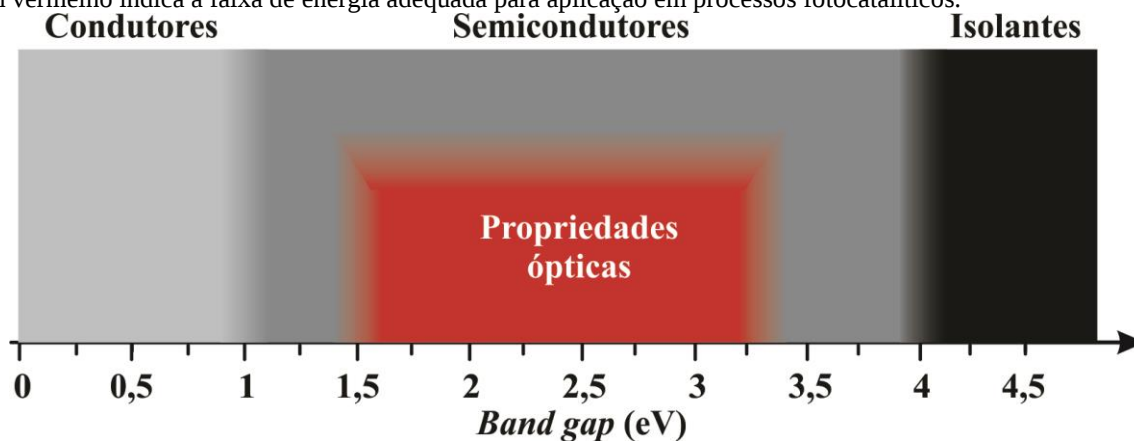
Figura 1.2. Representação da Teoria de Bandas em sólidos cristalinos onde n refere-se ao número de átomos.



Fonte: O AUTOR.

A partir da estrutura de bandas dos materiais, foi desenvolvida a classificação elementar de materiais como condutores, semicondutores e isolantes, desde que estes são identificados de acordo com a diferença de energia entre os níveis ocupados (banda de valência – BV) e os níveis não preenchidos (banda de condução – BC); essa diferença de energia recebe o nome de *band gap* e consiste na energia necessária para que um elétron da BV seja excitado para a BC. Conforme apresentado na Figura 1.3, *band gap* menores do que 1 eV são característicos de materiais condutores; diferenças de energia intermediárias (entre 1 eV e 4 eV) são intrínsecas de materiais semicondutores, enquanto que materiais isolantes apresentam *band gap* acima de 4 eV. Em particular, a região em vermelho indica a faixa de *band gap* de materiais investigados visando sua aplicação em processos fotocatalíticos ou dispositivos opto-eletrônicos.

Figura 1.3. Classificação dos materiais de estado sólido como condutores, semicondutores e isolantes. A região em vermelho indica a faixa de energia adequada para aplicação em processos fotocatalíticos.



Fonte: O AUTOR.

O processo de condução eletrônica em materiais acontece através da formação de um par elétron-buraco, uma vez que, quando um elétron (e^-) é excitado para a BC ocorre a formação de um buraco ($h^\bullet$) na BV. O mecanismo de como a excitação eletrônica ocorre em um material é dependente de sua estrutura eletrônica e dos pontos de simetria da célula cristalina na zona de Brillouin, sendo estes dependentes do grupo espacial da estrutura cristalina do material e são nomeados de acordo com as suas coordenadas no espaço. Nesse âmbito, dois tipos de excitação eletrônica podem ser observados. O primeiro tipo refere-se à excitação direta que é observada em um mesmo ponto de simetria e requer apenas uma quantidade de energia igual ou superior ao *band gap*. O segundo tipo ocorre de modo indireto e consiste na excitação entre dois pontos de simetria diferentes; por sua vez, necessita de uma quantidade maior de energia envolvendo um acoplamento entre fônons e fótons.¹³

Assim como as propriedades eletrônicas citadas anteriormente, as propriedades ópticas de um sólido cristalino são obtidas também como resultado da Teoria de Bandas. As propriedades ópticas de um composto sólido determinam o modo como este interage com a radiação eletromagnética, posto que a interação seja observada apenas com radiações de energia igual ou superior ao *band gap*.

A condutividade em materiais cristalinos é dependente de diversos fatores, tais como temperatura e mobilidade dos portadores de carga. A influência da temperatura é justificada pela perturbação dos níveis de energia vibracionais material, evidenciado principalmente pelo deslocamento do nível de Fermi, sendo este uma medida estatística que informa o nível de energia acima do qual não existem estados eletrônicos ocupados. Tal influência da temperatura é vista apenas nos materiais condutores e semicondutores, uma vez que nos materiais isolantes a variação de temperatura não é suficiente para possibilitar a excitação de um elétron.¹⁴ Por sua vez, a mobilidade dos portadores de carga é um fator determinante para condução eletrônica no sistema porque, caso os portadores de carga apresentem baixa mobilidade, o processo de condução eletrônica é desfavorecido devido a rápida recombinação do par elétron-buraco.¹⁸ Portanto, a determinação da condutividade de um material não deve ser baseada apenas na análise do *band gap* para o mesmo, mas também na mobilidade dos portadores de carga em sua estrutura de bandas.¹⁹

1.1.2. Propriedades elásticas

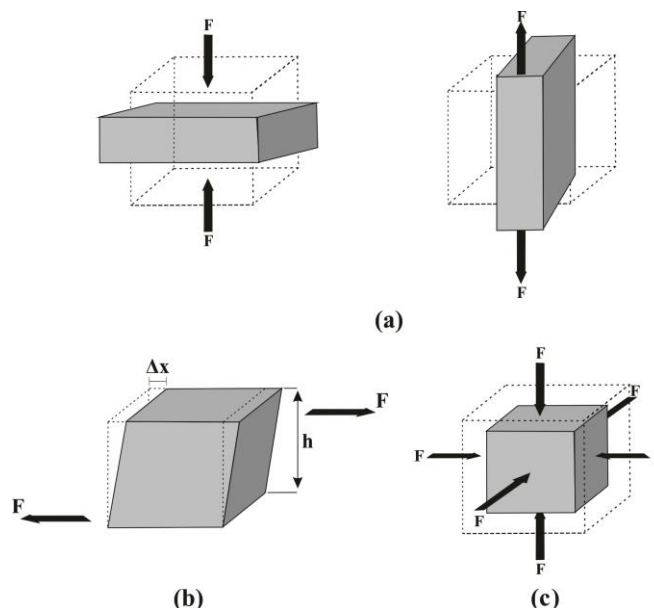
A estrutura cristalina de um material apresenta alto ordenamento, em geral, permitindo sua caracterização por diversas técnicas de caracterização cristalográfica. Mesmo

que isso seja possível, um material de estado sólido pode ter sua estrutura cristalina alterada conforme evidenciado por distorções uniformes resultantes de forças mecânicas ou pressão; o modo como um material responde a tais perturbações é descrito pelas suas propriedades elásticas.

A pressão externa exercida sobre um material é proporcional à força que age sobre uma superfície ou área da estrutura cristalina; tal relação é conhecida como *Elastic Modulus*. Assim, o grau de deformação apresentado pela estrutura é diretamente proporcional à magnitude da pressão exercida e, de modo geral, as propriedades elásticas de um material dependem do tipo de ligação entre os átomos constituintes, estrutura cristalina, composição do material e da natureza da deformação sobre este.

As propriedades elásticas de um sólido são investigadas de acordo com a natureza da deformação exercida sobre este. O primeiro tipo de deformação conhecido determina a resistência de um sólido a pressões lineares e que resulte em alterações no comprimento do material; esse tipo de deformação recebe o nome de *Young Modulus* (Figura 1.4a). Outro tipo de deformação, chamado de *Shear Modulus* (Figura 1.4b), consiste na aplicação de pressão paralela a uma das superfícies da estrutura cristalina; enquanto que, a superfície oposta se mantém fixa e os planos ficam deslocados no espaço por um ângulo Φ . Por fim, o outro tipo de deformação refere-se à alteração do volume da estrutura cristalina por meio de uma pressão isostática (aplicada igualmente sobre todas as direções do sólido) e recebe o nome de *bulk modulus* (Figura 1.4c). Em particular, o valor de *bulk modulus* pode ser positivo ou negativo de acordo com a alteração do volume do sólido.¹⁸

Figura 1.4. Propriedades elásticas de sólidos cristalinos avaliadas através do *Young Modulus* (a), *Shear Modulus* (b) e *Bulk Modulus* (c).



Fonte: O AUTOR.

No presente trabalho, as propriedades elásticas dos materiais investigados são determinadas a partir de simulações computacionais baseadas na teoria proposta por Birch-Murnaghan para investigação do *bulk modulus* de um material. Por meio dessa abordagem, faz-se possível determinar a estabilidade estrutural dos sistemas propostos principalmente sob condições de pressões elevadas.²⁰⁻²²

1.1.3. Propriedades Ferroelétricas

A ferroeletricidade em sólidos foi reportada inicialmente pelo físico Joseph Valasek no ano de 1921 com base em seus resultados para o tartarato tetra hidratado de sódio e potássio (Sal de Rochelle). Essa propriedade é observada em cristais que apresentam polarização espontânea resultante de ligações químicas polarizadas entre seus átomos constituintes, visto que esse comportamento origina dipolos de carga ao longo do material. Ademais, um cristal ferroelétrico apresenta também a possibilidade de reverter a direção dos dipolos por meio de aplicação de campo elétrico.

Embora diversos materiais apresentem propriedades ferroelétricas, os materiais pertencentes ao grupo da perovskita (ABO_3) destacam-se principalmente pela ferroeletricidade elevada intrínseca de sua estrutura. Nesses materiais, a ferroeletricidade tem origem em centros assimétricos comuns nessa classe de materiais: cátions B levemente deslocados do centro do octaedro ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$) e rotações dos octaedros $[AO_6]$ e $[BO_6]$. No caso de materiais de estrutura cristalina $R3c$ avaliados no presente trabalho, as propriedades ferroelétricas elevadas tem sua origem nas rotações dos octaedros $[AO_6]$ e $[BO_6]$; distorção característica evidenciada pelo deslocamento dos cátions dentro dos octadros e efeito Jahn-Teller (EJT) acentuado.²³⁻²⁴ Sobretudo, conforme evidenciado por Benedek e coautores²⁴ e por Fujita e coautores²⁵, os cátions A apresentam maior influência sobre a ferroeletricidade do sistema uma vez que o deslocamento dos cátions A, em relação à posição central dos octaedros, é mais pronunciada do que observado para os octaedros $[BO_6]$. Além disso, destaca-se também a importância do fator de tolerância t (Equação 1.1) sobre as propriedades ferroelétricas, uma vez que valores maiores do que 1 indicam uma supressão da rotação dos octaedros e, conseqüente, redução da ferroeletricidade. Enquanto isso, sistemas com t próximo ou menor do que 1 denotam o efeito contrário.²⁵

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} (R_B + R_O)} \quad (1.1)$$

As propriedades ferroelétricas mostram-se estritamente dependentes da temperatura, de modo que a polarização espontânea é observada apenas dentro de uma faixa de temperatura. A temperatura na qual um material tem sua propriedade ferroelétrica extinguida é chamada de temperatura de Curie (T_C). Quando um material deixa de apresentar características ferroelétricas, o mesmo assume uma fase não polarizada chamada de paraelétrica.^{12;15}

No presente trabalho, as propriedades ferroelétricas são avaliadas por meio da análise da polarizabilidade do material (α), permissividade relativa (ϵ) e através da metodologia de Berry (melhor descrita na seção Metodologia Computacional), sendo esta responsável por uma medida altamente eficiente e coerente com medidas experimentais. A polarizabilidade de um material determina o quanto este é polarizável e é avaliada de acordo com a direção. Por sua vez, a permissividade relativa mede a resposta de um material ao campo elétrico externo e também se mostra dependente da direção. Sendo assim, um material com boas propriedades ferroelétricas deve apresentar valores elevados para polarizabilidade e permissividade relativa em uma mesma direção. Entre os inúmeros materiais com excelentes propriedades ferroelétricas existentes, destacam-se o BaTiO_3 , PZT ($\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_3$), BiFeO_3 , PbTiO_3 , entre outros.²⁶⁻²⁸

1.1.4. Magnetismo em Estado Sólido

Atualmente, as propriedades magnéticas em sólidos tem recebido grande interesse por parte de pesquisadores ao redor do mundo devido a sua aplicabilidade em dispositivos pertencentes à próxima geração tecnológica, como por exemplo, a spintrônica. Mesmo que o interesse nesse tipo de propriedade tenha sido potencializado nas últimas décadas, o magnetismo teve suas primeiras observações há milhares de anos. Mattis (2006) afirma que os primeiros filósofos gregos evidenciaram o magnetismo em minerais Fe_3O_4 (magnetita) na região de Magnésia na Grécia; o nome dessa região, em grego antigo, significa “lugar das pedras mágicas” e faz alusão ao fato de que, nesse local, os minerais se atraíam. Tal informação baseia-se em escritos cuja autoria foi atribuída a Aristóteles, Platão e Homero e que denotam que os gregos possuíam um conhecimento sobre esses minerais.

Contudo, a descoberta do magnetismo não é uma informação incontestável porque existem relatos sobre o magnetismo no mesmo material em manuscritos chineses datados de 4000 a.C e informações sobre como os chineses exploraram um meteorito ferroso no período de 3000 – 2500 a.C.; além disso, em meados de 900 a.C. nessa mesma localidade a bússola

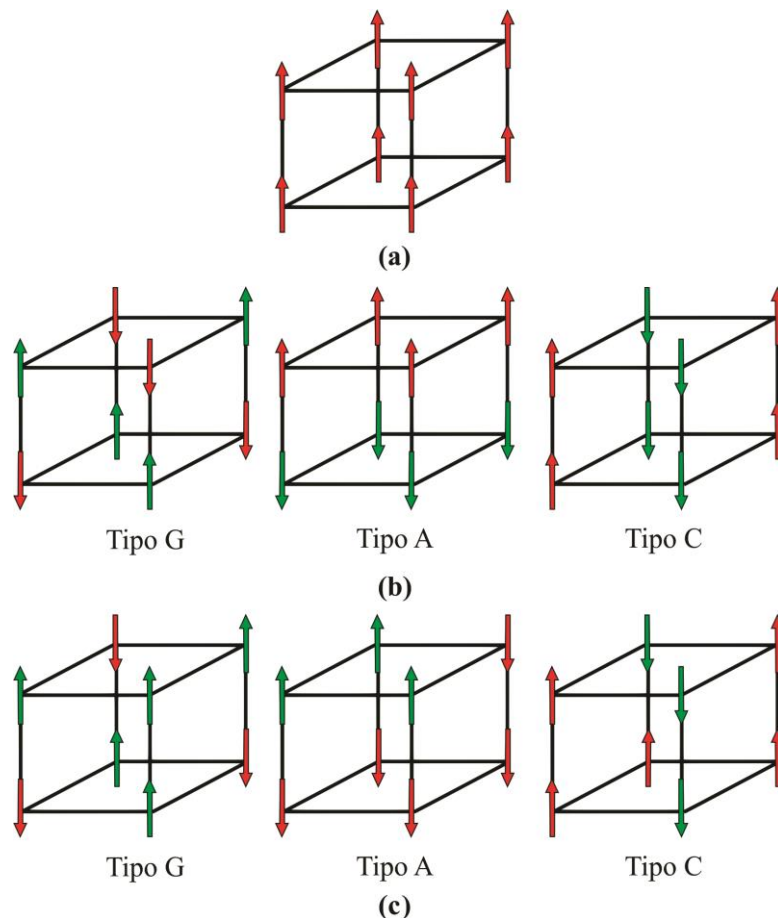
magnética fora desenvolvida. Ainda como foco de estudo de naturalistas ao redor do mundo, o magnetismo foi amplamente estudado pelo médico e físico William Gilbert, sendo este considerado o “pai do magnetismo”. Publicado em 1600, seu trabalho contém suas experiências com seu modelo de Terra e, por meio de seus resultados, concluiu que a Terra era magnética e, por esse motivo, as bússolas apontam para uma única direção. Além disso, também estudou eletricidade estática e foi o primeiro a usar os termos força elétrica, atração elétrica e polo magnético. Falecendo pouco tempo depois da publicação de seu livro, seus estudos foram prosseguidos por Descartes.²⁹

Com o passar dos anos, a teoria do magnetismo avançou de modo que a Teoria Clássica tornou-se incapaz de descrever as propriedades magnéticas do sistema e deu lugar a interpretações no âmbito da Teoria Quântica. Entretanto, mesmo que o magnetismo seja um dos mais antigos e fundamentais tópicos de estudo, ainda hoje representa um desafio científico não completamente esclarecido. Desse modo, inúmeras teorias são propostas para explicar o comportamento magnético em materiais no estado sólido. A Teoria Clássica justifica o magnetismo em materiais a partir da existência de pequenos magnetos no interior de sua estrutura e propõe que todas as substâncias possuem pequenos magnetos que se alinham em determinadas direções de acordo com a vizinha química. Outra teoria bem estabelecida na literatura baseia-se na existência de domínios magnéticos (regiões de magnetização uniforme) separados entre si por fronteiras bem definidas. Essa teoria foi responsável pela observação da Temperatura de Curie (T_C) acima da qual o material se torna paramagnético, uma vez o ordenamento magnético desaparece sendo observados elétrons desemparelhados não orientados.³⁰⁻³¹

A teoria moderna do magnetismo consiste na análise da entidade quântica do spin (momento angular do elétron). A distribuição dos elétrons no orbital de um átomo segue dois princípios básicos: a regra de Hund e o Princípio de Exclusão de Pauli. O primeiro determina que um mesmo orbital pode ser ocupado por, no máximo, dois elétrons; enquanto que, o segundo prevê que elétrons de mesmo spin se repelem espacialmente. Sendo assim, dois elétrons de mesmo spin não podem ocupar o mesmo nível eletrônico, favorecendo o emparelhamento dos elétrons no orbital. Dessa forma, o magnetismo em um material ou molécula é oriundo de elétrons desemparelhados nos orbitais moleculares bem como sua interação com os demais elétrons do sistema.³² Em particular, o magnetismo em sólidos é determinado de acordo com o magnetismo preferencial da célula unitária do material e, de acordo com a estrutura cristalina, esta pode ser então observada preferencialmente em uma direção espacial, efeito conhecido como anisotropia magneto-cristalina.^{19;29}

Nos materiais magnéticos convencionais, o magnetismo surge de elétrons desemparelhados nos orbitais d e f de metais de transição e, de acordo com o ordenamento dos elétrons em um sistema, este pode ser classificado como ferromagnético (FM), ferrimagnético (FeM) ou antiferromagnético (AFM). O ferromagnetismo em materiais de estado sólido é originado por elétrons desemparelhados e orientados em uma direção de spin preferencial. Como apresentado na Figura 1.5a, todos os momentos magnéticos em um sólido apontam em uma mesma direção em materiais com ordenamento FM. Os metais de transição que apresentam um ordenamento FM são Mn, Fe, Co e Ni; sendo que os dois últimos podem apresentar um ordenamento AFM dependendo da estrutura cristalina do material.³² No caso dos materiais AFM (Figura 1.5b), observa-se que os elétrons desemparelhados de um sistema são igualmente orientados em duas direções de spin opostas; nessas condições, a magnitude magnética em ambas as direções é elevada, mas, o momento magnético total é nulo. O antiferromagnetismo em materiais pode ser observado em três formas diferentes, dependendo da forma como os sítios vizinhos são orientados. O primeiro tipo de ordenamento AFM é chamado de tipo G e engloba os materiais onde o vizinho magnético mais próximo é orientado sempre na direção oposta; enquanto que, os sistemas do tipo A e C consistem em planos cristalinos orientados cada um em uma direção de spin diferente; os tipos de ordenamento possíveis para um material AFM são ilustrados nas Figuras 1.5b. Esse tipo de ordenamento magnético é o mais comum na natureza e representa uma classe de materiais com grande aplicabilidade tecnológica, sendo observado tanto para metais (Mn_2Au , Fe_xMn_y) quanto para semicondutores ou isolantes (NiO , Cr_2O_3 , CoO , BiFeO_3 , MnF_2 , etc).³³

Figura 1.5. Orientação de sítios magnéticos em sólidos cristalinos com ordenamento magnético ferromagnético (a), antiferromagnético (b) e ferrimagnético (c). Os spins alfa e beta são representados em vermelho e verde, respectivamente.



Fonte: O AUTOR.

Entretanto, os spins de um mesmo sistema podem ser desigualmente distribuídos em ambos os canais de spin; esse comportamento é conhecido como ferrimagnetismo (Figura 1.5c). Esse comportamento foi observado pela primeira vez em magnetitas (antes consideradas ferromagnéticas) e tem origem na diferença de ordenamento magnético entre as sub-redes A e B no material; cada sub-rede é composta por átomos de Fe em sítios octaédricos e são antiparalelamente orientadas entre si, de modo que um momento magnético resultante da sub-rede B seja observado.³⁰ Assim como para o antiferromagnetismo, o ferrimagnetismo pode ser também observado nos tipos G, A e C (Figura 1.5c). Sobretudo, o estado magnético de um sistema é dependente da temperatura, de modo que sistemas antiferromagnéticos tornam-se paramagnéticos em temperaturas acima da Temperatura Crítica de Néel (T_N), enquanto que materiais FM tem seu magnetismo preservado para temperaturas abaixo de T_C .

Outra característica de materiais magnéticos reside nas interações entre os elétrons desemparelhados. Essas interações são usualmente avaliadas por meio do Hamiltoniano de Heisenberg; contudo, em um contexto teórico-computacional, tal relação não pode ser usada

desde que o determinante de Slater não é um autovalor do Hamiltoniano de Heisenberg. Surge então o modelo de Ising (Equação 1.2 e Equação 1.3), o modelo mais simples e um dos mais eficientes para análise de constantes de acoplamento magnético em sólidos cristalinos.²⁹ Esse modelo permite relacionar a constante de acoplamento magnético (J) com a diferença de energia de um sistema magnético desde que os elétrons desemparelhados sejam bem definidos.^{17;29;34-35} Em tal equação, N representa o número de cátions magnéticos na célula unitária; Z refere-se ao número de vizinhos magnéticos e S_x representa a carga de spin para cada átomo magnético na célula unitária.

$$\Delta E_T = E_{T_{AFM}} - E_{T_{FM}} \quad (1.2)$$

$$\Delta E_T = -N \cdot Z \cdot S_1 \cdot S_2 \cdot J \quad (1.3)$$

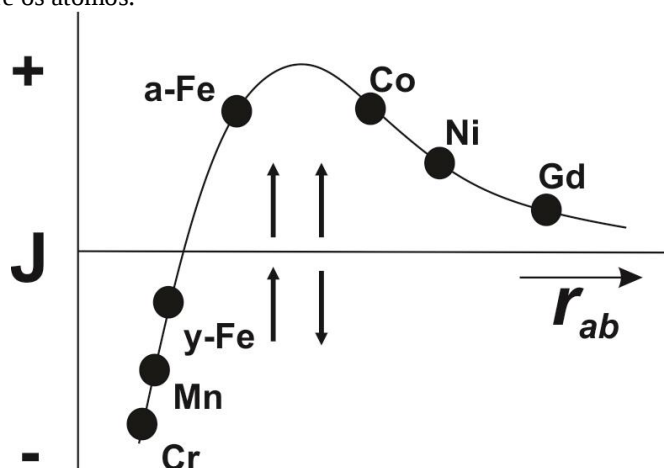
Portanto, no presente trabalho as interações magnéticas são mensuradas pelo Modelo de Ising e avaliadas de acordo com a ocupação dos sítios estruturais e sua respectiva orientação magnética. Em um sólido, as interações magnéticas podem ocorrer de formas distintas e são responsáveis pelo ordenamento magnético a longo alcance. Dentre estas, destacam-se as interações diretas, indiretas, acoplamento indireto duplo, acoplamento RKKY e interação de super-troca. Além disso, o magnetismo em um sólido cristalino pode ser influenciado diretamente pelo nível de simetria de sua estrutura, conforme previsto pela regra de interação de Dzyaloshinskii-Moriya (DM)³⁶⁻³⁹.

1.1.4.1 – Interação de troca direta

A interação de troca direta, também conhecida como acoplamento direto entre cátions magnéticos, é evidenciada por um recobrimento direto entre os orbitais de sítios magnéticos adjacentes e sua magnitude varia de acordo com a distância entre as espécies magnéticas. Em curtas distâncias os elétrons tendem a permanecer entre os átomos originando um acoplamento antiparalelo conforme predito pelo Princípio de Exclusão de Pauli. Por outro lado, o recobrimento entre os orbitais é reduzido em relação ao aumento da distância entre os átomos e, por essa razão, tem-se a diminuição da energia potencial para essa interação.

O comportamento dessa interação em função da distância entre os átomos foi investigado por Bethe e Slater que, com base em seus resultados, ilustraram a variação do acoplamento direto em sua curva. (Figura 1.6a).^{30;32}

Figura 1.6. Curva Bethe-Slater para a interação de troca direta evidenciando o acoplamento magnético em função da distância entre os átomos.



Fonte: O AUTOR.

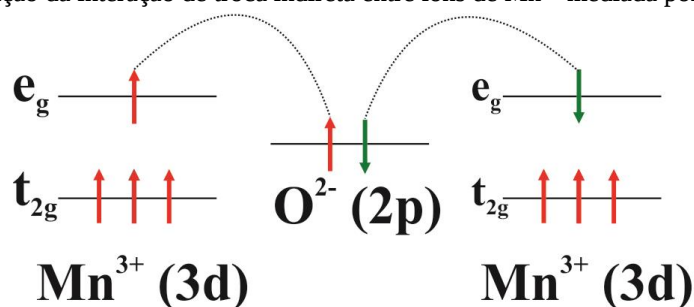
1.1.4.2 – Interação de troca indireta

Outro tipo de interação comum em materiais magnéticos ocorre de modo indireto entre os átomos e é observado para diferentes materiais, tais como o MnO. A interação de troca indireta, ou acoplamento indireto, ocorre quando elétrons desemparelhados de um átomo magnético estão separados dos elétrons desemparelhados de outro átomo magnético por um átomo ou ligante não magnético (Figura 1.7). A magnitude dessa interação mostra-se dependente da quantidade de energia transferida entre os níveis e da repulsão Coloumbiana entre os átomos.^{30;32}

Além disso, para que o acoplamento indireto seja observado em materiais magnéticos faz-se necessário que os cátions magnéticos envolvidos apresentem o mesmo estado de oxidação ou que a diferença de carga entre estes seja igual a dois. Em particular, para sistemas magnéticos onde a interação ocorre entre dois cátions com diferença de estados de oxidação igual a dois, o acoplamento do orbital do átomo magnético com dois orbitais de energia diferente resulta em uma interação de troca indireta de caráter FeM. Caso ambos os átomos magnéticos possuam o mesmo estado de oxidação, observa-se uma interação indireta antiferromagnética.

De modo geral, a interação de troca indireta mostra-se mais comum em materiais magnéticos e mais intensas do que as interações de troca direta.³⁵

Figura 1.7. Representação da interação de troca indireta entre íons de Mn^{3+} mediada por átomos de O.



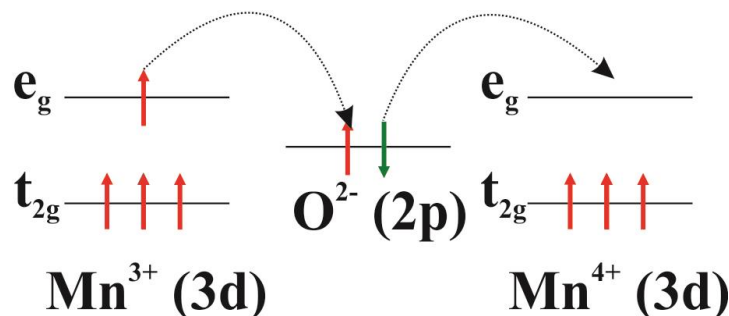
Fonte: O AUTOR.

1.1.4.3 – Interação de troca indireta-dupla

O acoplamento indireto-duplo, também conhecido como interação indireta-dupla, consiste em uma interação bastante similar a interação indireta, sendo a principal diferença oriunda da movimentação dos elétrons entre os orbitais.

Esse tipo de interação ocorre quando a diferença do estado de oxidação dos átomos magnéticos não é igual a dois e, nesse caso, os elétrons desemparelhados no átomo A podem se deslocar ao átomo B que possui níveis não preenchidos com a mesma orientação de spin (Figura 1.8).^{30;32}

Figura 1.8. Representação da interação de troca indireta-dupla entre íons Mn^{3+} e Mn^{4+} mediada por átomos de O.



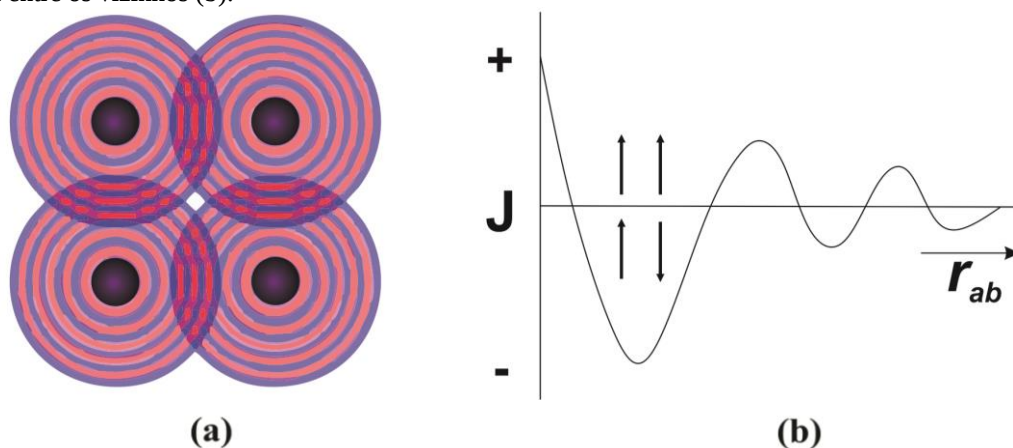
Fonte: O AUTOR.

1.1.4.4 – Acoplamento RKKY

O acoplamento RKKY consiste em uma interação de longo alcance em materiais magnéticos e tem seu nome derivado do nome dos pesquisadores Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida (RKKY), responsáveis pela sua determinação. Esse tipo de acoplamento é característico de metais onde o recobrimento entre os orbitais é pequeno ou nulo; nesses casos, um momento local pode induzir uma polarização de spins nos elétrons de condução da vizinhança, resultando em uma influência magnética sobre um segundo íon polarizado.⁴⁰⁻⁴¹

Assim como a interação direta, a orientação dos vizinhos é dependente da distância entre esses, conforme apresentado na Figura 1.9. O acoplamento RKKY foi proposto visando explicar o acoplamento magnético em sistemas semicondutores magnéticos diluídos nos quais os íons magnéticos estão distantes demais entre si para interagir de modo direto ou indireto e, por meio desse modelo, podem ser determinadas interações a distâncias relativamente longas.
30;35

Figura 1.9. Representação do Acoplamento RKKY em sólidos cristalinos (a) e sua variação em função da distância entre os vizinhos (b).



Fonte: O AUTOR.

Outra característica importante dessa classe de acoplamentos magnéticos encontra-se na sua capacidade de explicar efeitos tecnológicos de extrema importância, tais como a Magnetorresistência Gigante e Tunelamento de Spin.^{30;35;42-44}

1.1.4.5 – Regras de GKA

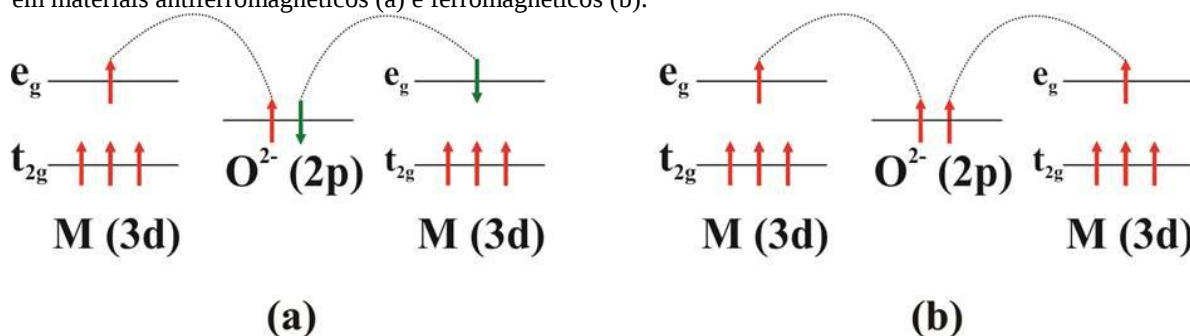
A regra de Goodenough-Konamori-Anderson (GKA) descreve a interação spin-spin inter-atômica entre dois átomos considerando a existência de uma transferência virtual de elétrons entre os átomos ou entre dois átomos e um ânion compartilhado entre eles. Nesse tipo de interação, os orbitais ortogonais não se sobrepõem de modo que não haja transferência eletrônica e a interação de troca entre os spins em orbitais ortogonais assume caráter ferromagnético em decorrência da redução da repulsão entre as partículas. Essa interação é frequentemente chamada de super-troca (Figure 1.10), uma vez que estende o modelo de interações de troca, usualmente aplicada a sistemas com distâncias curtas, para longas distâncias.³⁵

As interações de super-troca são um efeito de extrema importância em sólidos iônicos onde os orbitais 3d dos metais de transição interagem com orbitais 2p oriundos dos átomos de O, uma vez que descreve a partir de argumentos simplistas de ligação de valência

capazes de justificar o antiferromagnetismo observado nos materiais.⁴⁰ Portanto, esse conjunto de regras desenvolvido por Goodenough e parceiros é fundamental por causa da introdução do caráter de ligação na avaliação das interações magnéticas. Embora a resultante de spin de um orbital do átomo magnético não possa ser alterada pela adição de um componente covalente, este pode estender a função de onda do cátion sobre os ânions de modo a fornecer uma sobreposição dos orbitais que possibilite a transferência eletrônica.

Sendo assim, o caráter da interação de super-troca pode ser classificado como FM ou AFM de acordo com as propriedades químicas do sistema. No primeiro caso, uma interação AFM ocorre quando a transferência virtual de elétrons está situada entre orbitais semipreenchidos; em contrapartida, uma interação FM é observada quando a transferência virtual de elétrons ocorre de um orbital preenchido para um orbital vazio ou semipreenchido.

Figura 1.10. Representação das interações de super-troca entre íons magnéticos M mediados por átomos de O em materiais antiferromagnéticos (a) e ferromagnéticos (b).



Fonte: O AUTOR.

1.1.4.6 – Regra de Dzyaloshinskii-Moriya (DM)

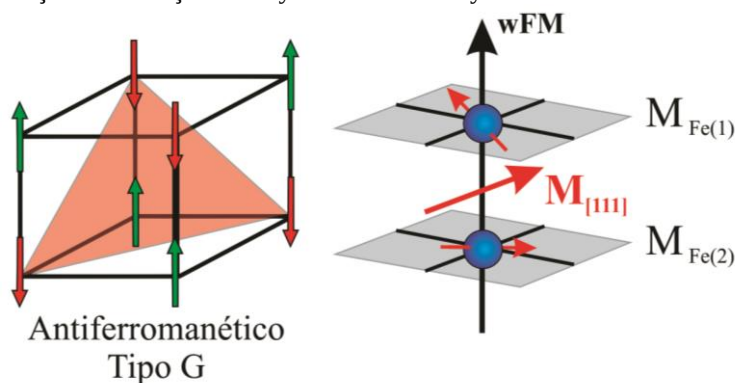
Em um sólido magnético, as interações magnéticas não dependem apenas de fatores como distância ou propriedades químicas, mas também do nível de simetria da estrutura cristalina. De acordo com a regra de Dzyaloshinskii-Moriya³⁶⁻³⁹, uma interação de longa distância entre átomos magnéticos ocupando sítios distorcidos é responsável pelo surgimento de uma resultante magnética pequena em um material AFM. Esse comportamento é conhecido como ferromagnetismo fraco (wFM – do inglês *weak-Ferromagnetism*) e é responsável pelas respostas magnéticas de materiais cujo sistema magnético fundamental apresenta ordenamento AFM.

A origem microscópica da interação DM (Figura 1.11) consiste na correção relativista às interações de troca levando-se em conta a existência do acoplamento spin-órbita e esse tipo de interação desempenha um papel crucial não apenas no estudo de multiferróicos, mas também, em muitos subcampos do magnetismo.⁴⁵ É possível elucidar o surgimento dessa

interação em materiais tomando como exemplo uma estrutura perovskita cúbica ideal onde as ligações B – O – B são perfeitamente retas com um ângulo de ligação de 180° e cada uma destas tem simetria de rotação em relação a um eixo B – B. Todavia, a incompatibilidade de tamanho entre os cátions A e B resulta na rotação e inclinação dos octaedros de O (caracterizada pela notação de Glazer⁴⁶) e, conseqüentemente, os átomos de O localizados entre dois cátions B vizinhos podem ser deslocados de sua posição esperada, resultando em ligações B – O – B distorcidas. Por fim, essa ligação distorcida induzirá a interação de DM como uma correção relativista a interação de super-troca entre íons B magnéticos; portanto, a distorção da estrutura cristalina observada em materiais AFM origina o comportamento wFM devido ao fato de que, mesmo que os sítios magnéticos estejam igualmente ordenados nas direções de spin alfa e beta, a distorção cristalina faz com que uma resultante magnética seja observada na direção em que os octaedros magnéticos são orientados.^{38-39;45;47}

Entretanto, o número de estruturas cristalinas onde esse efeito pode ser observado é bastante reduzido, sendo frequentemente reportado para sistemas com estruturas cristalinas R3, R3c, R3-c, C2/c, espinélios e outras estruturas com octaedros assimétricos.⁴⁷

Figura 1.11. Representação da interação de Dzyaloshinskii-Moriya em sólidos cristalinos com estrutura R3c.



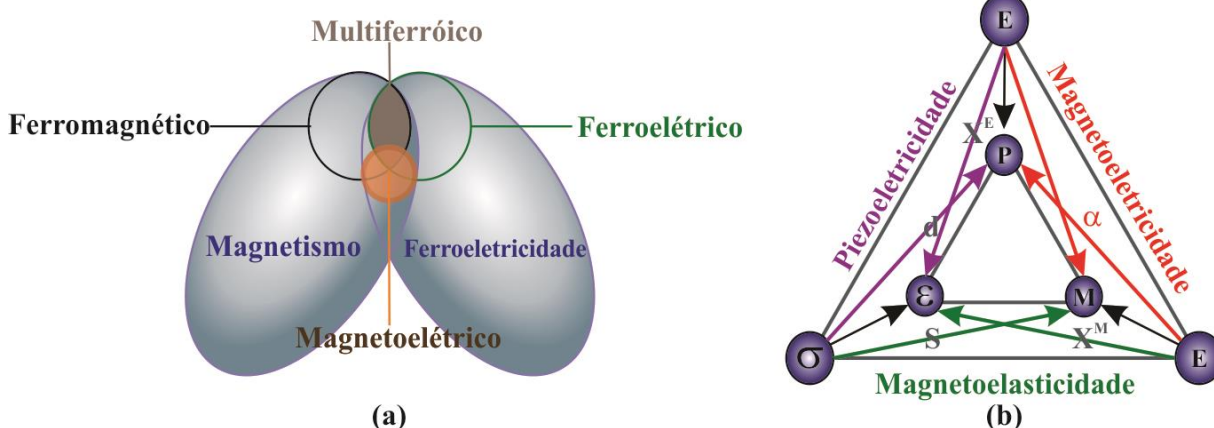
Fonte: O AUTOR.

1.2. MATERIAIS MULTIFERRÓICOS

O desenvolvimento de materiais para aplicação tecnológica tem sido foco de inúmeros trabalhos científicos e dentre a gama extremamente variada de materiais investigados encontram-se os materiais multiferróicos, considerados a próxima geração de materiais para desenvolvimento de dispositivos inteligentes. O multiferroísmo consiste na existência simultânea de ordenamento magnético e propriedades ferroelétricas ou ferroelásticas em uma mesma fase cristalina do material (Figura 1.12). O tipo mais comum de material multiferróico apresenta um acoplamento magnetoelétrico, sendo que este ocorre entre as propriedades ferroelétricas e magnéticas. Nesses materiais, a polarização elétrica pode ser

induzida através de um campo magnético e, analogamente, por meio de um campo elétrico. Consequentemente, é fundamental para um material multiferróico que o acoplamento entre as propriedades seja observado. Sendo o acoplamento entre as propriedades fundamental nesse tipo de material é importante salientar que um material pode apresentar tanto magnetismo quanto ferroeletricidade de forma isolada, ou seja, não acopladas.^{3;8;47-52}

Figura 1.12. Acoplamento entre as propriedades em materiais do estado sólido. (a) Representação dos requerimentos necessários para que um material apresente o multiferróismo. (b) Representação esquemática dos diferentes tipos de acoplamento em materiais.



Fonte: O AUTOR.

Os primeiros trabalhos reportados sobre o comportamento multiferróico são datados há não muito mais do que meio século quando fora observado o acoplamento entre as propriedades em $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ e outros compostos baseados em boro. No final dos anos 1950, pesquisadores russos iniciaram estudos de modificação de estruturas perovskita visando o multiferróismo a partir da modificação do cátion B com metais de transição, propondo materiais como $(1-x)\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3 - x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$, $\text{Pb}_2(\text{CoW})\text{O}_6$ e $\text{Pb}_2(\text{FeTa})\text{O}_6$, por exemplo. Mesmo que vários materiais tenham sido propostos, o acoplamento entre as propriedades era fraco e o interesse na investigação desse tipo de material permaneceu estável até o início do século XXI. Todavia, a descoberta do controle das propriedades ferroelétricas através de campo magnético nos materiais TbMnO_3 e TbMn_2O_5 em 2003 despertou novamente o interesse no comportamento multiferróico. Desde então, o campo dos materiais multiferróicos cresceu rapidamente e novos materiais multiferróicos foram reportados.^{3;52}

O interesse nos materiais multiferróicos cresceu também como consequência da observação de um valor elevado para a ferroeletricidade de filmes antiferromagnéticos de BiFeO_3 (BFO). Tal material é sem dúvida o membro mais famoso entre os materiais multiferróicos, sendo caracterizado pelo fato de apresentar um ordenamento magnético e polar que coexistem sob condições ambientes e pela possibilidade de ser facilmente obtido através do crescimento epitaxial de um filme sob substrato de SrTiO_3 .⁵³⁻⁵⁴ Além do BFO,

outros materiais multiferróicos investigados até o momento são: YMnO_3 , BiMnO_3 , PbNiO_3 , FeTiO_3 ; NiTiO_3 , PbVO_3 , TbMnO_3 , TbMn_2O_5 , $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$, LuFe_2O_4 , BaNiF_4 , etc.^{11;55-61}

De acordo com a sua constituição, os materiais multiferróicos podem ser divididos em duas classes diferentes. A primeira classe é chamada de *single phase* e abrange os materiais que apresentam a combinação de pelo menos duas propriedades ferróicas (ferroeleticidade, magnetismo ou ferroelasticidade). Por sua vez, a segunda classe refere-se a compósitos multiferróicos formados por diferentes fases, sendo uma fase ferroelétrica e outra magnética. Além da diferença oriunda de sua constituição, a diferença entre ambas as classes reside no fato de que o acoplamento entre a ferroeleticidade e o magnetismo ocorre de modo direto para os materiais *single phase* e de modo indireto para os compósitos multiferróicos, obtidos por meio de pressão/tensão.^{60;62-69}

No presente trabalho, são propostos e investigados materiais multiferróicos classificados como *single phase* e que apresentam um acoplamento direto entre as propriedades do sistema. Pode-se ainda classificar esse tipo de multiferróico em quatro grupos distintos entre si pela origem da ferroeleticidade no sistema, sendo esta originada por:^{9;50}

- i) **Distorções Estruturais:** nesses materiais a ferroeleticidade é originada pela distorção geométrica dos octaedros formados por átomos de O ao redor dos cátions não magnéticos (AO_6 ou BO_6). O principal representante desse grupo é o BFO.
- ii) **Ordenamento de carga:** nesses materiais, certos arranjos assimétricos de íons na estrutura cristalina induzem o comportamento ferroelétrico, conforme observado para o LuFe_2O_4 , por exemplo.
- iii) **Interações magnéticas a longa distância:** em materiais multiferróicos com ordenamento magnético (DyMnO_3 , TbMnO_3 e TbMn_2O_5) a ferroeleticidade deve-se ao magnetismo a longo alcance, uma vez que o arranjo espacial dos dipolos magnéticos provoca uma desordem na estrutura cristalina. Esse tipo de comportamento é usualmente observado em arranjos espirais.
- iv) **Frustrações geométricas:** os materiais multiferróicos pertencentes a esse grupo apresentam elevado grau de frustração geométrica em sua estrutura, mas níveis baixíssimos de desordem estrutural. Os principais representantes desse grupo são manganatos formados com elementos denominados terra rara (YMnO_3 , DyMnO_3 e TbMnO_3).

Por definição, para que um material apresente o multiferroísmo, é preciso que o acoplamento entre as propriedades de origem ferróicas ocorra e, por isso, suas propriedades

físicas, estruturais e eletrônicas precisam ser as mesmas observadas tanto em materiais ferromagnéticos quanto em materiais ferroelétricos. Contudo, a principal dificuldade para aplicação de materiais multiferróicos no desenvolvimento de dispositivos tecnológicos é a escassez de materiais multiferróicos estáveis. Frente a isso, Hill (2000) avaliou diversos fatores que poderiam influenciar a escolha de cientistas por materiais com potencial multiferróico; dentre esses, observou-se que os principais responsáveis pela escassez de materiais onde o ferromagnetismo e ferroeletricidade existam simultaneamente em uma mesma fase cristalina são sua estrutura cristalina (simetria), propriedades eletrônicas e propriedades químicas do sistema.

O primeiro fator a ser considerado é a simetria do material, uma vez que são conhecidos 230 grupos espaciais diferentes para materiais cristalinos e apenas treze podem apresentar, em uma mesma fase cristalina, o multiferroísmo. Tal limitação é consequência do fato de que apenas trinta e um grupos espaciais podem apresentar propriedade de ferroeletricidade, enquanto que outros trinta e um grupos espaciais apresentam polarização espontânea. Embora isto represente uma redução considerável do número total de estruturas cristalinas possíveis para materiais multiferróicos, muitos candidatos que não sejam de fato ferromagnéticos ou magnéticos possuem uma das simetrias permitidas. Portanto, é improvável que as considerações de simetria sejam responsáveis pela escassez de materiais multiferróicos conhecidos atualmente.^{52;64;70-72}

Outro fator importante a ser avaliado para que o multiferroísmo seja observado em um material são suas propriedades eletrônicas. Por definição, um material ferroelétrico deve ser um semicondutor ou isolante, caso contrário, um campo elétrico aplicado conduziria carga ao invés de polarizar eletricamente o sistema. Portanto, pode-se supor que a falta da ocorrência simultânea de ordenação magnética e ferroelétrica é simplesmente o resultado de uma escassez de isolantes e semicondutores com resposta magnética, seja esta resultante de um comportamento FM ou wFM.

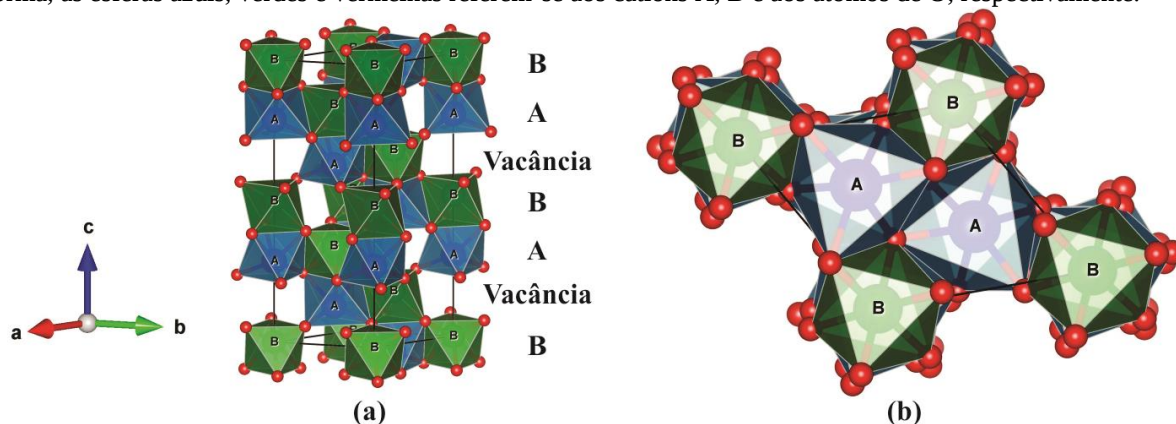
Entretanto, mesmo que seus estudos apresentem tais informações a respeito do multiferroísmo em sólidos cristalinos, o comportamento geral do multiferroísmo em materiais cristalinos ainda não foi finamente definido. De tal modo, o presente trabalho tem como objetivo determinar a relação entre composição dos materiais, ocupação dos sítios estruturais, estados de oxidação dos cátions magnéticos e número de cátions magnéticos na célula unitária com o multiferroísmo dos materiais na estrutura cristalina R3c, bem como apresentar uma análise molecular da origem do comportamento multiferróico em materiais do estado sólido.

1.2.1. Estrutura Corundum Ordenado (R3c)

O grupo restrito de materiais que apresentam multiferroísmo engloba diversas estruturas cristalinas e, entre elas, destaca-se a estrutura corundum ordenada (R3c, Figura 1.13). Tal estrutura também é conhecida como estrutura LiNbO_3 (LNO), sendo este o primeiro material estável obtido nesta estrutura. Os primeiros estudos relatados para esse material são datados de 1949⁷³ e apresentavam resultados como oriundos de uma estrutura cristalina do tipo ilmenita. Contudo, em 1952, Bailey⁷⁴⁻⁷⁵ obteve resultados que comprovaram que, em condições ambientes, a estrutura cristalina observada apresentaria grupo espacial R3c e não R3 como esperado para materiais ilmenita.

A estrutura cristalina R3c apresenta parâmetros de rede $a=b \neq c$ e ângulos $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$; em tal estrutura os cátions A e B são rodeados por seis átomos de O formando octaedros distorcidos. A estrutura R3c apresenta ainda propriedades ferroelétricas originadas do grau de distorção dos sítios da estrutura cristalina na célula unitária e, principalmente, pela estabilidade da fase ferroelétrica em temperatura ambiente. Outro fator responsável pelo surgimento das propriedades ferroelétricas para esse material é característico das estruturas cristalinas R3c e consiste na alternância entre os cátions A e B ao longo do eixo c (correspondente a direção 001) nas camadas de O altamente compactas e na presença de vacâncias de ordenamento intrínsecas da estrutura.^{23;75-79}

Figura 1.13. Estrutura cristalina *Corundum* ordenada (R3c, LiNbO_3) indicando a alternância entre os cátions A e B ao longo do eixo c (a) e os octaedros $[\text{AO}_6]$ e $[\text{BO}_6]$ observados nessa estrutura (b). Os octaedros azuis representam os octaedros $[\text{AO}_6]$, enquanto que, os octaedros verdes referem-se aos octaedros $[\text{BO}_6]$. Da mesma forma, as esferas azuis, verdes e vermelhas referem-se aos cátions A, B e aos átomos de O, respectivamente.



Fonte: O AUTOR

Nessa estrutura cristalina, os cátions A e B ocupam sítios octaédricos rodeados por seis átomos de O e, conforme previamente descrito, cada um desses octaedros ou clusters são distorcidos e apresentam dois comprimentos de ligação característicos. Ademais, cada camada

é igualmente composta por clusters $[AO_6]$ e $[BO_6]$, diferente do observado para estruturas ilmenita (R3).

De modo geral, os materiais observados nessa estrutura cristalina apresentam estabilidade elevada sob condições ambientes, pressões elevadas e mostram-se suscetíveis a modificações químicas como dopagem, por exemplo. Devido a essas propriedades, aliadas a possibilidade de apresentar o multiferroísmo, a estrutura R3c tem recebido grande interesse de pesquisadores. Nesse trabalho, a estrutura R3c foi selecionada em razão de ser a estrutura mais comum em materiais multiferróicos *single-phase* conhecida na atualidade.

1.3. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT)

Historicamente, o estudo de novos materiais mostrou-se uma tarefa extremamente difícil e que demandava muito tempo; nesse âmbito, os métodos teórico-computacionais desempenhavam o papel tradicional de investigar apenas materiais existentes. Sendo o desenvolvimento de novos materiais de extrema importância para o avanço tecnológico – uma vez que novos materiais são os responsáveis pelo aprimoramento das tecnologias disponíveis no mercado – a investigação de materiais por meio de investigações computacionais ganhou grande visibilidade. Desse modo, métodos teórico-computacionais têm auxiliado químicos e físicos no desenvolvimento de materiais com maior velocidade, avaliando as características de um material e suas limitações para aplicação em um tempo muito menor⁸⁰⁻⁸².

Nesse ponto de vista, as propriedades de materiais podem ser avaliadas utilizando diferentes abordagens de tal modo que as mais empregadas atualmente são a Dinâmica Molecular, os métodos *ab initio* e os métodos Semi-empíricos. Os cálculos baseados em Dinâmica avaliam as propriedades de um sistema por meio de massas-e-molas e sua resposta sobre a aplicação de um campo de força externo para representação dos átomos. Por sua vez, os métodos *ab initio* e Semi-empírico utilizam aproximações diferentes para resolução da equação de Schrödinger e obtenção da função de onda (Ψ) do sistema.⁸³

Embora existam inúmeros métodos computacionais para avaliação das propriedades de um material, nos últimos trinta anos a Teoria do Funcional de Densidade transformou o mundo oferecendo a melhor relação entre precisão dos resultados e tempo de estudo. Um forte indício disso é o número muito superior de trabalhos (Figura 1.9) baseados nessa teoria em relação a outros métodos computacionais empregados tanto na área de química inorgânica quanto na química orgânica^{80-81;84}. Desenvolvida por Kohn e Hohenberg em 1964 e posteriormente complementada por Kohn e Sham em 1965, a DFT não emprega a função de

onda no estudo de um sistema, uma vez que assume a Energia Total de um sistema é um funcional único da densidade eletrônica. Tal teoria tem como base dois postulados básicos:

83;85

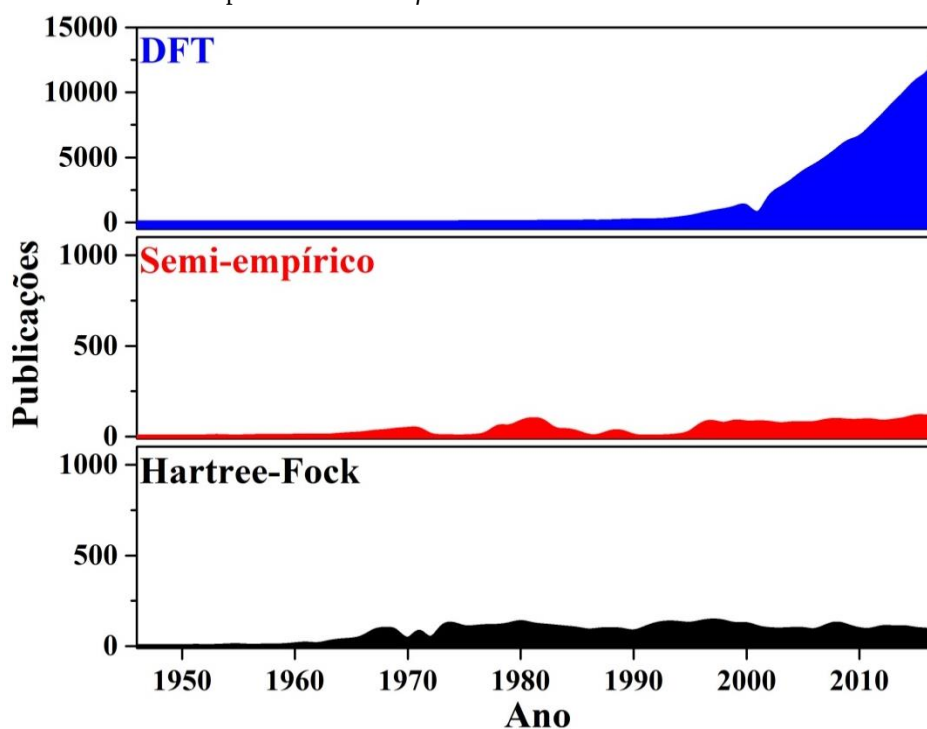
- v) O Funcional de Densidade (ρ) determina exatamente e completamente todas as propriedades de um sistema em seu estado fundamental e é dependente apenas da posição (x, y, z);

$$\rho_{(x,y,z)} = E_0 \quad (1.4)$$

- vi) Qualquer função tentativa para a densidade eletrônica terá energia maior ou igual à energia do estado fundamental para um sistema real

$$E_{(v)}[\rho_0] \geq E_{(0)}[\rho_0] \quad (1.5)$$

Figura 1.14. Trabalhos publicados baseados em metodologias DFT, Semi-empírico e Hartree-Fock no período de 1945 a 2017 de acordo com a plataforma *Web of Science*.



Fonte: O AUTOR.

Contudo, não se conhece a função analítica da Função Densidade (ρ). Sendo assim, a densidade eletrônica é obtida por meio das equações de Hartree-Fock para determinação de ρ por meio de um método de Campo Auto Consistente (SCF – *Self-Consistent Field*). Sendo assim, o método HF muito se assemelha a DFT de modo que a diferença encontra-se no formalismo das equações. A principal vantagem da DFT deve-se ao número de variáveis envolvidas na análise de um sistema. Enquanto os métodos HF e SE possuem variáveis na ordem de $4n$ (onde n é o número de elétrons), a DFT mostra-se dependente de apenas três

variáveis (x, y, z). O número reduzido de variáveis é o responsável pela excelente relação entre precisão e custo computacional dos cálculos baseados nessa teoria^{80;82-83;85}.

Atualmente, os cálculos mecânico-quânticos baseados nessa teoria aplicam o teorema desenvolvido por Kohn e Sham (KS) em 1966, que descreve a DFT (Equação 1.6) e a sua descrição dos orbitais moleculares (Equação 1.7); em tais equações, tem-se que: ∇^2 representa a energia cinética dos elétrons não interagentes; $u(r)$ representa o potencial clássico de Coulomb para uma densidade de n elétrons; d representa o espaço do sistema e ϕ representa o orbital atômico.⁸⁶

$$E_{KS} = -\frac{1}{2} \sum_i \int d^3r \phi_i^*(r) \nabla^2 \phi_i(r) + \int d^3r \left[\frac{1}{2} u(r) + V_{ext}(r) \right] \rho(r) + E_{xc}[\rho] \quad (1.6)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \phi_i(r) = E_i^{KS}(r) \phi_i(r) \quad (1.7)$$

As equações de KS foram aplicadas a dois sistemas diferentes; o primeiro considerando os elétrons como interagentes entre si e o segundo sistema assumindo que não ocorra interação entre os elétrons. Os resultados obtidos apresentaram uma diferença significativa de energia entre ambos os sistemas. A correção da representação da energia para equação foi realizada por meio da inserção do termo de troca e correlação (E_{xc}), que consiste na somatória dos desvios da energia cinética e potencial entre os sistemas interagentes e não interagentes. A diferença de energia entre ambos os sistemas refere-se à interação entre os elétrons de um sistema e representa 1 % da energia total de um sistema. Assim, com a inserção do termo de troca e correlação a DFT descreve 100 % da energia eletrônica total de um sistema. A forma como tal termo é descrito varia de acordo com o funcional escolhido e, por esse motivo, a escolha do funcional de troca-correlação é de extrema importância na realização de simulações computacionais.

1.3.1. Funcionais de Troca-correlação

O termo de troca e correlação apresentado na Equação 1.6 pode ser descrito por diferentes aproximações. Tais descrições são chamadas de Funcionais de Troca-Correlação. Ao longo dos anos, inúmeros funcionais têm sido desenvolvidos e aplicados no estudo de diferentes materiais. Os primeiros funcionais desenvolvidos são chamados de funcionais locais que são baseados no modelo de nuvem de elétrons para representação da densidade eletrônica de um sistema. Entre tais funcionais, destacam-se os funcionais LDA/LSDA e GGA.^{80;82;85;87-88}

1.3.1.1. Funcionais locais

Os funcionais locais descrevem a energia de troca-correlação a partir de uma aproximação simples considerando um caráter local baseada em um modelo de gás de elétrons. Essa classe de funcionais apresenta resultados exatos para energia cinética do sistema e mostra-se mais eficiente quando aplicado a sistemas onde ρ varia lentamente, de modo que cada região da molécula assemelha-se a um gás uniforme de elétrons. Isso porque a LDA assume para avaliação de um sistema real de densidade eletrônica $E_{[\rho]}(r)$ um sistema de gás de elétrons homogêneo de mesma densidade. Embora a representação seja válida, a densidade ρ torna-se independente da posição já que os elétrons são distribuídos uniformemente na molécula. Sendo assim, a aplicação desse funcional a sistemas reais (que não atendem as características de um gás de elétrons) não é precisa uma vez que superestima em 100 % a energia de correlação. Posteriormente, correções não-locais foram desenvolvidas com o intuito de corrigir tais falhas desse funcional.^{83;85}

Essa classe de funcional é representada pelos funcionais LDA (*Local density approximation* – Aproximação de Densidade Local) e LSDA (*Local Spin Density Approximation* – Aproximação de Densidade de Spin Local) que diferenciam-se entre si apenas pelo fato da LSDA descrever a densidade eletrônica inserindo os spins dos elétrons no estudo de um sistema.

1.3.1.2. Funcionais não locais

As aproximações não locais para a descrição do termo de troca-correlação foram desenvolvidas para corrigir as falhas dos funcionais locais quando aplicada a sistemas reais. Esse tipo de aproximações baseia-se em um gradiente de carga e são comumente chamadas de Funcionais de Gradiente Corrigido. A principal representante dos funcionais não locais disponíveis atualmente é a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA - *Generalized Gradient approximation*) e fundamenta-se no gradiente da densidade eletrônica (primeira derivada de ρ em função de sua posição) obtendo E_{XC} por meio da soma de Energia de Troca (E_X) e Energia de Correlação (E_C), sendo ambos os valores negativos. Além disso, a eficiência dessa classe de funcionais pode ser aumentada com a adição de funcionais para descrição da energia de correlação (Funcional de Becke) ou energia de troca (LYP e P86).^{80;83;89}

Comparada aos funcionais locais, a GGA apresenta um desvio de apenas 1 % para o termo de troca-correlação de um sistema, uma vez que a distribuição da densidade eletrônica é

tratada de maneira real e não aproximada por meio de um gás de elétrons. Por esse motivo, a maioria dos estudos teóricos baseados em DFT usam funcionais baseados em uma aproximação GGA para descrição do E_{XC} .^{85;89-90} Dentre os funcionais baseados em GGA, destaca-se o funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) que obtém o termo E_{XC} a partir da Equação 1.8, onde ζ é a polarização de spin e r_s refere-se ao raio de Wigner-Seitz. Esse funcional ganhou notoriedade na literatura principalmente pelo fato de ser aplicado a materiais apresentando bons resultados e um custo computacional reduzido em relação a funcionais híbridos, por exemplo.⁹¹⁻⁹²

$$E_{XC}^{PBE} = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{XC}^{PBE}(r_s(r), s(r), \zeta(r)) \quad (1.8)$$

1.3.1.3. Conexões adiabáticas e Funcionais híbridos

O termo de troca e correlação de um sistema é obtido através da somatória dos desvios da energia cinética e potencial entre os sistemas KS não interagentes ($\lambda = 0$) e o sistema real ou interagente ($\lambda = 1$). A conexão entre tais sistemas é chamada de conexões adiabáticas e são expressas por uma expressão matemática simples (Equação 1.9) onde $U_{XC,\lambda}$ é a energia potencial de troca-correlação em um acoplamento intermediário entre os dois sistemas. Contudo, a representação exata para o termo $E_{XC,\lambda}$ não é conhecida.^{81;88;93}

$$E_{XC}[\rho] = \int_0^1 U_{XC,\lambda}[\rho] d\lambda \quad (1.9)$$

De acordo com Becke (1993) o problema da DFT para descrição do termo de troca-correlação seja pela LDA ou LSDA encontra-se na descrição do sistema não interagente. Isso porque para tais sistemas o termo E_{XC} apresenta apenas o valor da energia de troca do sistema, de modo que a energia de correlação não seja considerada na obtenção de ρ para o sistema. Da mesma forma, o uso da DFT corrigida por gradientes também apresentava a tendência de superestimar as energias de ligação ou interação dos elétrons. Baseado nisso, Becke formulou a Equação 1.10 assumindo um modelo linear para desenvolvimento de um funcional que recebeu o nome de funcional meio a meio e deu origem aos funcionais híbridos. A nomenclatura deve-se ao fato de que tais funcionais utilizam parâmetros do método Hartree-Fock para determinação da energia de troca-correlação. Assumindo que $E_{XC,\lambda=0} = E_X^{exata}$ e aproximando $U_{XC,\lambda=0} \approx U_{XC,\lambda=0}^{LDA}$ a Equação 1.10 pode ser simplificada (Equação 1.11), uma vez que $a = E_X^{exata}$ e $b = E_X^{LDA} - E_X^{exata}$.^{87-88;93-94}

$$U_{XC,\lambda} = a + b\lambda \quad (1.10)$$

$$E_{XC}[\rho] = \frac{1}{2}(E_X^{exata} + E_X^{LDA}) + \frac{1}{2}E_c^{LDA} \quad (1.11)$$

O funcional meio-a-meio foi o primeiro funcional híbrido proposto e construído a partir de uma descrição linear da densidade eletrônica. Entretanto, esse funcional apresentava inúmeras limitações na determinação da E_{XC} de um sistema; tanto que, em 1993, Becke propôs um novo funcional, o B3PW91. Conforme observado na Equação 1.12, tal funcional utiliza três parâmetros empíricos (a, b e c) para adequar os resultados teóricos aos resultados experimentais junto ao gradiente de correção de Becke aliado ao gradiente de correção PW91, proposto por Perdew e Wang. Comparado ao funcional meio-a-meio, o B3PW91 mostra-se muito mais eficiente que o primeiro funcional híbrido devido à descrição mais precisa de energia de troca-correlação, mas principalmente ao uso dos parâmetros empíricos para correção de E_{XC} . Os parâmetros, para o B3PW91 são: $a = 0,20$, $b = 0,72$ e $c = 0,81$.⁸⁷

$$E_{XC}^{B3PW91} = E_{XC}^{LDA} + a(E_X^{exata} - E_X^{LDA}) + b\Delta E_X^{Becke} + c\Delta E_c^{PW91} \quad (1.12)$$

Em 1994, Frisch e coautores adaptaram o funcional B3PW91 usando as correções de LYP (Lee-Yang-Parr) para DFT ao invés do funcional PW91 usado no funcional B3PW91; esse funcional recebeu o nome de B3LYP (Equação 1.13). A correção proposta por LYP apresenta problemas na descrição do termo local da correlação sendo necessária a utilização da energia de SVWN (Slater *exchange plus* Vosko, Wilk, Nusair – Aditivo de Troca Slater, Vosko, Wilk, Nussair) que é uma correção não-local da E_{XC} . Outra diferença entre o B3LYP e o B3PW91 consiste na utilização de constantes termoquímicas c_1 , c_2 e c_3 para parametrização de resultados. Nos últimos anos, esse funcional ganhou notoriedade sendo um dos mais empregados para a realização de cálculos baseados na DFT devido à facilidade de aplicação e pelos excelentes resultados obtidos. Outro fato que possibilitou a ampla utilização desse funcional é sua versatilidade, sendo utilizado para estudos de semicondutores, proteínas, compostos orgânicos em geral, química interestelar, etc.^{80-81;83;86-88;95-97}

$$E_{XC}^{B3LYP}[\rho] = E_{XC}^{SVWN} + c_1(E_X^{exata} - E_X^S) + c_2\Delta E_X^{Becke} + c_3\Delta E_c^{LYP} \quad (1.13)$$

Contudo, apesar de sua alta versatilidade o B3LYP apresenta algumas limitações conhecidas, dentre as quais se destacam: i) acúmulo de erros na determinação do calor de formação quando o tamanho do sistema aumenta; ii) erro maior na determinação da energia de ligação C-X com alquilação elevada; iii) Falha na determinação da energia de isômeros; iv) minimização da altura da barreira de reação de compostos orgânicos; v) falha na descrição de interações de Van der Waals e vi) falha na determinação da estrutura eletrônica de materiais com *band gap* muito próximo à zero.^{80;86}

Além do B3LYP, diversos funcionais híbridos foram desenvolvidos, tais como o PBE0, HSE06, PBESOL, etc. Os funcionais se diferem entre si de acordo com a porcentagem de parâmetros do método Hartree-Fock empregado na determinação de E_{XC} e pelas funções usadas para troca e correlação. Dentre os funcionais híbridos mais utilizados nos dias de hoje destaca-se o PBE0; esse funcional foi desenvolvido por Perdew e colaboradores que, com o objetivo de minimizar a superestimação de fatores decorrentes da interação entre os elétrons, aumentaram a porcentagem de HF em seu funcional PBE para 25 %. O aumento refere-se ao valor usado pelo B3LYP, que é de 20 %. De modo geral, o PBE0 emprega uma aproximação GGA para descrição de E_{XC} então, apresenta valores ajustáveis em seu formalismo e, apresenta grau de parametrização baixo, de modo que sua formulação seja menos robusta do que o B3LYP.^{87;92;98}

$$E_{XC}^{PBE0} = E_{XC}^{PBE} + \frac{1}{4}(E_X^{HF} - E_X^{PBE}) \quad (1.14)$$

$$E_X^{PBE} = \frac{bx^2}{1 + ax^2} \quad (1.15)$$

O PBE0 apresenta grande eficiência na determinação das propriedades dos materiais. Contudo, observa-se que esse funcional não apresenta regularidade na investigação de sistemas semelhantes, dificultando sua utilização em estudos envolvendo um grande número de materiais. Isso porque apresenta precisão elevada na determinação das propriedades de um determinado material, mas pode falhar na análise de outro material que seja semelhante.

Contudo, tanto funcionais híbridos quanto funcionais locais e não locais podem apresentar falhas no estudo de materiais com propriedades magnéticas, uma vez que estes apresentam uma forte correlação oriunda dos elétrons desemparelhados, representando assim um grande desafio em termos de investigações teórico-computacionais. Nessa classe de materiais, os orbitais d e f parcialmente preenchidos induzem uma alta localização da densidade eletrônica somada a uma interação extremamente forte entre os elétrons resulta em falhas na descrição da estrutura eletrônica dos materiais, principalmente para funcionais LDA e GGA puro. Por esse motivo, no presente trabalho foram empregados três diferentes funcionais: PBE, PBE0 e B3LYP, sendo estes um funcional não local, um funcional híbrido não parametrizado e um funcional híbrido com alto grau de parametrização. Esse estudo foi realizado de modo a determinar qual a melhor aproximação para o E_{XC} apresenta os melhores resultados para descrição dos sistemas multiferróicos investigados.

1.3.2. Conjuntos de base

Para realização dos cálculos *ab initio* e baseados na Teoria do Funcional de Densidade é necessário que a distribuição dos elétrons nos átomos de um sistema seja descrita; tal descrição é feita por meio dos chamados conjuntos de base. Um conjunto de base consiste em um conjunto de funções matemáticas ou funções gaussianas que, quando linearmente combinadas geram os orbitais moleculares, sendo estes formados através da combinação linear de orbitais atômicos (CLOA). Entretanto, as funções de base não são necessariamente representações de um orbital atômico, podendo ser apenas um conjunto de funções matemáticas que, combinadas, fornecem representações satisfatórias de um orbital molecular.⁸³

De modo geral, os conjuntos de base descrevem o modo como os elétrons estão ao redor de um átomo. A vantagem da utilização desse tipo de funções base é o fato de descreverem a distribuição dos elétrons na molécula como um todo. Quando a função de base não está centrada no núcleo atômico podem ocorrer erros na superposição de orbitais. Por esse motivo, a grande maioria dos conjuntos de bases existentes considera o núcleo como ponto central para descrição dos elétrons e são chamados de Funções de Base Gaussianas Contraídas (CGF – *Contracted Gaussian Function*).

Outro tipo bastante comum de conjunto de base são os Conjuntos de Ondas Planas (COP), uma vez que não apresentam a descrição da distribuição dos elétrons em três dimensões.⁹⁹

A eficiência dos resultados obtidos por um cálculo computacional está fortemente ligada à qualidade do conjunto de base utilizado para expansão dos orbitais moleculares ou orbitais cristalinos. Os conjuntos de base que apresentam os melhores resultados são os CGF que podem ser de dois tipos diferentes: o primeiro deles descreve todos os elétrons e recebe o nome de *all electron*, enquanto que o segundo tipo utiliza um potencial para descrição dos elétrons mais internos (*core*) e descreve por meio de funções gaussianas apenas os elétrons mais externos e por isso recebem o nome de pseudopotencial. O segundo tipo mostra-se ligeiramente menos preciso que os conjuntos *all electron*, todavia, oferecem uma redução significativa no custo computacional de sistemas com átomos de número atômico elevado.^{83;99} Em particular, nos conjuntos de base pseudopotencial comumente são empregadas pequenas correções baseadas no efeito relativístico, uma vez que os elétrons estão menos fortemente atraídos pelo núcleo em átomos pesados.

No presente trabalho são empregados tanto conjuntos de base *all electron* quanto conjuntos de base pseudopotencial para descrição dos átomos constituintes dos materiais investigados.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho tem como objetivo investigar, por meio de simulações computacionais baseadas na Teoria do Funcional de Densidade novos materiais multiferróicos através da substituição de cátions A e B na estrutura cristalina *corundum* ordenada (R3c, ABO_3) por átomos magnéticos e não magnéticos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos desse trabalho são apresentados abaixo:

- Investigar, por meio de cálculos mecânico quânticos, os modelos para os materiais multiferróicos propostos;
- Analisar as propriedades estruturais dos modelos a partir da energia total do sistema, dos parâmetros de rede e posicionamento interno dos átomos na rede cristalina;
- Avaliar as propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais com base na estrutura de bandas, mapa de densidade de carga, mapa de densidade dos estados e massa efetiva dos portadores de carga;
- Avaliar as propriedades ferroelétricas dos materiais por meio de cálculos dielétricos e metodologia de Berry;
- Propor o estado magnético mais estável dos sistemas propostos a partir do Hamiltoniano de Ising;
- Investigar a origem molecular do ordenamento magnético mais estável bem como seus efeitos na distribuição eletrônica do cátion magnético;
- Analisar a estabilidade estrutural, termodinâmica e elástica dos materiais através de estudos vibracionais e aplicação de pressões isostáticas elevadas.
- Discutir, de modo amplo, o comportamento geral para multiferroísmo nos materiais de estrutura cristalina R3c.

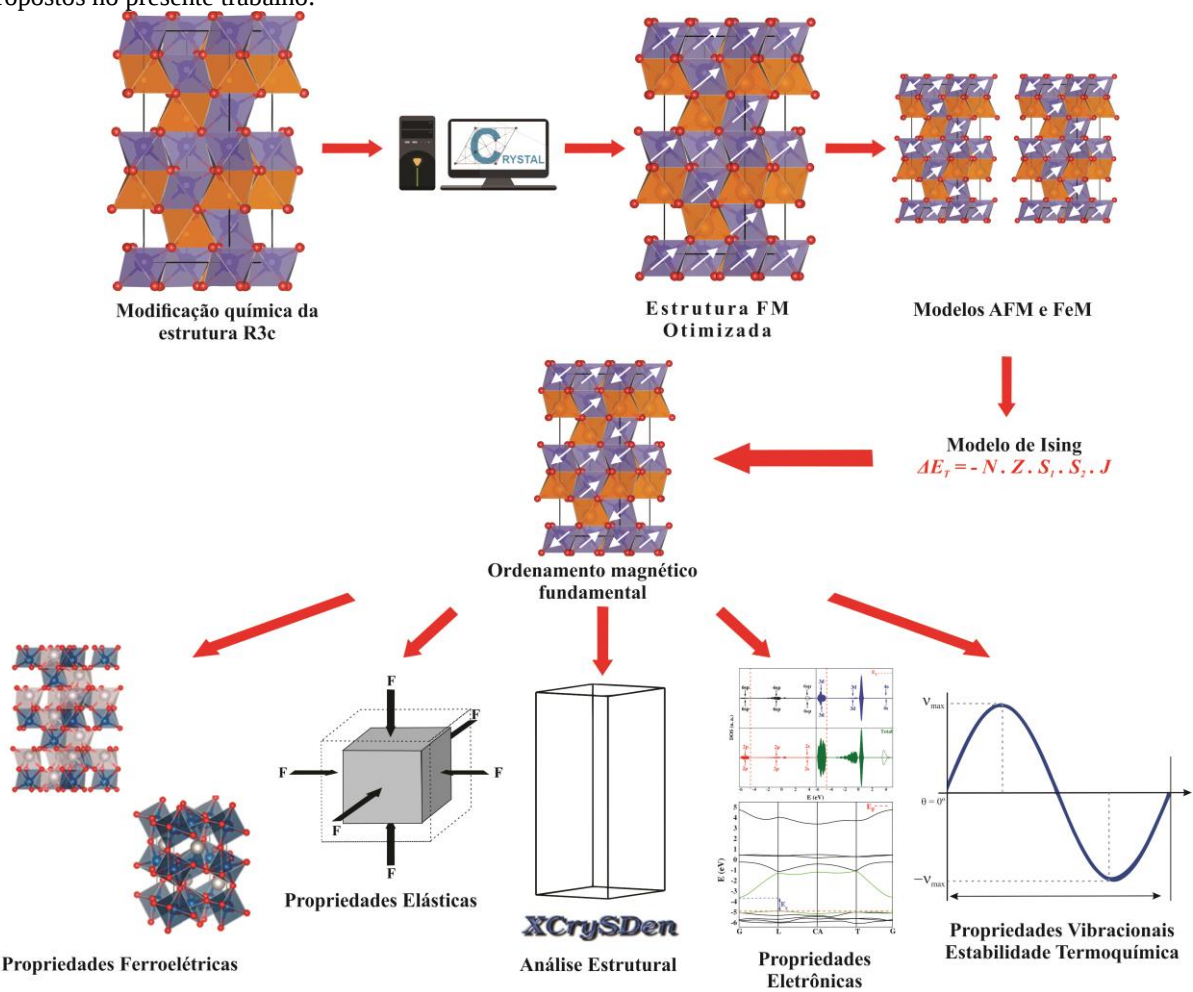
3. METODOLOGIA COMPUTACIONAL

A metodologia empregada consiste na investigação de materiais semicondutores de estrutura cristalina *corundum* ordenado (R3c) por meio de simulações computacionais baseadas na DFT aliada a diferentes funcionais sendo todos implementados no software CRYSTAL09¹⁰⁰⁻¹⁰¹. Para cada material, os resultados experimentais disponíveis na literatura foram usados para construção de modelos periódicos quânticos do bulk empregados para avaliação de suas propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas, magnéticas, vibracionais, elásticas e ferroelétricas.

Primeiramente, a metodologia DFT junto aos funcionais PBE, PBE0 e B3LYP foi aplicada ao material PbNiO_3 (PNO). Este material está bem descrito na literatura a partir de abordagens experimentais. Os resultados teóricos obtidos por cada funcional foram comparados aos resultados experimentais oferecendo uma avaliação da eficiência de cada funcional empregado nos cálculos dos materiais multiferróicos. O funcional que melhor descreveu as propriedades estruturais, *band gap* e, principalmente, estado magnético fundamental foi usado para avaliação dos demais materiais propostos no presente trabalho.

Na estrutura R3c os cátions A e B foram substituídos por átomos com elétrons desemparelhados, de modo que as estruturas cristalinas possam ser estudadas em relação as suas propriedades magnéticas. No caso dessas estruturas, o caráter magnético para cada material avaliado foi determinado através da comparação de energia entre as estruturas ferromagnéticas (FM) e antiferromagnéticas (AFM) empregando o Hamiltoniano de Ising. Então, para o ordenamento magnético mais estável, foram realizadas as análises das propriedades eletrônicas, ópticas, estruturais, elásticas e ferroelétricas do sistema. As propriedades eletrônicas do material foram avaliadas por meio da análise de Densidade dos Estados (DOS) projetada e tipo de semicondutor (n ou p); as propriedades ópticas do material foram investigadas através do *band-gap* (E_g) e investigação da mobilidade dos portadores de carga. As propriedades elásticas foram obtidas por meio do *bulk modulus* da estrutura cristalina; já a estabilidade termodinâmica e propriedades vibracionais foram avaliadas por meio de cálculos de frequência. Por sua vez, as propriedades ferroelétricas foram estudadas por meio de cálculos dielétricos e simulação direta da polarização espontânea por meio da metodologia de Berry. Os parâmetros de cálculo usados em cada uma destas análises são descritos detalhadamente na subseção Parâmetros de Cálculo. Uma representação esquemática da abordagem computacional empregada nesse trabalho está apresentado na Figura 3.1.

Figura 3.1. Representação esquemática da metodologia empregada na investigação dos materiais multiferróicos propostos no presente trabalho.



Fonte: O AUTOR.

3.1. MATERIAIS AVALIADOS

O presente trabalho busca por materiais multiferróicos baseados na estrutura cristalina *corundum* ordenado (grupo espacial 161, R3c). No caso do LNO, a célula unitária apresenta parâmetros de rede $a = b = 5,14829 \text{ \AA}$, $c = 13,8631 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$; as coordenadas atômicas para os cátions Li, Nb e para os átomos de O são, 0.0 0.0 0.20, 0.0 0.0 0.0 e 0.046 0.333 0.103, respectivamente.¹⁰²⁻¹⁰³. Todos os modelos foram investigados através de modelos periódicos de análise, cujos átomos foram descritos através de conjuntos de base (Tabela 3.1) de funções gaussianas centradas no núcleo dos átomos. Os conjuntos de base utilizados para descrição dos átomos de O, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zr apresentam funções gaussianas para descrição de todos os elétrons do átomo (*all electron*), enquanto que, os átomos de Sn, Hf, Pb e Bi foram descritos por conjuntos de base do tipo pseudopotencial. Esse tipo de conjunto de base apresenta funções gaussianas para descrição

dos elétrons mais externos dos átomos, descrevendo os elétrons mais próximos do núcleo (*core*) através de um pseudopotencial, sendo este dependente do conjunto de base selecionado.⁸³ No caso dos átomos de Pb e Bi, os conjuntos de base empregam o potencial EPC60MDF desenvolvido por Metz e colaboradores (2000) adaptado para descrição dos elétrons do *core* de cada um dos átomos. Por sua vez, os elétrons mais internos dos átomos de Sn e Hf foram descritos pelo pseudopotencial ECP28MDF e ECP, respectivamente. Os pseudopotenciais supracitados foram obtidos a partir de diferentes modificações do funcional HAYWSC¹⁰⁴.

Tabela 3.1. Conjuntos de base empregados para descrição dos átomos presentes nos modelos propostos.

Átomo	Conjunto de base
Alumínio	8-311G* ¹⁰⁵
Bismuto	ECP-HAYWSC-311G ¹⁰⁶
Chumbo	ECP60MDF ¹⁰⁷⁻¹⁰⁸
Cobalto	86-411d41G ¹⁰⁹
Cobre	86-4111(41D)G ¹¹⁰
Cromo	86-411d41G ¹¹¹
Estanho	ECP28MDF-411(51d)G ¹¹²
Ferro	86-411d41G ¹¹³
Germânio	9-7631(511d)G ¹¹²
Háfnio	411d31G ¹¹⁴
Manganês	86-411d41G ¹¹⁵
Níquel	86-411(41d)G ¹¹⁵
Oxigênio	8-411 ^{29, 30}
Titânio	86-411(d31)G ¹¹⁶
Vanádio	411d31G ¹¹¹
Zircônio	6-21d ¹¹⁷

Fonte: O Autor.

Os conjuntos de base foram selecionados priorizando funções gaussianas para descrição de todos os elétrons do sistema. Os conjuntos de base selecionados foram empregados em diversos materiais da classe das perovskitas apresentando resultados em concordância com resultados esperados de acordo com as observações experimentais presentes na literatura. A eficiência para descrição dos átomos foi evidenciada pela coerência observada entre os resultados teóricos e experimentais para os materiais investigados.

A proposição dos materiais multiferróicos investigados no presente trabalho foi realizada através da substituição dos cátions A e B na estrutura cristalina R3c, de modo que, a relação entre a composição dos materiais, sítios estruturais e estados de oxidação dos cátions magnéticos com o multiferroísmo dos materiais fosse avaliada. A inserção dos átomos na

estrutura cristalina foi realizada variando cada uma dessas condições. Em seguida, os materiais investigados foram divididos em três grupos diferentes (Tabela 3.2). O grupo do Níquel tem como objetivo avaliar as propriedades dos materiais multiferróicos onde o Ni^{2+} se encontra nos sítios A (subgrupo 1) e B (subgrupo 2) da estrutura cristalina, bem como a influência desses sobre as propriedades do material. Da mesma forma, o grupo do Ferro (II) avalia os materiais compostos por Fe^{2+} no sítio A da estrutura cristalina R3c. No caso do grupo do Ferro (III), os átomos de Fe^{3+} são estudados tanto no sítio A quanto no sítio B da estrutura R3c. Particularmente, este grupo apresenta materiais onde os sítios A e B são ambos magnéticos (PbFeO_3 e FeVO_3). Por fim, o grupo do Pb avalia a influência dos átomos de Pb sobre as propriedades ferroelétricas dos sistemas de estrutura cristalina R3c em duas situações diferentes.

Tabela 3.2. Grupo de materiais multiferróicos propostos para investigação. Os materiais em negrito possuem resultados experimentais para a fase cristalina R3c e * indica materiais com ambos os cátions magnéticos.

Níquel		Ferro II	Ferro III	Chumbo
Subgrupo 1	Subgrupo 2			
TiNiO₃	NiTiO₃	FeTiO₃	AlFeO ₃	PbCuO ₃
GeNiO ₃	NiGeO ₃	FeGeO₃	FeAlO ₃	PbCrO ₃
ZrNiO ₃	NiZrO ₃	FeZrO ₃	FeVO ₃ *	PbMnO ₃
SnNiO ₃	NiSnO ₃	FeSnO ₃	PbFeO ₃ *	PbCoO ₃
HfNiO ₃	NiHfO ₃	FeHfO ₃	BiFeO₃	PbVO ₃ *
PbNiO₃	NiPbO ₃			PbFeO ₃ *

Fonte: O Autor.

3.2. PARÂMETROS DE CÁLCULO

3.2.1. Parâmetros gerais e otimização de estrutura

De modo geral, a técnica computacional utilizada na DFT consiste em um cálculo de “campo auto consistente” (SCF). Para o presente de trabalho, o fator de convergência entre cada ciclo SCF foi estabelecido como 10^{-7} Hartree. A estabilização gradativa do SCF foi realizada através de uma técnica de variação do autovalor (definida pelo comando LEVSHIFT) que envolve a adição de uma energia negativa à diagonal de elementos da matriz Fock-KS (na base dos Orbitais Cristalinos) dos orbitais ocupados com o objetivo de reduzir seu acoplamento ao conjunto de orbitais não ocupados. Os valores de LEVSHIFT aplicados variaram de 5 a 30, indicando que valores entre 0,5 a 3 Hartrees foram adicionados à matriz

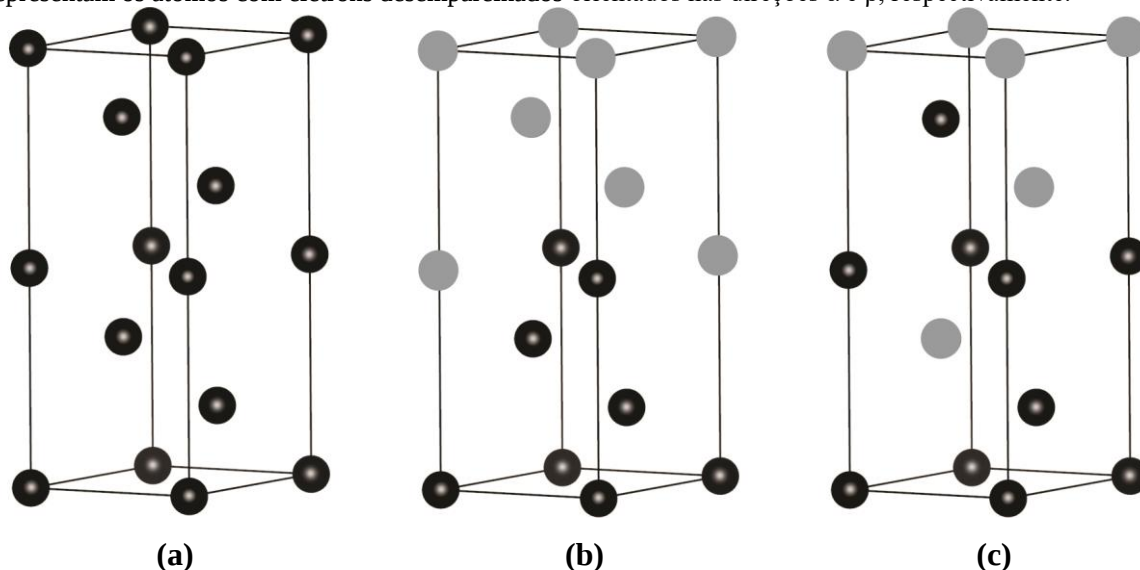
em cada passo do SCF.¹⁰⁰⁻¹⁰¹ De modo a oferecer uma descrição mais precisa da estrutura cristalina a rede Mohnkhost-Pack¹¹⁸ foi definida como 8, caracterizando oito pontos k para descrição da região de cada região de simetria da estrutura cristalina.

No presente trabalho, todos os modelos construídos foram otimizados em relação à Energia Total do sistema, sendo esta dependente dos parâmetros de rede e também das posições atômicas dos átomos; a estrutura otimizada obtida para cada material foi usada para previsão de todas as propriedades avaliadas no presente trabalho.

3.2.2. Modelos magnéticos

O magnetismo em materiais é oriundo de elétrons desemparelhados e o ordenamento desses elétrons na célula unitária define o comportamento magnético esperado para esse sistema como FM, AFM ou FeM. De tal modo, para que um sistema magnético seja descrito por completo é preciso que este ordenamento magnético seja considerado. Os materiais propostos neste doutorado apresentam estrutura cristalina R3c cuja célula unitária possui dois sítios não reproduzíveis tanto para cátions A quanto para cátions B, além de seis átomos de O. No pacote CRYSTAL09, o magnetismo do sistema é descrito por três comandos principais: o comando SPIN determina que o sistema investigado apresenta camadas abertas, de modo que o número de elétrons nos canais de spin α e β seja diferente; o comando SPINLOCK define o número total de elétrons desemparelhados no sistema, sendo este obtido pela diferença entre o número de elétrons α e β ; enquanto que comando ATOMSPIN define a orientação (α ou β) do momento magnético local no sistema. Esta última por sua vez define o ordenamento magnético descrito no sistema, sendo que os elétrons podem ser orientados em uma única direção (Figura 3.2a), igualmente orientados em ambas as direções de spin (Figura 3.2b) ou em ambas as direções, mas com uma direção de spin majoritária (Figura 3.2c). Em particular, o estado magnético FeM nos materiais propostos é possível apenas quando ambos os sítios, A e B da estrutura, são ocupados por átomos magnéticos.

Figura 3.2. Modelos dos estados ferromagnéticos (a), antiferromagnéticos (b) e ferrimagnéticos (c) na estrutura R3c para os materiais investigados. Os modelos consideram apenas o sítio B da estrutura cristalina e representam o ordenamento magnético em sistemas com apenas um átomo magnético. Os átomos em preto e cinza representam os átomos com elétrons desemparelhados orientados nas direções α e β , respectivamente.



Fonte: O AUTOR.

Além de investigar cada uma das fases magnéticas, é preciso determinar a estabilidade energética das fases e, conseqüentemente, o ordenamento magnético fundamental. Para tanto, fez-se o uso do modelo de Ising, que permite relacionar a constante de acoplamento magnético (J) com a diferença de energia de cada sistema magnético desde que os elétrons desemparelhados sejam bem definidos.^{17;34}

Essa metodologia para investigação do magnetismo em sistemas colineares é bem definida na literatura e apresenta resultados satisfatórios na previsão do magnetismo em materiais do estado sólido.^{34;119-122}

3.2.3. Cálculos vibracionais

O cálculo do espectro vibracional para sistemas moleculares é um método muito conhecido sendo realizado através do cálculo da Matriz de Hesse, seja numericamente ou analiticamente. Esta técnica é a mais eficiente para simulações computacionais.

No caso de sistemas cristalinos, poucos softwares de cálculo permitem a investigação de tais propriedades. O software CRYSTAL09 obtém as propriedades vibracionais empregando um esquema computacional bastante próximo ao modelo computacional para estudo das propriedades vibracionais de moléculas, de tal modo que, através do cálculo dos gradientes analíticos da energia total em relação à posição nuclear (matriz-densidade) obtém-se então a matriz de Hesse por meio de uma diferenciação numérica. Em seguida, os

autovalores obtidos pela diagonalização da matriz de Hessian são convertidos em valores de número de onda (cm^{-1}).^{101;123-124}

A partir de cálculos de frequência vibracional para os materiais é possível determinar os modos ativos tanto para espectro de Infravermelho quanto espectro de Raman. Esses cálculos também apresentam constantes termodinâmicas do material em condições ambientes (pressão = 1 atm e temperatura = 298,15 K ou 25° C), possibilitando a avaliação de estabilidade termodinâmica do sistema, principalmente a partir da energia livre padrão de formação de Gibbs do Sistema (G).

3.2.4. Cálculos das propriedades dielétricas

Os cálculos de propriedades dielétricas para os materiais foram realizados empregando os parâmetros de rede e posições internas otimizadas de cada modelo. A permissividade relativa é obtida por meio de um conceito macroscópico da densidade eletrônica média (Equação 2.1) e através da aplicação de um campo elétrico externo ao material. A equação obtém os resultados para a permissividade relativa do material ao longo de uma direção na qual o campo elétrico é aplicado. Nessa equação, ε representa a permissividade relativa, E_0 representa o campo elétrico aplicado em determinada direção do material e $\bar{E}$ refere-se ao valor médio do campo dielétrico aplicado.

$$\varepsilon = \frac{E_0}{E_0 + \bar{E}} \quad (2.1)$$

No presente trabalho, para realização dos cálculos das propriedades dielétricas do material foram utilizados os parâmetros de rede e as posições atômicas otimizadas do material, de modo que os valores obtidos representem as propriedades da estrutura obtida por meio dos cálculos de otimização de estrutura.

3.2.5. Metodologia de Berry

As propriedades ferroelétricas dos materiais foram investigadas diretamente por meio da metodologia de Berry¹²⁵⁻¹²⁶, que representa uma ferramenta teórica importante para descrição da polarização espontânea e piezoeletricidade, apresentando resultados em concordância com resultados experimentais. Tal metodologia baseia-se nas diferenças entre a fase ferroelétrica e a fase paraelétrica de um determinado material para, a partir disso, prever o comportamento do material em resposta a estímulos elétricos ou mecânicos.

No presente trabalho, a metodologia de Berry foi aplicada as estruturas otimizadas do material em sua fase ferroelétrica (R3c) e paraelétrica (R-3c). Os resultados dos cálculos dielétricos foram utilizados para discutir a ferroeletricidade nos materiais investigados.

3.2.6. Cálculos de *bulk modulus* e propriedades elásticas

O comportamento elástico dos materiais estudados foi investigado a partir de cálculos de *bulk modulus*, que avaliam a variação da Energia Total em função da compressão e expansão da célula unitária usando, por exemplo, a equação de estado de Birch-Murnaghan.^{21;127} De modo geral, um valor positivo de *bulk modulus* indica que a aplicação de pressão resulta em uma contração da célula unitária; enquanto que, um valor negativo sugere que o volume da célula unitária aumenta com um aumento da pressão. Ademais, um valor negativo para o *bulk modulus* também sugere uma instabilidade termodinâmica conforme predito pelo princípio de Le-Chatelier, o qual determina que um aumento de pressão deve estar acompanhado de uma diminuição do volume do material.^{20-22;128-129}

O software CRYSTAL09 possui uma rotina automática para análise do *bulk modulus* em materiais. Tal rotina baseia-se na construção automática de um modelo do material variando a célula unitária a volume constante (V) e sua consequente Energia Total (E). Tais resultados são então empregados na Equação de Estado de Birch-Murnaghan (Equação 2.2), onde U(V) é a Energia Interna Total; U₀ refere-se a Energia Interna Total para o estado fundamental; V representa o volume da célula unitária; V₀ representa o volume da célula unitária do estado fundamental e B₀ é o *bulk modulus* com derivada B'₀.

$$U(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] + U_0 \quad (2.2)$$

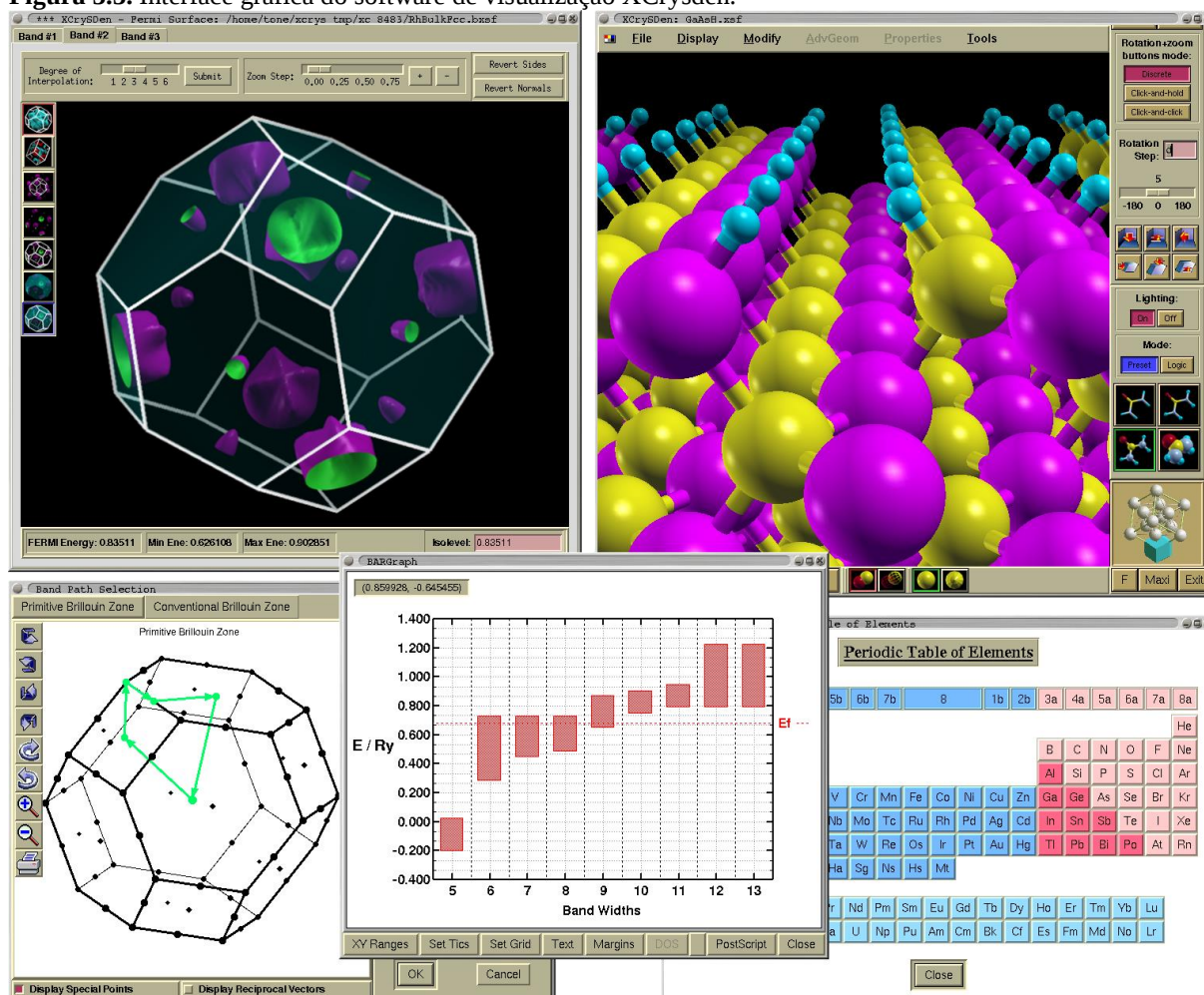
3.3. SOFTWARES

As simulações computacionais foram realizadas no software CRYSTAL¹⁰⁰⁻¹⁰¹, cuja licença foi adquirida pelo orientador deste trabalho. Esse software representa uma das mais poderosas ferramentas empregadas no estudo de sólidos cristalinos a partir da mecânica quântica existindo, até o momento, nove versões desse software (neste trabalho a versão empregada foi a CRYSTAL09). Os resultados obtidos possibilitam a análise das propriedades gerais de um sistema empregando-se o método Hartree-Fock ou a DFT, contando esta última com uma gama diversificada de funcionais de troca-correlação já implementados. O uso desse

programa é justificado pela capacidade de se analisar as propriedades estruturais, eletrônicas, dielétricas, ferroelétricas, vibracionais, magnéticas, elásticas, entre outras de um sistema. Além da grande eficiência para investigação de sistemas periódicos, o pacote CRYSTAL oferece a predição de sistemas cristalinos complexos com um custo computacional relativamente baixo em relação a outros softwares.¹³⁰

Outro software empregado no presente trabalho foi o programa XCrySden¹³¹⁻¹³² (Figura 3.3) que apresenta licença publica geral (GNU) . O seu emprego foi na análise de mapas de distribuição eletrônica ao longo do sistema e a visualização da célula unitária, permitindo que as propriedades estruturais do material fossem investigadas.

Figura 3.3. Interface gráfica do software de visualização XCrySden.



Disponível em: <<http://www.xcrysden.org/img/xcrysden-in-action.png>> Acesso em: agosto, 2018.

Ambos os softwares foram processados em um sistema Operacional Linux, também de licença GNU.

3.4. INFRAESTRUTURA

As simulações computacionais foram realizadas no Cluster do Grupo de Simulação Química (GSQ) (Figura 3.4a) da UEPG formado por sete computadores AMD Athlon X2 215 Quad-Core, 40 GB de RAM e 3,5 TB de espaço de armazenamento de dados; dois computadores octa-core AMD FX8150, 32 GB de RAM e 4 TB de espaço para armazenamento de dados; um computador AMD FX-4300 Quad-core, com 8 GB de RAM e 1 TB de espaço para armazenamento de dados; um computador Intel I7-7700 Quad-core, 8GB de RAM e 1 TB de espaço para armazenamento de dados. Ao todo, o Cluster do GSQ conta com 94 processadores, 200 GB de RAM e 10 TB de armazenamento.

Ademais, utilizou-se também dois sistemas HPC (Figura 3.4b) fabricados pela SGI, de sistema operacional Linux com distribuição SUSE server11.0. O sistema Alpha é composto por cinco nós de processamento e quarenta núcleos, 120 GB de RAM e 4 TB de espaço para armazenamento de dados, enquanto que o sistema Beta consiste em seis nós, sendo cinco nós com dois processadores Intel Xeon E5 -2660-v3 (20 processadores físicos) e um nó com um processador Intel Xeon E5-2620-v3 (16 processadores físicos), 2 placas NVIDIA Tesla K40m, 448 GB de RAM e 66 TB de armazenamento.

Figura 3.4. Ferramentas computacionais empregadas no presente trabalho. (a) Cluster do GSQ. (b) HPC fabricado pela SGI (Alpha e Beta).



(a)



(b)

Fonte: O AUTOR.

4. EFICIÊNCIA DOS FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO NA DESCRIÇÃO DAS PROPRIEDADES DE MATERIAIS MULTIFERRÓICOS

Simulações baseadas na DFT representam atualmente uma das mais importantes ferramentas teórico-computacionais para investigação de materiais do estado sólido. Em particular, a DFT descreve o sistema investigado em sua totalidade pela inserção do termo de E_{XC} , sendo este descrito por um funcional de troca-correlação. Em razão disso, dezenas de funcionais são reportados na literatura e a seleção destes é fundamental para garantir a representatividade dos resultados obtidos.

Uma vez que o presente trabalho tem como objetivo propor novos materiais multiferróicos e determinar de maneira completa como o multiferroísmo pode ser controlado em materiais de estrutura cristalina R3c, a escolha do funcional tem grande influência sobre a eficiência do estudo realizado. Frente a isso, três diferentes funcionais foram avaliados e comparados entre si com a finalidade de determinar o melhor funcional de troca-correlação para investigação dos materiais multiferróicos com base na sua eficiência na descrição das propriedades estruturais, minimização da energia e descrição do estado magnético fundamental para os materiais avaliados. Os funcionais avaliados foram o PBE, PBE0 e B3LYP, sendo estes um funcional não local, funcional híbrido e funcional híbrido altamente parametrizado, respectivamente. Esses funcionais foram selecionados em razão do número elevado de investigação das propriedades ferroelétricas em compostos sólidos e pelo fato de estarem automaticamente implementados nas rotinas de simulação computacional do CRYSTAL09.

4.1. APLICAÇÃO DOS FUNCIONAIS A MATERIAIS MULTIFERRÓICOS

Os materiais usados como referência no teste de funcional pertencem ao grupo do Níquel e foram selecionados devido à quantidade de resultados experimentais e teóricos disponíveis para o $PbNiO_3$ na literatura. O $PbNiO_3$ pode ser observado em três estruturas cristalinas diferentes: perovskita cúbica, perovskita ortorrômbica (tipo $GdFeO_3$ – Pnma) e LNO (R3c); sendo que as duas últimas são polimorfos que variam de acordo com a pressão a qual o material é submetido. Em todas essas estruturas observam-se os íons Pb^{4+} , Ni^{2+} e O^{2-} , onde os elétrons desemparelhados do sistema são oriundos dos átomos de Ni. Esse material se destaca pelo fato de apresentar o multiferroísmo em duas estruturas cristalinas diferentes (romboédrica e LNO) sob condições ambientes; contudo a estrutura LNO mostra-se

termodinamicamente mais estável.^{53;133-137} Outro fator decisivo para que este material fosse selecionado como referência para o estudo dos funcionais reside no fato de ser composto por átomos de Pb, observados também em outros nove materiais estudados nesse trabalho. Os demais materiais investigados na análise de funcional foram obtidos a partir da substituição dos átomos de Pb no sítio A da estrutura cristalina por átomos de Zr, Sn e Ge.

4.1.1. Propriedades Estruturais

As propriedades estruturais dos materiais ANiO_3 ($A = \text{Ge, Zr, Sn e Pb}$) foram investigadas através da avaliação dos parâmetros de rede, posições atômicas na célula unitária e comprimentos de ligação. Conforme apresentado na Tabela 4.1, os resultados obtidos para os parâmetros de rede dos materiais avaliados a partir cálculos DFT empregando os funcionais PBE, PBE0 e B3LYP estão em concordância com os resultados experimentais presentes na literatura para o PbNiO_3 . Em particular, os resultados da literatura para o material ZrNiO_3 referem-se a sua forma de filme fino, não oferecendo informações à respeito de sua estrutura cristalina na forma de bulk¹³⁸, enquanto que os materiais GeNiO_3 e SnNiO_3 ainda não foram reportados experimentalmente.

De modo geral, observa-se que os parâmetros de rede, bem como a estrutura cristalina aumentam à medida que o período do cátion A na tabela periódica aumenta; seguindo a ordem $\text{GeNiO}_3 < \text{SnNiO}_3 < \text{ZrNiO}_3 < \text{PbNiO}_3$. Todavia, o SnNiO_3 e o ZrNiO_3 possuem parâmetros de rede bastante semelhantes, sendo os valores mensurados para o segundo material ligeiramente maiores. Essa diferença pode ser atribuída aos raios iônicos observados para ambos os átomos e aos comprimentos de ligação medidos para cada modelo. O último fator é afetado principalmente pela diferença entre as hibridizações para os cátions A em cada um desses materiais (conforme melhor descrito no Capítulo 6).

Similarmente, os comprimentos de ligação obtidos variam na mesma ordem observada para os parâmetros de rede e denotam a representatividade dos funcionais empregados para descrição dos parâmetros estruturais do PbNiO_3 . A análise dos resultados obtidos sugere que a substituição dos cátions A exerce influência sobre os octaedros NiO_6 , sendo esta evidenciada pela diminuição dos comprimentos de ligação nesses octaedros de forma proporcional a redução dos comprimentos de ligação $[\text{AO}_6]$.

Tabela 4.1. Resultados teóricos obtidos para os parâmetros de rede (Å) da estrutura cristalina R3c dos materiais avaliados aplicando os níveis de cálculo DFT/PBE, DFT/PBE0 e DFT/B3LYP.

	PBE		PBE0		B3LYP		Exp.	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
GeNiO₃	5,057	13,340	4,992	13,172	5,037	13,333	-	-
ZrNiO₃	5,307	14,286	5,283	14,156	5,321	14,366	-	-
SnNiO₃	5,317	14,099	5,243	13,992	5,291	14,155	-	-
PbNiO₃	5,456	14,196	5,357	14,222	5,419	14,409	5,363 ^a	14,092 ^a

^a Resultados experimentais obtidos através de uma análise de Difração de raios X ¹³⁷

Fonte: O AUTOR.

Portanto, a análise das propriedades estruturais dos materiais investigados indica que a substituição dos cátions A na estrutura cristalina R3c não afeta a simetria da rede cristalina, uma vez que a distorção dos octaedros característica da estrutura R3c é mantida.

Tabela 4.2. Comprimentos de ligação observados nos octaedros presentes na estrutura cristalina R3c dos materiais avaliados a partir de cálculos de nível DFT/PBE, DFT/PBE0 e DFT/B3LYP. Os valores de O₁ e O₂ referem-se aos dois comprimentos de ligação observados nos octaedros [AO₆] e [BO₆].

Octaedro		PBE		PBE0		B3LYP		Exp. ^a	
		O ₁ (Å)	O ₂ (Å)	O ₁ (Å)	O ₂ (Å)	O ₁ (Å)	O ₂ (Å)	O ₁ (Å)	O ₂ (Å)
GeNiO₃	[NiO₆]	1,890	2,042	2,018	2,081	2,037	2,095	-	-
	[GeO₆]	2,028	2,096	1,857	2,003	1,870	2,035	-	-
ZrNiO₃	[NiO₆]	2,062	2,166	2,054	2,151	2,074	2,183	-	-
	[ZrO₆]	2,053	2,225	2,041	2,207	2,055	2,221	-	-
SnNiO₃	[NiO₆]	2,047	2,156	2,041	2,141	2,059	2,163	-	-
	[SnO₆]	2,082	2,184	2,041	2,142	2,060	2,164	-	-
PbNiO₃	[NiO₆]	2,062	2,166	2,053	2,225	2,070	2,157	2,071	2,109
	[PbO₆]	2,041	2,210	2,054	2,151	2,149	2,278	2,104	2,246

^a Resultados experimentais obtidos através de uma análise de Difração de raios X ¹³⁷

Fonte: O AUTOR.

4.1.2. Propriedades magnéticas

Os materiais multiferróicos são caracterizados pela coexistência de propriedades ferroelétricas e magnéticas em uma mesma fase cristalina do material e o multiferroísmo pode ser observado tanto no ordenamento AFM quanto no FM. O caráter magnético para cada material avaliado foi determinado por meio da comparação de energia entre as estruturas FM

e AFM. De tal modo, faz-se de extrema importância determinar a eficiência dos funcionais de troca-correlação na descrição dos acoplamentos magnéticos e do estado magnético fundamental dos materiais. Para tanto, os materiais usados como referência para o estudo de funcional tiveram suas propriedades magnéticas analisadas através do Modelo de Ising (Equação 1.2 e Equação 1.3) e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Diferença de energia entre as fases FM e AFM (ΔE_T) e constante de acoplamento magnético (J) para os materiais avaliados a partir de simulações computacionais baseadas em metodologias DFT/PBE, DFT/PBE0 e DFT/B3LYP.

		ΔE_T (mHartree)	J (K)
PBE	GeNiO₃	2,890 (FM)	120,1894
	ZrNiO₃	-2,106 (AFM)	-85,5083
	SnNiO₃	-1,165 (AFM)	-47,8468
	PbNiO₃	-8,289 (AFM)	-323,5818
PBE0	GeNiO₃	-3,000 (AFM)	-109,3990
	ZrNiO₃	0,103 (FM)	3,6236
	SnNiO₃	5,317 (FM)	191,1765
	PbNiO₃	8,241 (FM)	293,8845
B3LYP	GeNiO₃	-3,438 (AFM)	-121,7395
	ZrNiO₃	-0,116 (AFM)	-4,0468
	SnNiO₃	3,746 (FM)	130,6708
	PbNiO₃	-1,410 (AFM)	-49,5178

Fonte: O AUTOR.

A fase magnética mais estável é determinada de acordo com o estado de menor energia; portanto, um valor de ΔE_T positivo indica que a fase magnética mais estável apresenta ordenamento FM; enquanto que, um valor negativo indica que o ordenamento AFM é o mais estável para o material. Da mesma forma, o valor de J positivo indica a existência de acoplamento FM no sistema e os valores de J negativos sugerem uma interação AFM entre os cátions magnéticos do material.

Os resultados obtidos pelo funcional PBE indicam que o ordenamento AFM é mais estável para os materiais ZrNiO₃, SnNiO₃ e PbNiO₃ enquanto que GeNiO₃ apresenta estado magnético fundamental com ordenamento FM. Por sua vez, o funcional PBE0 sugere que o ordenamento AFM como o mais estável apenas para o GeNiO₃ e que os demais materiais apresentam ordenamento FM. Por outro lado, o funcional B3LYP indica um ordenamento

AFM para os materiais GeNiO_3 , PbNiO_3 e ZrNiO_3 , da mesma forma que sugere um acoplamento FM para o SnNiO_3 .

A eficiência dos funcionais empregados foi determinada de acordo com a sua descrição do estado magnético fundamental para os materiais investigados. Para o PbNiO_3 , os resultados experimentais e teóricos disponíveis na literatura mostram que o seu estado magnético na fase R3c sob condições ambientes é AFM.^{53;134-135;137;139-140} Portanto, os resultados obtidos por meio dos funcionais PBE e B3LYP para esse material estão em concordância com o esperado, mas o funcional PBE0 falha na descrição da natureza da interação magnética entre os cátions de Ni. Para os demais materiais avaliados, o estado magnético fundamental ainda não foram avaliados por meio de análises computacionais ou abordagens experimentais.

4.2. COMPARAÇÃO DOS FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO

O presente trabalho avaliou a eficiência de três diferentes funcionais de troca-correlação para investigação das propriedades de materiais multiferróicos. Conforme previamente apresentado, cada um dos funcionais avaliados pertence a um tipo diferente de funcional para descrição do termo de E_{XC} em simulações baseadas na DFT. De modo superficial, o funcional PBE emprega uma abordagem não local para descrição deste termo em um sistema, baseando-se em um gradiente da densidade eletrônica (primeira derivada de ρ em função de sua posição); o formalismo dessa aproximação é apresentado na Equação 1.8 e determina a energia de troca-correlação através da soma de ambas as energias troca e da energia de correlação sendo ambos os valores negativos.

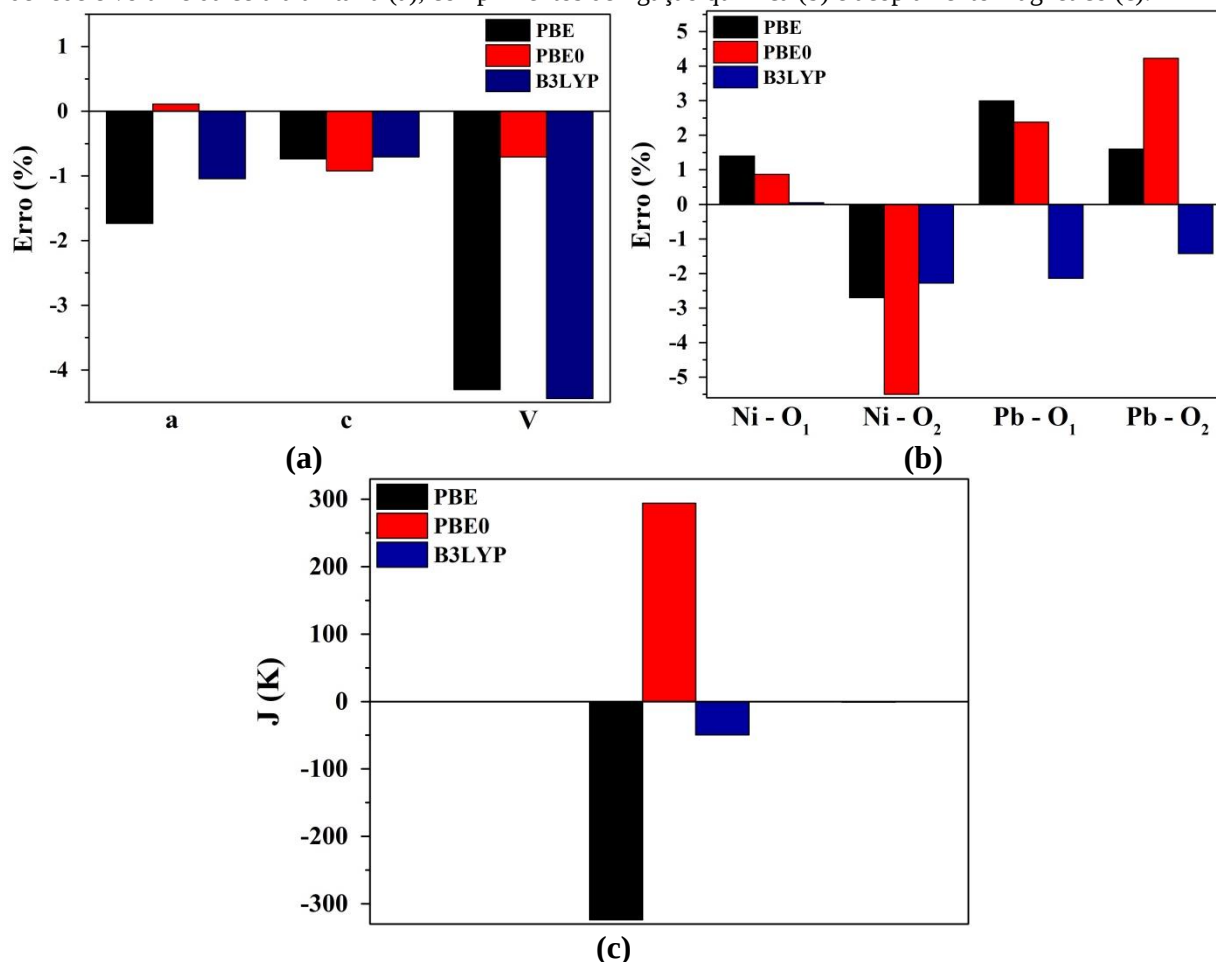
Da mesma forma, o PBE0 foi o segundo funcional empregado para investigação dos materiais e consiste em um funcional híbrido obtido a partir do aumento da porcentagem da contribuição do método HF no funcional PBE para 25 %. Tal aumento visa à minimização da superestimação de fatores decorrentes da interação entre os elétrons. Sobretudo, esse funcional caracteriza-se pelo fato de não apresentar parâmetros ajustáveis em sua formulação (Equação 1.14 e Equação 1.15). O terceiro funcional avaliado foi o funcional híbrido B3LYP (Equação 1.13), sendo este caracterizado pelo uso de três parâmetros empíricos (a , b e c) para adequação dos resultados teóricos aos resultados experimentais e constantes termoquímicas c_1 , c_2 e c_3 também para parametrização de resultados. De tal modo, no presente trabalho foi avaliada a eficiência de dois funcionais híbridos e um funcional não local no estudo das propriedades de materiais multiferróicos. Embora o PBE0 e o B3LYP sejam ambos

funcionais híbridos, as principais diferenças entre estes são: i) o PBE0 emprega uma porcentagem de 25% de parametrização HF, sendo 5 % maior do que a observada para o B3LYP; ii) o funcional B3LYP conta com elevado grau de parametrização em seu formalismo.

Os resultados para os parâmetros de rede, comprimentos de ligação e acoplamento magnético por meio de cada um dos funcionais empregados foram avaliados e usados como base para determinação de sua eficiência, de modo que os erros percentuais em relação a medidas experimentais para o PbNiO_3 compõe a Figura 4.1. A partir dos resultados apresentados na Figura 4.1a, observa-se que o funcional PBE0 apresenta maior eficiência na descrição do parâmetro de rede a e do volume da célula unitária, enquanto que os parâmetros de rede c foram melhores descritos pelos funcionais PBE e B3LYP. Contudo, nota-se que a variação observada pelos funcionais PBE e B3LYP na medida dos parâmetros de rede a e volume da célula unitária é muito superior ao erro percentual do PBE0 na avaliação do parâmetro de rede c . Assim sendo, o funcional PBE0 apresenta os melhores resultados para determinação das propriedades da célula unitária da estrutura R3c dos materiais investigados. Isso pode ser justificado pela maior porcentagem de parametrização HF responsável pela minimização da superestimação de fatores decorrentes da interação entre os elétrons do sistema.⁹²

Em relação à descrição dos comprimentos de ligação nos materiais investigados, observou-se que o funcional B3LYP possui a maior eficiência para determinação desses valores na célula unitária, uma vez que apresenta o menor erro percentual relativo para todas as ligações medidas no material (Figura 4.1b). Particularmente, o funcional PBE mostra-se mais eficiente do que o PBE0 para ligações mais longas ($\text{Ni} - \text{O}_1$ e $\text{Pb} - \text{O}_1$), enquanto que, o PBE0 apresenta os melhores resultados em relação ao PBE para ligações mais curtas ($\text{Ni} - \text{O}_1$ e $\text{Pb} - \text{O}_1$). Possivelmente, a mudança de eficiência de acordo com a distância pode ser atribuída ao gradiente empregado por cada funcional na descrição do comportamento da densidade eletrônica no sistema.

Figura 4.1. Erros relativos dos cálculos DFT/PBE, DFT/PBE0 e DFT/B3LYP na determinação dos parâmetros de rede e volume da célula unitária (a), comprimentos de ligação química (b) e acoplamento magnético (c).



Fonte: O AUTOR.

Por fim, a eficiência dos funcionais empregados foi avaliada por meio da medida da constante de acoplamento magnético J dos materiais investigados (Figura 4.1c), de modo que a representatividade dos resultados foi determinada considerando apenas a predição do estado magnético fundamental, não avaliando a magnitude da constante J . Assim como para os parâmetros estruturais, apenas o estado magnético mais estável do PbNiO_3 foi reportado até o momento e os resultados encontrados apontam um ordenamento AFM. Portanto, os funcionais PBE e B3LYP descreveram com precisão o ordenamento magnético de menor energia esperado para esse material, enquanto que o funcional PBE0 falha na predição dessa característica do sistema. Contudo, os resultados obtidos sugerem que os funcionais PBE e PBE0 superestimam as constantes de acoplamento magnético J e isso pode ser justificado pelo fato destes não empregarem nenhum tipo de parametrização empírica e tende a superestimar propriedades do material em virtude da forma como a densidade eletrônica é interpretada.^{85;89-90}

Além da maior eficiência do B3LYP na determinação dos comprimentos de ligação, parâmetro de rede c , da constante de acoplamento J e do estado fundamental magnético para

os materiais, destaca-se que o emprego do PBE0 no estudo de um grande número de materiais pode oferecer precisão elevada na determinação das propriedades de um determinado material, mas falha na análise de outro material que seja semelhante e/ou apresente as mesmas propriedades.⁸⁰ Portanto, com base nos resultados apresentados por cada um dos funcionais testados, selecionou-se o funcional B3LYP para investigação dos demais materiais multiferróicos investigados no presente trabalho.

5. ANÁLISE ESTRUTURAL, PROPRIEDADES ELÁSTICAS E ESTABILIDADE TERMODINÂMICA

As propriedades estruturais de um sólido cristalino apresentam grande influência sobre as propriedades esperadas para o material; portanto, o estudo destas é de suma importância para uma descrição completa de um determinado material. No caso de materiais multiferróicos, a relação entre estrutura e propriedade mostra-se ainda mais acentuada, uma vez que um número reduzido de estruturas cristalinas pode apresentar o acoplamento entre as propriedades ferroelétricas e magnéticas.

No presente trabalho, a estrutura cristalina dos materiais foi otimizada em relação à energia total do sistema, sendo esta dependente dos parâmetros estruturais e posições atômicas dos átomos no interior da célula unitária. Para tanto, foi considerado um ordenamento magnético FM; a estrutura otimizada foi utilizada também para estudo de sistemas com ordenamento AFM e FeM (nos materiais onde o magnetismo é oriundo de dois cátions magnéticos), obtidos a partir da modificação da orientação de cada átomo magnético no material. Desse modo, as propriedades estruturais de um material não são alteradas com a modificação da orientação dos spins.

As propriedades estruturais foram avaliadas em conjunto com as propriedades elásticas e estabilidade termodinâmica do sistema. As propriedades elásticas foram avaliadas através da aplicação de uma pressão isostática sob a célula unitária; o comportamento do material em relação à aplicação de pressão foi analisado a partir da Equação de Estado proposta por Birch-Murnaghan. Por meio desta, é possível determinar a pressão máxima à qual o material pode ser submetido sem que sua fase cristalina seja destruída (*bulk modulus*). Por sua vez, a estabilidade termodinâmica do sistema foi avaliada com base no valor da energia livre de Gibbs (ΔG) obtida a partir dos cálculos vibracionais realizados.

Deste modo, o presente capítulo apresenta uma descrição aprofundada da estrutura dos materiais e da estabilidade esperada para esses materiais sob condições ambientes e sob pressões elevadas. Com base nos resultados apresentados, espera-se estimar a possibilidade de síntese desses materiais bem como seu potencial para aplicação tecnológica, já que esta é totalmente dependente da estabilidade estrutural e termodinâmica do sistema.

5.1. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

As propriedades estruturais dos materiais foram investigadas a partir dos parâmetros de rede, comprimentos de ligação, grau de distorção dos octaedros (Δ) e fator de tolerância de Goldschmit (Equação 1.1). No caso dos materiais pertencentes ao grupo do Ni, os resultados apresentados na Tabela 5.1 e Tabela 5.2 indicam que os parâmetros de rede e comprimentos de ligação aumentam na ordem $\text{GeNiO}_3 < \text{TiNiO}_3 < \text{HfNiO}_3 < \text{SnNiO}_3 < \text{ZrNiO}_3 < \text{PbNiO}_3$ para o Subgrupo 1 e na ordem $\text{NiGeO}_3 < \text{NiTiO}_3 < \text{NiHfO}_3 < \text{NiSnO}_3 < \text{NiZrO}_3 < \text{NiPbO}_3$ para o Subgrupo 2; de modo geral, o aumento ocorre a medida que o período dos cátions variantes aumenta. Em ambos os subgrupos, os parâmetros de célula unitária e comprimentos de ligação para materiais com cátions pertencentes ao mesmo período da Tabela Periódica são semelhantes e os valores observados para os materiais compostos por cátions de metais de transição são levemente superiores aqueles dos materiais compostos por cátions do Grupo 14.

Por sua vez, a análise dos comprimentos de ligação denota que a modificação química dos materiais, seja esta nos sítios A ou B da estrutura cristalina, afeta os comprimentos de ligação Ni – O na mesma proporção observada para os parâmetros de rede da célula unitária. Portanto, as ligações A – O e B – O são mais longas do que as ligações Ni – O.

Em particular, os materiais formados por cátions Hf não seguem o padrão observado para os dois subgrupos devido ao efeito de blindagem acentuado que resulta em uma redução do seu raio iônico para valores menores que dos cátions de Zr e Sn, por exemplo. Isso ocorre devido a uma blindagem ineficiente da carga nuclear pelos orbitais 4f totalmente preenchidos resultando numa atração intensa dos elétrons dos orbitais 6s, sendo esta responsável pelo raio iônico reduzido. Esse efeito é chamado de contração lantanídica.¹⁴¹

Visando oferecer uma análise mais aprofundada do grau de distorção na estrutura cristalina R3c em função da modificação química dos materiais, o grau de distorção dos octaedros (Δ) foi obtido a partir da Equação 5.1, onde d_i é o comprimento da ligação Cátion – O e d_m representa o comprimento médio das ligações que compõe o octaedro. Os resultados obtidos mostram que os octaedros $[\text{NiO}_6]$ são menos distorcidos do que os octaedros $[\text{AO}_6]$ e $[\text{BO}_6]$ exceto para o material SnNiO_3 que apresenta praticamente um mesmo valor de Δ para os dois octaedros na estrutura. O maior grau de distorção observado para os materiais do Grupo I refere-se aos octaedros $[\text{TiO}_6]$ tanto nos materiais NiTiO_3 quanto nos materiais TiNiO_3 e o elevado grau de distorção nos octaedros deve-se ao fato de que os átomos de Ti usualmente compõe octaedros orientados ao longo da direção z [001] em sólidos cristalinos,

enquanto que na estrutura R3c os octaedros são orientados nas direções x e y [111]. Em contrapartida, os octaedros [SnO₆] apresentam o menor grau de distorção tanto no SnNiO₃ quanto no material NiSnO₃ devido a maior comodidade dos cátions de Sn em octaedros orientados na direção [111], característica da estrutura LNO.

$$\Delta = \frac{1}{6} \sum_i \left\{ \frac{(d_i - d_m)^2}{d_m} \right\} \quad (5.1)$$

Tabela 5.1. Resultados teóricos para os parâmetros de rede (Å) para os materiais dos materiais pertencentes ao Grupo do Níquel aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP.

Experimental				Teórico		
Subgrupo I						
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
TiNiO ₃	5,081	13,862	-	-	5,075 ^a	13,996 ^a
GeNiO ₃	5,037	13,333	-	-	-	-
ZrNiO ₃	5,321	14,366	-	-	-	-
SnNiO ₃	5,291	14,155	-	-	-	-
HfNiO ₃	5,270	14,354	-	-	-	-
PbNiO ₃	5,419	14,409	5,363 ^b	14,092 ^b	5,431 ^c	14,358 ^c
Subgrupo II						
NiTiO ₃	5,078	13,866	5,030 ^d	13,787 ^d	5,075 ^e	13,996 ^e
NiGeO ₃	5,036	13,335	-	-	-	-
NiZrO ₃	5,321	14,363	-	-	-	-
NiSnO ₃	5,292	14,157	-	-	-	-
NiHfO ₃	5,270	14,355	-	-	-	-
NiPbO ₃	5,421	14,410	-	-	-	-

Resultados referentes aos trabalhos de:

^a Resultados teóricos obtidos a partir de uma abordagem DFT/GGA+U¹⁴²

^b Resultados experimentais obtidos através de uma análise de Difração de raios¹³⁶

^c Resultados teóricos obtidos a partir de uma abordagem DFT/GGA+U⁵³

^d Resultados experimentais obtidos através de uma análise de Difração de raios X¹⁴³

^e Resultados teóricos obtidos a partir de uma abordagem DFT/GGA+U¹⁴³

Fonte: O AUTOR.

A eficiência da metodologia empregada no presente trabalho foi avaliada, uma vez que os resultados estruturais obtidos para os materiais TiNiO₃, PbNiO₃ e NiTiO₃ estão em concordância com outros resultados experimentais e teórico-computacionais presentes na literatura.^{53;137;143} Para os demais materiais não há relatos científicos na fase cristalina R3c (ZrNiO₃, NiSnO₃ e NiPbO₃) ou em nenhuma outra fase cristalina, de modo que esse trabalho representa os primeiros relatos para os materiais GeNiO₃, SnNiO₃, HfNiO₃, NiGeO₃, NiZrO₃

e NiHfO_3 na literatura. Sobretudo, com base nos resultados obtidos para as propriedades estruturais, observa-se que tanto os parâmetros de rede quanto os comprimentos de ligação no interior dos materiais são muito semelhantes sugerindo que os sítios A e B são iguais e que a inversão de cátions não afeta as propriedades estruturais do material.

Tabela 5.2. Resultados teóricos para os comprimentos de ligação ($\text{\AA}$), grau de distorção (Δ) para cada octaedro e fator de tolerância de Goldschmit (t) para os materiais pertencentes ao Grupo do Níquel aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. Os valores de O_1 e O_2 referem-se aos dois comprimentos de ligação observados em cada octaedro.

Octaedro		Comprimento de ligação		Δ (10^{-4})	t
		O ₁ (Å)	O ₂ (Å)		
Subgrupo 1					
TiNiO ₃	[NiO ₆]	2,059	2,120	2,137	0,709
	[TiO ₆]	1,870	2,145	46,91	
GeNiO ₃	[NiO ₆]	2,037	2,095	1,970	0,653
	[GeO ₆]	1,870	2,035	17,85	
ZrNiO ₃	[NiO ₆]	2,074	2,183	6,556	0,717
	[ZrO ₆]	2,055	2,221	15,07	
SnNiO ₃	[NiO ₆]	2,059	2,163	6,068	0,678
	[SnO ₆]	2,060	2,164	6,062	
HfNiO ₃	[NiO ₆]	2,070	2,184	7,181	0,714
	[HfO ₆]	2,039	2,174	10,26	
PbNiO ₃	[NiO ₆]	2,070	2,157	4,236	0,736
	[PbO ₆]	2,149	2,278	8,491	
Subgrupo 2					
NiTiO ₃	[NiO ₆]	2,059	2,120	2,171	0,737
	[TiO ₆]	1,870	2,145	46,97	
NiGeO ₃	[NiO ₆]	2,039	2,095	1,829	0,766
	[GeO ₆]	1,867	2,039	19,548	
NiZrO ₃	[NiO ₆]	2,075	2,184	6,526	0,697
	[ZrO ₆]	2,052	2,222	15,761	
NiSnO ₃	[NiO ₆]	2,061	2,164	5,945	0,737
	[SnO ₆]	2,060	2,165	6,154	
NiHfO ₃	[NiO ₆]	2,071	2,184	7,139	0,700
	[HfO ₆]	2,039	2,175	10,356	
NiPbO ₃	[NiO ₆]	2,071	2,157	4,117	0,679
	[PbO ₆]	2,149	2,279	8,712	

Fonte: O AUTOR.

O segundo grupo avaliado no presente trabalho é o grupo do Ferro II, sendo este formado por materiais multiferróicos propostos a partir da modificação dos átomos de Ti do material FeTiO_3 por átomos de Ge, Zr, Sn e Hf, resultando nos materiais FeGeO_3 , FeZrO_3 , FeSnO_3 e FeHfO_3 . Nesses materiais, o magnetismo é originado pela existência de elétrons

desemparelhados nos orbitais do íon de Fe^{2+} . Os valores obtidos para os parâmetros de rede (Tabela 5.3) e comprimentos de ligação do material (Tabela 5.4) evidenciam um comportamento similar ao observado para os materiais pertencentes ao grupo do Ni, desde que aumentam à medida que o período do cátion B aumenta ($\text{FeGeO}_3 < \text{FeTiO}_3 < \text{FeHfO}_3 < \text{FeSnO}_3 < \text{FeZrO}_3$); contudo, o FeHfO_3 representa uma exceção para o padrão acima devido ao efeito de blindagem elevado presente nos átomos de Hf, fazendo com que estes apresentem parâmetros de rede e comprimentos de ligação intermediários em relação aos materiais com cátions B oriundos do terceiro e quarto períodos da Tabela Periódica. Da mesma forma, observa-se que, em um mesmo período, os materiais formados por cátions B pertencentes ao Grupo 14 possuem parâmetros de rede e comprimentos de ligação levemente reduzidos frente aos materiais compostos por metais de transição devido à maior interação dos orbitais de fronteira do cátion com os átomos de O.

Tabela 5.3. Resultados teóricos para os parâmetros de rede (Å) para os materiais pertencentes ao Grupo do Ferro II aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP.

	Experimental				Teórico	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
FeTiO₃	5,191	13,800	5,127 ^a	13,723 ^a	5,168 ^b	13,899 ^b
FeGeO₃	5,148	13,260	5,05 ^c	14,16 ^c	-	-
FeZrO₃	5,435	14,387	-	-	-	-
FeSnO₃	5,412	14,138	-	-	5,42 ^d	14,63 ^d
FeHfO₃	5,389	14,310	-	-	-	-

^a Resultados experimentais obtidos através de uma análise de Difração de raios X¹⁴⁴

^b Resultados teóricos obtidos a partir de uma abordagem DFT/B3LYP ambos implementados no pacote CRYTAL03¹⁴⁵

^c Resultados experimentais obtidos através de uma análise de Difração de raios X¹⁴⁶

^d Resultados teóricos obtidos a partir de uma abordagem DFT/GGA+U¹⁴⁷

Fonte: O AUTOR.

Além disso, a Tabela 5.4 apresenta o grau de distorção para os materiais desse grupo. Conforme apresentado, os octaedros $[\text{FeO}_6]$ apresentam maior distorção do que os octaedros $[\text{BO}_6]$ no materiais FeZrO_3 , FeSnO_3 e FeHfO_3 ; o contrário é observado para os materiais FeTiO_3 e FeGeO_3 . O maior grau de distorção dos octaedros é observado para os octaedros $[\text{TiO}_6]$, enquanto que os octaedros $[\text{SnO}_6]$ são os menos distorcidos na estrutura; o grau de distorção para esses dois octaedros deve-se a comodidade do cátion em um sítio orientado na direção $[111]$.

Destaca-se que os resultados estruturais obtidos para os materiais FeTiO_3 , FeGeO_3 e FeSnO_3 estão em concordância com outros resultados experimentais e teórico-computacionais presentes na literatura, mostrando uma boa eficiência da metodologia DFT/B3LYP para

descrição da estrutura dos materiais investigados.¹⁴⁴⁻¹⁴⁷. Para os demais materiais pertencentes a este grupo não há foram encontrados outros resultados para comparação. De tal modo, o presente trabalho apresenta a primeira descrição dos materiais FeHfO₃ e FeZrO₃ na fase LNO.

Tabela 5.4. Resultados teóricos para os comprimentos de ligação (Å), grau de distorção (Δ) para cada octaedro e fator de tolerância de Goldschmit (t) para os materiais pertencentes ao Grupo do Ferro II aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. Os valores de O₁ e O₂ referem-se aos dois comprimentos de ligação observados em cada octaedro.

	Octaedro	Comprimento de ligação		Δ (10^{-4})	t
		O ₁ (Å)	O ₂ (Å)		
FeTiO₃	[FeO₆]	2,1023	2,2099	6,2263	0,700
	[TiO₆]	1,8733	2,1481	46,4959	
FeGeO₃	[FeO₆]	2,0828	2,2096	8,7265	0,727
	[GeO₆]	1,8812	2,0269	13,89910	
FeZrO₃	[FeO₆]	2,1038	2,3037	20,5703	0,662
	[ZrO₆]	2,0654	2,2123	11,793	
FeSnO₃	[FeO₆]	2,0935	2,2802	18,2218	0,721
	[SnO₆]	2,0727	2,1579	4,0558	
FeHfO₃	[FeO₆]	2,1025	2,2954	19,2386	0,665
	[HfO₆]	2,0524	2,1677	7,4647	

Fonte: O AUTOR.

Por sua vez, os materiais pertencentes ao Grupo do Ferro III tiveram as suas propriedades estruturais avaliadas e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.5 e Tabela 5.6. Consoante ao apresentado nas referidas tabelas, os parâmetros de rede e comprimentos de ligação para os materiais aumentam em função do período do cátion trocável, assim como observado para os materiais dos grupos do Níquel e do Ferro II. Em particular, a análise dos comprimentos de ligação denota que as ligações Bi – O, V – O e Pb – O são mais longas que as ligações Fe – O e estas são maiores do que as ligações A – O; isso ocorre devido a diferença do raio atômico e a diferença de energia entre os orbitais de valência entre os cátions e os íons de O. Os valores obtidos para o BFO estão em concordância com resultados experimentais e teóricos presentes na literatura, enquanto que os demais materiais foram investigados apenas em outras estruturas cristalinas. Portanto, o presente trabalho representa o primeiro estudo também para os materiais AlFeO₃, AlFeO₃, FeVO₃ e PbFeO₃ na fase LNO. A análise do grau de distorção para os materiais desse grupo evidenciam que os octaedros [FeO₆] são mais distorcidos do que os octaedros [AlO₆], [VO₆] e [PbO₆], enquanto que no BFO os octaedros [BiO₆] possuem a maior distorção. Além disso,

destaca-se que os octaedros com maior e menor distorção são ambos observados no FeVO_3 , sendo estes o $[\text{FeO}_6]$ e $[\text{VO}_6]$, respectivamente.

Tabela 5.5. Resultados teóricos para os parâmetros de rede (Å) para os materiais pertencentes ao Grupo do Ferro III aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP.

	Experimental				Teórico	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
AlFeO₃	4,980	13,318	-	-	-	-
FeAlO₃	4,976	13,315	-	-	-	-
FeVO₃	5,130	13,917	-	-	-	-
PbFeO₃	5,602	14,351	-	-	-	-
BiFeO₃	5,627	14,162	5,579 ^a	13,870 ^a	5,630 ^b	14,120 ^b

^a Resultados experimentais obtidos através de uma análise de Difração de raios X¹⁴⁸

^b Resultados teóricos obtidos a partir de uma abordagem DFT/LDA+U – OSEP¹⁴⁹

Fonte: O AUTOR.

Tabela 5.6. Resultados teóricos para os comprimentos de ligação (Å), grau de distorção (Δ) para cada octaedro e fator de tolerância de Goldschmit (t) para os materiais pertencentes ao Grupo do Ferro III aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. Os valores de O_1 e O_2 referem-se aos dois comprimentos de ligação observados em cada octaedro.

	Octaedro	Comprimento de ligação		Δ (10^{-4})	t
		O_1 (Å)	O_2 (Å)		
AlFeO₃	[AlO₆]	1,8795	2,0054	10,50	0,669
	[FeO₆]	1,9603	2,1537	22,62	
FeAlO₃	[FeO₆]	1,9604	2,1561	22,60	0,747
	[AlO₆]	1,8783	2,0070	10,97	
FeVO₃	[FeO₆]	1,9545	2,1991	34,68	0,709
	[VO₆]	2,0124	2,0879	3,40	
PbFeO₃	[PbO₆]	2,3668	2,4494	2,94	0,752
	[FeO₆]	1,9963	2,1781	18,97	
BiFeO₃	[BiO₆]	2,2671	2,4876	21,51	0,840
	[FeO₆]	1,9955	2,1549	14,75	

Fonte: O AUTOR.

Por fim, as propriedades estruturais dos materiais componentes do grupo do Chumbo são apresentadas na Tabela 5.7 e Tabela 5.8; os resultados mostram que os parâmetros de rede seguem o mesmo padrão de variação do raio do cátion B para todos os materiais, de modo que os parâmetros de rede e comprimentos de ligação aumentam na ordem $\text{PbCuO}_3 < \text{PbCoO}_3 < \text{PbCrO}_3 < \text{PbVO}_3 < \text{PbMnO}_3 < \text{PbFeO}_3$. Sobretudo, destaca-se que as ligações Pb – O são as mais longas nos materiais investigados. Para os materiais componentes a esse grupo, o

presente trabalho apresenta os primeiros resultados reportados na estrutura cristalina R3c, uma vez que o material PbVO_3 foi descrito nas fases cúbicas¹⁵⁰ e tetragonal¹⁵¹⁻¹⁵⁴; o PbCrO_3 fora reportado nas fases $\text{Pm}3\text{m}$ ^{151;155-159} e *rock-salt*¹⁶⁰; os resultados para o PbCoO_3 referem-se as estruturas R-3¹⁶¹ e $\text{Pm}3\text{m}$ ¹³³ enquanto que o PbMnO_3 foi reportado nas fases $\text{P4}/\text{mmm}$ ¹⁵¹, $\text{C2}/\text{c}$ ¹⁶² e $\text{A2}/\text{m}$ ¹⁶³. Destaca-se o grande número de trabalhos científicos focados nos materiais PbCrO_3 e PbVO_3 que se mostram muito superiores ao observado para os demais materiais propostos no presente trabalho. Por sua vez, não foram encontrados manuscritos científicos focados em nenhuma estrutura para os materiais PbCuO_3 .

Tabela 5.7. Resultados teóricos para os parâmetros de rede (Å) para os materiais dos materiais pertencentes ao Grupo do Chumbo aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP.

	Exper.						Teór.		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
PbVO₃	5,568	5,568	14,249	-	-	-	-	-	-
PbCrO₃	5,535	5,535	14,003	-	-	-	-	-	-
PbMnO₃	5,582	5,582	14,805	-	-	-	-	-	-
PbFeO₃	5,602	5,602	14,351	-	-	-	-	-	-
PbCoO₃	5,520	5,520	14,477	-	-	-	-	-	-
PbCuO₃	5,445	5,445	14,549	-	-	-	-	-	-

Fonte: O AUTOR.

Em particular, o grau de distorção observado para cada material indica que os octaedros $[\text{PbO}_6]$ são os mais distorcidos nas estruturas dos materiais PbCrO_3 , PbCuO_3 , e PbVO_3 , enquanto que os octaedros $[\text{BO}_6]$ apresentam a maior distorção nos demais materiais. Dentre os materiais propostos, observa-se que os octaedros $[\text{CrO}_6]$ no PbCrO_3 apresentam a menor distorção e são os mais próximos de octaedros perfeitos; por sua vez, no PbFeO_3 os octaedros $[\text{FeO}_6]$ possuem a maior distorção dentre todos os materiais investigados no presente trabalho. De modo geral, os valores obtidos mostram que a modificação química dos sítios B não modifica a simetria característica para a estrutura LNO, mesmo que os valores de Δ sejam diferentes para cada material.

Tabela 5.8. Resultados teóricos para os comprimentos de ligação (Å), grau de distorção (Δ) para cada octaedro e fator de tolerância de Goldschmit (t) para os materiais pertencentes ao Grupo do Chumbo aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. Os valores de O_1 e O_2 referem-se aos dois comprimentos de ligação observados em cada octaedro.

	Octaedro	Comprimento de ligação		Δ (10^{-4})	t
		O_1 (Å)	O_2 (Å)		
PbVO₃	[PbO₆]	2,3212	2,5195	16,78	0,754
	[VO₆]	2,0394	2,0948	1,79	
PbCrO₃	[PbO₆]	2,3244	2,4898	11,80	0,699
	[CrO₆]	2,0239	2,0589	0,73	
PbMnO₃	[PbO₆]	2,1680	2,2822	6,58	0,690
	[MnO₆]	2,1348	2,3271	18,57	
PbFeO₃	[PbO₆]	2,3668	2,4494	2,94	0,752
	[FeO₆]	1,9963	2,1781	18,97	
PbCoO₃	[PbO₆]	2,2359	2,3681	8,24	0,717
	[CoO₆]	2,0260	2,2033	17,57	
PbCuO₃	[PbO₆]	2,1635	2,2857	7,54	0,722
	[CuO₆]	2,0843	2,1705	4,10	

Fonte: O AUTOR.

Os valores de t para todos os materiais variam de 0,653 (GeNiO₃) a 0,840 (BFO) característicos de estruturas perovskita ortorrômbicas, tais como a R3c. Além disso, avaliando-se o valor de t para cada material com base nas observações de Fujita, *et al.* (2016) e Benedek e Fennie (2013) é possível afirmar que todos os materiais propostos possuem propriedades ferroelétricas oriundas de distorções estruturais, tais como a rotação dos octaedros [AO₆] e [BO₆] na estrutura. Da mesma forma, a análise dos parâmetros estruturais para os materiais propostos no presente trabalho mostra que a modificação química da estrutura, embora modifique o grau de distorção cristalina nos octaedros formados ao redor dos cátions A e B, não causa grandes distorções na estrutura cristalina LNO e, consequentemente, as propriedades ferroelétricas elevadas comuns a essa estrutura não são afetadas.

Sobretudo, a análise estrutural sugere também que a estrutura R3c mostra-se suscetível às modificações químicas propostas no presente trabalho; portanto, espera-se que os materiais investigados sejam estáveis a condições ambientes e possam ser obtidos por meio de técnicas de síntese características para obtenção de estruturas LNO. Ainda, os resultados

obtidos sugerem que, mesmo após a modificação química da estrutura cristalina R3c com cátions com naturezas químicas distintas ou diferentes estados de oxidação, a possibilidade de se observar o multiferroísmo nesse tipo de estrutura não é afetada.

5.2. PROPRIEDADES ELÁSTICAS E ESTABILIDADE TERMODINÂMICA

Os resultados obtidos para as propriedades estruturais dos materiais propostos nesse trabalho sugerem que a estrutura LNO comporte-se de modo regular em função da natureza dos átomos constituintes. Contudo, uma vez que o presente trabalho visa o desenvolvimento de novos materiais multiferróicos para aplicação tecnológica, faz-se necessário determinar a estabilidade de cada um dos materiais investigados. Para tanto, foram avaliadas tanto as propriedades elásticas quanto a estabilidade termodinâmica para cada material. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.9.

A análise de *bulk modulus* para um material oferece o valor de pressão máximo a qual um material pode ser submetido sem que sua estrutura cristalina seja modificada. Um valor elevado de *bulk modulus* sugere a possibilidade de um material ser obtido na forma de filmes finos permitindo sua aplicação em diversos dispositivos eletrônicos. Nesse contexto, o BFO foi selecionado como referência para avaliação da possibilidade de aplicação como filmes finos, devido a resultados bem sucedidos reportados na literatura.^{55;164} Por outro lado, um valor negativo de *bulk modulus* representa uma instabilidade termodinâmica conforme predito pelo princípio de Le-Chatelier. Para todos os materiais investigados no presente trabalho foram observados valores positivos de *bulk modulus*; todavia, para os materiais SnNiO₃ e NiPbO₃ são observados valores menores do que para o BFO e por isso, espera-se que a aplicação desses materiais na forma de filmes finos seja prejudicada devido ao valor de *bulk modulus* reduzido. Para os demais materiais investigados, os valores elevados de *band gap* apontam estes como alternativas em potencial para aplicação em dispositivos eletrônicos variados.

Tabela 5.9. *Bulk Modulus* (GPa), Energia Livre de Gibbs de Formação (G) e estruturas conhecidas para os materiais investigados nos Grupos do Níquel, Ferro II, Ferro III e Chumbo.

	<i>Bulk Modulus</i>	G (kJ.mol ⁻¹)
Grupo do Níquel		
Subgrupo 1		
TiNiO₃	193,03	-16,1679
GeNiO₃	211,49	-12,0491
ZrNiO₃	202,92	-14,6890
SnNiO₃	44,16	-14,7161
HfNiO₃	191,58	-20,4670
PbNiO₃	257,50	-18,4981
Subgrupo 2		
NiTiO₃	198,28	-12,9124
NiGeO₃	206,76	-11,8943
NiZrO₃	176,73	-14,5978
NiSnO₃	159,54	-17,9970
NiHfO₃	190,80	-16,5003
NiPbO₃	79,86	-19,2225
Grupo do Ferro II		
FeTiO₃	180,01	-14,397
FeGeO₃	204,30	-8,820
FeZrO₃	224,53	-16,820
FeSnO₃	185,42	-16,491
FeHfO₃	160,55	-18,075
Grupo do Ferro III		
AlFeO₃	224,88	-12,0450
FeAlO₃	226,49	-10,2202
FeVO₃	211,13	-16,2093
PbFeO₃	152,60	-25,3388
BiFeO₃	101,44	-22,2048
Grupo do Chumbo		
PbVO₃	90,30	-16,0208
PbCrO₃	135,55	-25,2973
PbMnO₃	152,35	-29,1627
PbFeO₃	152,60	-25,3388
PbCoO₃	158,91	-21,0908
PbCuO₃	98,14	-5,5959

Fonte: O AUTOR.

Os resultados teóricos obtidos para o BFO estão em concordância com resultados experimentais obtidos por Zhu e coautores através da análise da fase R3c do BFO sob pressões elevadas que determinaram um *bulk modulus* de 97,3 GPa para o BFO.¹⁶⁵ Desse modo, a metodologia empregada no presente trabalho mostra-se representativa para

determinar as propriedades elásticas dos materiais. Contudo, Ribeiro e Lazaro (2014) relatam que uma metodologia DFT empregando conjuntos de base pseudopotencial podem apresentar falhas na determinação das propriedades elásticas de um material. No presente trabalho, conjuntos de base desse tipo foram empregados para descrição dos átomos de Sn, Pb, Hf e Bi, sendo que cada um destes emprega uma variação do pseudopotencial de ECP (*Effective Core Potential*); estas são obtidas a partir da modificação do pseudopotencial de HAYWSC. Com base nos resultados teóricos obtidos, conclui-se que a falha na determinação do *bulk modulus* para os materiais não está conectado ao uso de pseudopotenciais em geral, mas de determinados pseudopotenciais. Isso porque, o pseudopotencial ECP empregado nesse trabalho mostra-se efetivo na descrição dessas propriedades para os materiais, enquanto que os conjuntos de base utilizados no trabalho de Ribeiro e Lazaro (2014) empregam o pseudopotencial DURAND¹⁶⁷.

Sobretudo, destaca-se que a avaliação do *bulk modulus* para os materiais representa uma análise qualitativa de suma importância e sugere que a modificação química dos cátions A e B na estrutura LNO aconteça sem que a estrutura cristalina seja destruída e, portanto, tais materiais apresentem estabilidade estrutural semelhante a observada para os materiais reportados experimentalmente. Em química do estado sólido é bem conhecido que uma estrutura cristalina tenha sua simetria e características intrínsecas mantidas após uma modificação isocatiônica em qualquer um dos sítios catiônicos. Uma vez que o valor de *bulk modulus* para apenas um dos materiais investigados seja reportado, esse fato corrobora a tendência de estabilidade estrutural sugerida pelos valores obtidos no presente trabalho.

Por sua vez, a estabilidade termodinâmica para os materiais propostos foi avaliada através do valor de G de formação para cada material investigado, sendo essa função termodinâmica obtida através de cálculos vibracionais oferecem as propriedades termodinâmicas de um sistema a condições ambientes, diferentemente dos demais calculados que consideram o sistema no vácuo sob temperatura de 0 K. De modo geral, valores negativos de ΔG sugerem estabilidade termodinâmica sob tais condições; enquanto isso, valores positivos indicam uma instabilidade da estrutura do material, sendo esta causada pela impossibilidade de obtenção do material ou pelo fato de que a estrutura investigada não represente o sistema de mínimo para o material.

Assim, os resultados teóricos obtidos (Tabela 5.9) sugerem valores negativos para todos os materiais cuja estabilidade termodinâmica na estrutura cristalina LNO por meio de resultados experimentais, sendo esses o BFO, FeTiO₃, FeGeO₃, PbNiO₃ e NiTiO₃. Posto que os demais materiais apresentem valores de G similares a estes com estabilidade comprovada,

é possível afirmar que todos os materiais propostos no presente trabalho possuem estabilidade termodinâmica sob condição ambiente.

Portanto, com base nos resultados apresentados nesse capítulo é possível afirmar que a modificação isocatiônica das estruturas LNO resulta em modificações regulares dos parâmetros estruturais em função dos períodos, raio iônico e hibridização dos cátions. Da mesma forma, a análise estrutural modificação química não afeta a possibilidade de se observar o multiferroísmo nesse tipo de estrutura visto que a simetria característica não é modificada. Ademais, as propriedades elásticas e vibracionais sugerem que estes materiais apresentam alta estabilidade estrutural sob pressões elevadas ou condições ambientes. Como consequência, os resultados corroboram a possibilidade de obtenção dos materiais propostos por meio de esforços experimentais usando técnicas e condições similares aquelas empregadas para obtenção do BFO ou qualquer outro material estável na fase R3c.

6. MULTIFERROÍSMO

O multiferroísmo em materiais consiste no acoplamento entre duas ou mais propriedades de origem ferróica, tais como ferroelasticidade, ferroeletricidade e (anti) ferromagnetismo. O tipo mais comum de multiferroísmo é chamado de magnetoelétrico (ME) e consiste no acoplamento entre as propriedades magnéticas e ferroelétricas em uma mesma fase cristalina. De modo geral, as propriedades magnéticas dos sistemas investigados são oriundas dos elétrons desemparelhados em pelo menos um dos cátions do sistema, embora em alguns dos materiais estudados sejam observados dois cátions magnéticos. Por outro lado, a ferroeletricidade do sistema é originada por fatores estruturais e eletrônicos. O acoplamento entre estas duas propriedades é fundamental para que o multiferroísmo seja observado. Neste capítulo, as propriedades magnéticas e ferroelétricas dos materiais propostos são descritas detalhadamente, permitindo que a existência do multiferroísmo nos materiais propostos seja avaliada.

6.1. MAGNETISMO

A existência de propriedades magnéticas é fundamental para que um material apresente propriedades de caráter multiferróico. Em sólidos, o magnetismo surge de elétrons desemparelhados e o estado magnético fundamental pela existência ou não de uma resultante magnética na célula unitária. Tanto a fase FM quanto a fase AFM foram investigadas e o estado magnético fundamental para cada material foi definido pela diferença de energia total entre ambas as fases (Equação 1.2). Ademais, o Modelo de Ising (Equação 1.3) foi empregado para determinação das constantes de acoplamento magnético J nos materiais investigados, sendo que esta denota como os cátions magnéticos em um material interagem entre si, seja de forma AFM (valores negativos) ou FM (valores positivos). De tal modo, para materiais com um cátion magnético observa-se apenas uma constante de acoplamento J , enquanto que para materiais com dois cátions magnéticas (A e B, por exemplo), são observadas três constantes de acoplamento que referem-se a interação entre átomos magnéticos de uma mesma espécie (J_{AA} e J_{BB}) e entre átomos magnéticos diferentes (J_{AB}). Em particular, tais sistemas magnéticos mostram-se mais complexos em relação a sistemas com uma espécie magnética, tanto na interpretação quanto na determinação do estado magnético fundamental, uma vez que um estado FeM torna-se possível.

No presente trabalho foram propostos materiais cujas propriedades magnéticas são originadas por uma ou duas espécies. No primeiro caso, observa-se apenas uma constante de acoplamento correspondente à interação entre átomos de uma mesma espécie (J_{AA}) e o ordenamento magnético pode ser diretamente obtido a partir da Equação 1.2. No caso de sistemas mais complexos, são observadas duas constantes relacionadas à interação entre átomos de uma mesma espécie (J_{AA} e J_{BB}) e entre ambas as espécies (J_{AB}) e para cada uma destas foi descrita por um modelo FeM diferente: $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$ (J_{AA}), $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$ (J_{BB}) e $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ (J_{AB}), onde os primeiros dois estados de spins referem-se aos cátions A e os dois últimos estados representam aos cátions B. Em seguida, um último modelo considerando todas essas interações foi construído e avaliado por meio da Equação 1.2, afim de determinar se este estado mostra-se mais favorável energeticamente em relação a um ordenamento FM. A eficiência dessa abordagem para descrição de sistemas magnéticos complexos é relatada em vários trabalhos da literatura, como por exemplo, Ribeiro e coautores¹¹⁹, Chartier e coautores¹²⁰ e Feng e Harrison³⁴.

A determinação do estado magnético mais estável para os materiais investigados foi realizada a partir dos valores obtidos para ΔE_T e J (Tabela 6.1); um valor de ΔE_T positivo indica que a fase magnética mais estável apresenta ordenamento FM, enquanto que um valor negativo indica o ordenamento AFM como o mais estável. Da mesma forma, valores positivos e negativos para constante J indicam a existência de acoplamento FM ou AFM entre as espécies magnéticas do sistema, respectivamente. De tal modo, os resultados teóricos mostram que os materiais TiNiO_3 , GeNiO_3 , ZrNiO_3 , PbNiO_3 , NiTiO_3 , NiHfO_3 , FeTiO_3 , AlFeO_3 , FeAlO_3 , FeVO_3 , BiFeO_3 , PbCrO_3 , PbCoO_3 e PbVO_3 são AFM, enquanto que, dentre os materiais onde um ordenamento FeM seria possível, apenas o PbFeO_3 apresentou esse ordenamento. Por sua vez, os demais materiais possuem um ordenamento FM. Não obstante, os materiais investigados apresentam propriedades magnéticas bem definidas e, conseqüentemente, possuem grande potencial para aplicação tecnológica em dispositivos baseados no magnetismo ou spintrônica, independente do ordenamento magnético observado para cada um; isso porque mesmo nos materiais AFM é possível observar o transporte de spin, ao contrário do que se acreditava nos primeiros estudos nesse campo.¹⁶⁸⁻¹⁶⁹

Tabela 6.1. ΔE_T (diferença de energia total entre os estados FM e AFM), constantes de acoplamento J_{AA} , J_{BB} e J_{AB} e estado magnético fundamental para os materiais investigados nos Grupos do Níquel, Ferro II, Ferro III e Chumbo.

	ΔE_T (Hartree)	J_{AA} (K)	J_{BB} (K)	J_{AB} (K)	Estado Magnético Fundamental
Grupo do Níquel					
Subgrupo 1					
TiNiO₃	$-6,58 \cdot 10^{-3}$	-23,478	-	-	AFM
GeNiO₃	$-3,44 \cdot 10^{-3}$	-121,739	-	-	AFM
ZrNiO₃	$-1,16 \cdot 10^{-4}$	-4,047	-	-	AFM
SnNiO₃	$3,75 \cdot 10^{-3}$	130,671	-	-	FM
HfNiO₃	$6,70 \cdot 10^{-3}$	235,493	-	-	FM
PbNiO₃	$-1,41 \cdot 10^{-3}$	-49,518	-	-	AFM
Subgrupo 2					
NiTiO₃	$-4,06 \cdot 10^{-4}$	-10,696	-	-	AFM
NiGeO₃	$8,49 \cdot 10^{-3}$	132,386	-	-	FM
NiZrO₃	$6,44 \cdot 10^{-3}$	18,878	-	-	FM
NiSnO₃	$5,15 \cdot 10^{-3}$	135,501	-	-	FM
NiHfO₃	$6,23 \cdot 10^{-4}$	-16,388	-	-	AFM
NiPbO₃	$8,57 \cdot 10^{-3}$	225,587	-	-	FM
Grupo do Ferro II					
FeTiO₃	$-1,92 \cdot 10^{-3}$	-50,599	-	-	AFM
FeGeO₃	$6,32 \cdot 10^{-2}$	1662,978	-	-	FM
FeZrO₃	$4,30 \cdot 10^{-2}$	1131,953	-	-	FM
FeSnO₃	$6,41 \cdot 10^{-2}$	1687,786	-	-	FM
FeHfO₃	$6,60 \cdot 10^{-2}$	1736,853	-	-	FM
Grupo do Ferro III					
AlFeO₃	$-1,23 \cdot 10^{-2}$	-12,924	-	-	AFM
FeAlO₃	$-9,78 \cdot 10^{-3}$	-10,290	-	-	AFM
FeVO₃	$-1,95 \cdot 10^{-2}$	-4,963	-1,158	21,269	AFM
PbFeO₃	$-1,21 \cdot 10^{-2}$	0,119	-39,782	68,567	FeM
BiFeO₃	$-8,50 \cdot 10^{-3}$	-8,950	-	-	AFM
Grupo do Chumbo					
PbVO₃	$-2,08 \cdot 10^{-2}$	-1378,236	-	-	AFM
PbCrO₃	$-9,48 \cdot 10^{-3}$	-62,356	-	-	AFM
PbMnO₃	$4,44 \cdot 10^{-3}$	18,677	-	-	FM
PbFeO₃	$-1,21 \cdot 10^{-2}$	0,119	-39,782	68,567	FeM
PbCoO₃	$-6,12 \cdot 10^{-2}$	-402,317	-	-	AFM
PbCuO₃	$2,60 \cdot 10^{-2}$	2732,433	-	-	FM

Fonte: O AUTOR.

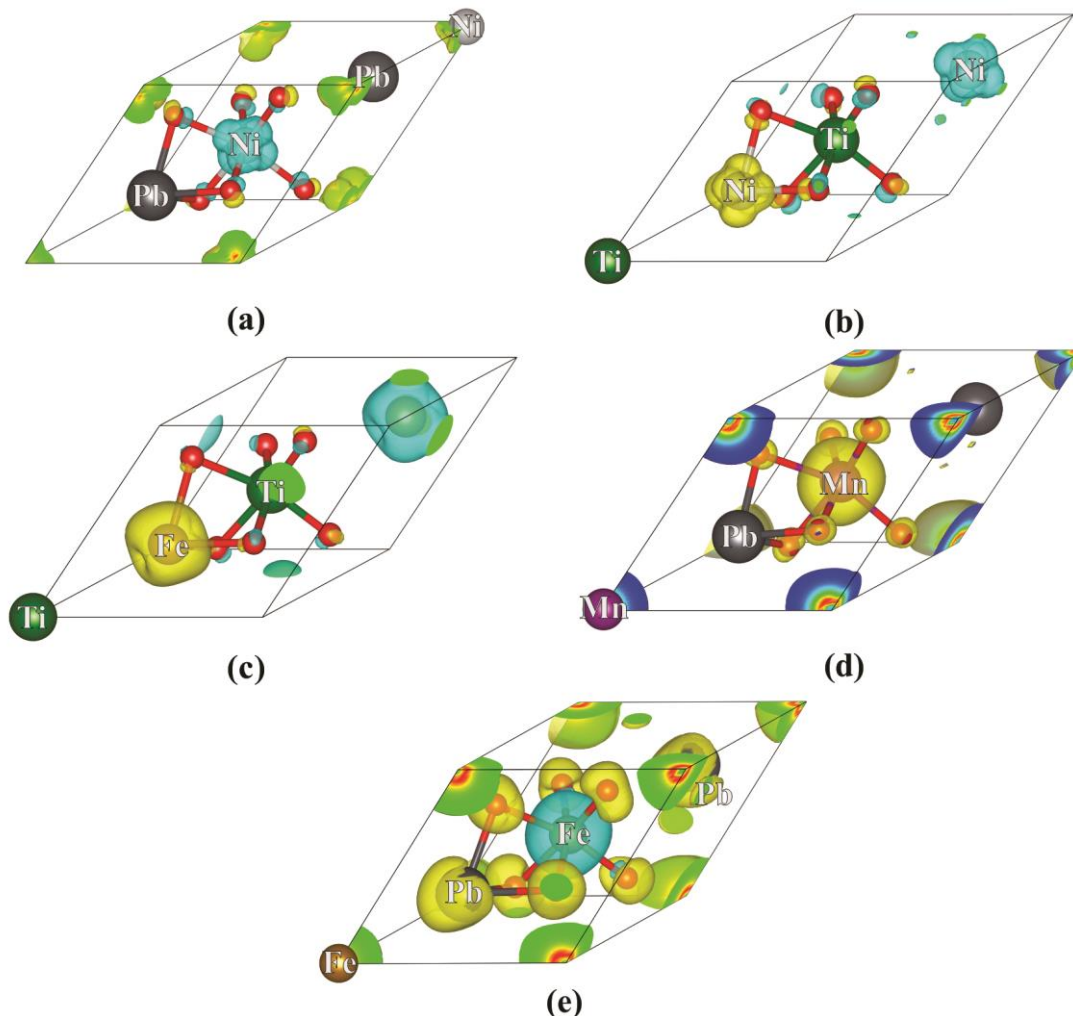
Em materiais de estrutura cristalina LNO, são observados dois sítios não equivalentes para cada um dos cátions e, conseqüentemente, a possibilidade de dois sítios magnéticos. Nos materiais FM, ambos os sítios magnéticos são orientados em uma mesma direção de spin, enquanto que o ordenamento AFM é resultado da orientação de cada um desses sítios magnéticos em uma direção de spin distinta. Todavia, mesmo os materiais AFM apresentam uma resultante magnética fraca causada por uma interação de longa distância

entre átomos magnéticos ocupando sítios distorcidos. A existência dessa resultante aumenta ainda mais a importância tecnológica desses materiais e aumenta as fronteiras para aplicação tecnológica dos materiais com esse tipo de ordenamento magnético, sendo este o mais comum entre os materiais conhecidos atualmente.

No caso dos materiais onde se assume a existência de um duplo magnetismo (PbFeO_3 , FeVO_3 , PbVO_3), o ordenamento magnético fundamental é definido de acordo com cada uma das constantes de acoplamento. Para o PbFeO_3 são observadas interações ferromagnéticas entre os cátions A (J_{AA}) e entre os cátions A e B (J_{AB}); por sua vez, os átomos de Fe interagem entre si antiferromagneticamente. Desse modo, observa-se um estado magnético fundamental FeM representado como $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$, sendo este possível pela contaminação dos átomos de Pb por elétrons desemparelhados oriundos dos átomos de Fe. Esse comportamento único é observado apenas para o PbFeO_3 , uma vez que nos demais materiais onde tentou-se um ordenamento magnético sob os átomos de Pb (PbVO_3), as simulações convergiram a sistemas nos quais apenas os metais de transição apresentaram elétrons desemparelhados. Os mapas de densidade de spin para o PbFeO_3 sugerem que os átomos de Pb apresentem uma contaminação de spin causada pelos elétrons oriundos dos átomos de Fe; conforme apresentado (Figura 6.1e), a contaminação nos átomos de Pb são orientadas na direção dos átomos de Fe no sistema, sugerindo que estes tendem a retornar aos átomos de Fe. Por outro lado, no PbVO_3 , o magnetismo é oriundo apenas nos átomos de V e não foram observadas contaminações de spin nos átomos de Pb.

Para o material PbFeO_3 e PbVO_3 , um estado de oxidação hipotético Pb^{3+} foi imposto ao sistema no início da simulação para incluir um segundo cátion magnético de estado de oxidação diferente, um comportamento comum em materiais multiferróicos compostos por átomos de Pb. Esse efeito é amplamente reportado para os materiais PbCrO_3 e PbVO_3 , por exemplo.^{154;160;170-175} Contudo, as simulações computacionais convergiram para sistemas com cátions Pb^{4+} sugerindo que, em estruturas R3c, esse estado de oxidação para o Pb é modificado espontaneamente dentro da estrutura cristalina.

Figura 6.1. Representação da densidade de spin em 3D para as espécies magnéticas observadas nos materiais investigados nos Grupos do Níquel, Ferro II, Ferro III e Chumbo. (a) PbNiO_3 , (b) NiTiO_3 , (c) FeTiO_3 , (d) PbMnO_3 (Mn^{2+}) e (e) PbFeO_3 .



Fonte: O AUTOR.

O magnetismo dos materiais propostos foi avaliado também através da análise da densidade de spin para as espécies magnéticas Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} . Devido a regularidade dos sistemas investigados no presente trabalho, a Figura 6.1 apresenta a densidade de spins para apenas um material contendo cada uma dessas espécies. Para os materiais formados por átomos de Ni (Figura 6.1a e Figura 6.1b) a densidade de spin mostra formato característico dos orbitais d (e_g) indicando que o magnetismo é originado por elétrons desemparelhados nestes níveis de energia. Sobretudo, destaca-se que a densidade de spin para os átomos de Ni para os materiais ANiO_3 (Subgrupo 1) e NiBO_3 (Subgrupo 2) apesar da alteração do sítio estrutural ocupado (A ou B) evidenciando que o magnetismo de um átomo não é afetado pelo sítio ocupado na estrutura LNO. Por sua vez, os cátions Fe^{2+} (Figura 6.1c) mostram densidade de spin com formato quase que cilíndrico originado pela contribuição de quatro orbitais d (d^4) ocupados por elétrons desemparelhados. Enquanto isso, a densidade de spin para o Fe^{3+}

assume formato esférico devido à existência de elétrons desemparelhados em todos os orbitais d (d^5).

Além da determinação do estado magnético mais estável e avaliação de cada constante de acoplamento J para cada material, as temperaturas de Curie (T_C) e de Néel (T_N) foram estimadas, sendo que estas representam as temperaturas nas quais os materiais AFM e FM tornam-se paramagnéticos, respectivamente. Os valores para cada material foram obtidos a partir do método de campo médio¹⁷⁶⁻¹⁷⁷ (Equação 6.1 e Equação 6.2) para materiais com ordenamento FM ou com ordenamento AFM do tipo G, característico de estruturas LNO.

$$T_C = \frac{2}{3k_B} (2J_{AA} + 4J_{BB} + 4J_{AB}) \quad (6.1)$$

$$T_N = \frac{2}{3k_B} (-2J_{AA} + 4J_{BB} - 4J_{AB}) \quad (6.2)$$

Uma vez que tais valores foram obtidos a partir de aproximações de campo médio, espera-se uma diferença significativa entre os valores observados experimentalmente para os materiais e os valores teóricos obtidos, assim como apresentado no trabalho de Toyoda e coautores cujos resultados mostraram uma superestimação dos valores de T_N e T_C para os materiais a partir de uma metodologia DFT/PBE.¹⁷⁶ De modo contrário, a metodologia DFT/B3LYP empregada nesse trabalho subestima os valores das temperaturas de transição magnética, conforme evidenciado pelos valores medidos para os materiais $PbNiO_3$, $FeTiO_3$, $NiTiO_3$ e $BiFeO_3$. De tal modo, espera-se que os valores apresentados para todos os materiais denotem, qualitativamente, a tendência das temperaturas de T_N e T_C para os materiais investigados; a maior estabilidade magnética foi observada para o material $PbCuO_3$, enquanto que, é esperado que a menor estabilidade magnética seja observada para os materiais $ZrNiO_3$. Portanto, a importância tecnológica dos materiais propostos é reforçada pelos resultados apresentados a respeito de T_N e T_C .

De modo geral, o magnetismo nas estruturas R3c não é afetado pelo sítio estrutural ocupado pelo cátion magnético, uma vez que os sítios são estruturalmente idênticos e pelo fato da densidade de spin de um cátion é a mesma tanto nos sítios A quanto para os sítios B (Figura 6.1a e Figura 6.1b). Sobretudo, destaca-se que em todos os materiais investigados, o magnetismo pode ser completamente descrito através do modelo de GKA, que prevê a interação entre os orbitais d dos cátions magnéticos e os orbitais 2p dos átomos de O no sistema; este modelo amplia a interação de troca, usualmente aplicada a sistemas com distâncias curtas, para longas distâncias e, por esse motivo, são chamados de interações de super-troca.^{40;178} Além de oferecer uma descrição simplista da interação magnética observada

nos materiais propostos, as regras de GKA também justificam o ordenamento antiferromagnético ou ferromagnético do sistema. Conforme apresentado na Figura 6.2, o ordenamento AFM é observado quando há interação entre os cátions magnéticos ligados entre si por um mesmo átomo de O; quando não há interação entre os cátions magnéticos, observa-se um ordenamento FM para o sistema.

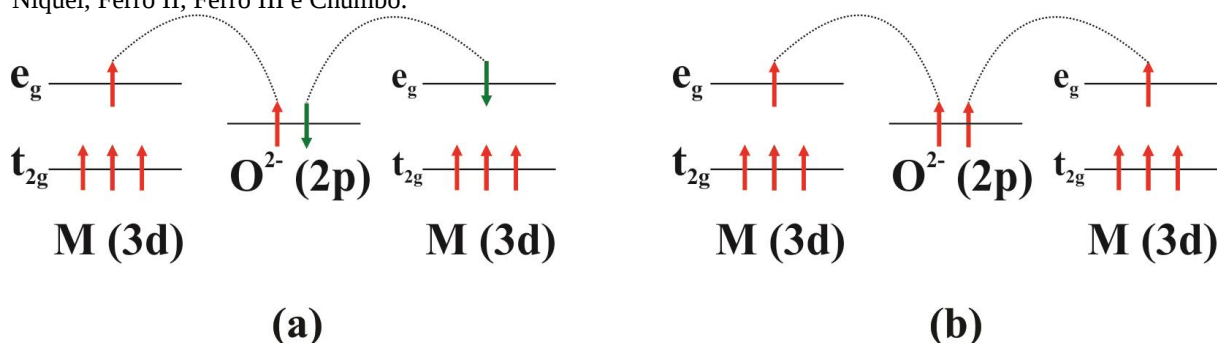
Tabela 6.2. Temperaturas de Néel (T_N) e Temperaturas de Curie (T_C) para os materiais investigados nos Grupos do Níquel, Ferro II, Ferro III e Chumbo

	T_N (K)		T_C (K)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental.
Grupo do Níquel				
Subgrupo 1				
TiNiO₃	31,306	-	-	-
GeNiO₃	162,325	-	-	-
ZrNiO₃	5,396	-	-	-
SnNiO₃	-	-	174,235	-
HfNiO₃	-	-	314,003	-
PbNiO₃	66,026	205 ¹³⁹	-	-
Subgrupo 2				
NiTiO₃	14,254	-	-	-
NiGeO₃	-	-	176,521	-
NiZrO₃	-	-	25,172	-
NiSnO₃	-	-	180,675	-
NiHfO₃	21,785	-	-	-
NiPbO₃	-	-	300,794	-
Grupo do Ferro II				
FeTiO₃	67,468	-	-	-
FeGeO₃	-	-	2217,388	-
FeZrO₃	-	-	1509,329	-
FeSnO₃	-	-	2250,467	-
FeHfO₃	-	-	2315,892	-
Grupo do Ferro III				
AlFeO₃	-	-	17,233	-
FeAlO₃	-	-	13,720	-
FeVO₃	53,190	-	-	-
PbFeO₃	-	-	76,921	-
BiFeO₃	11,934	-	-	-
Grupo do Chumbo				
PbVO₃	1837,718	-	-	-
PbCrO₃	83,144	-	-	-
PbMnO₃	-	-	24,903	-
PbFeO₃	-	-	76,921	-
PbCoO₃	536,443	-	-	-
PbCuO₃	-	-	3643,383	-

Fonte: O AUTOR.

Em particular, os materiais propostos no presente trabalho apresentam antiferromagnetismo do tipo G, que consiste em sistemas onde o vizinho magnético mais próximo está orientado sempre na direção oposta, evidenciando assim grande interação entre os cátions magnéticos no sistema. Nesse contexto o ferromagnetismo observado para alguns materiais pode ser resultado de distorções estruturais nos materiais responsáveis pelo alongamento ou rotação das ligações M – O – M no material.

Figura 6.2. Interação de super-troca observada nos materiais AFM (a) e FM (b) investigados nos Grupos do Níquel, Ferro II, Ferro III e Chumbo.



Fonte: O AUTOR.

6.2. FERROELETRICIDADE

A existência de propriedades ferroelétricas é fundamental para que um material apresente propriedades de caráter multiferróico. Em materiais sólidos, a ferroeletricidade consiste na existência de polarização espontânea resultante de ligações polarizadas entre seus átomos constituintes, sendo possível reverter a direção dos dipolos por meio de aplicação de campo elétrico. Usualmente, essa propriedade está relacionada a estruturas do tipo perovskitas (ABO₃) que se destacam principalmente pela ferroeletricidade elevada; todavia, essa propriedade é observada também em estruturas cristalinas características de óxidos simples.

No caso de materiais com estrutura cristalina R3c avaliados nesta investigação, as propriedades ferroelétricas elevadas podem ser originadas por alguns fatores estruturais, tais como rotação dos octaedros [AO₆] e [BO₆]; deslocamento dos cátions localizados no centro dos octaedros e em função do EJT acentuado.²³⁻²⁴ Outro fator de influência é a composição química dos materiais. No presente trabalho, foi simulado também a polarizabilidade do material (α), permissividade relativa (ϵ) e, através da metodologia de Berry, foi obtida o valor de polarização espontânea para cada material (S_p). Essa metodologia apresenta medidas altamente eficientes e coerentes com medidas experimentais.

A representatividade dos resultados teóricos obtidos (Tabela 6.3) foi comparada com resultados experimentais de S_p ; entretanto, apenas os materiais PbNiO₃, NiTiO₃ e BiFeO₃

tiveram sua ferroeletricidade para estrutura LNO reportada na literatura até o momento. Para esses materiais, são observados medidas experimentais de $100 \mu\text{C.cm}^{-2}$, $97 \mu\text{C.cm}^{-2}$ e $60 \mu\text{C.cm}^{-2}$, respectivamente, provando a eficiência da metodologia empregada para descrição da S_p para os materiais propostos no presente trabalho.^{134;139;179-181} Além disso, os resultados indicam que todos os materiais investigados possuem propriedades elevadas e orientadas preferencialmente nas direções x e z, de modo que a direção z apresenta maior polarização espontânea apenas para os materiais FeTiO_3 , BiFeO_3 e FeVO_3 , sendo que estes contêm cátions Fe^{3+} com elevado grau de distorção Δ (Tabela 5.4 e Tabela 5.6) para os octaedros componentes da estrutura cristalina. Destaca-se ainda os valores elevados de S_p , α e ε para esses materiais, principalmente para o BFO e FeVO_3 . Para os demais materiais, a ferroeletricidade mostra-se mais pronunciada ao longo da direção x. Sobretudo, a existência de propriedades ferroelétricas distintas para cada direção na estrutura cristalina evidencia um comportamento anisotrópico nos materiais investigados.

Uma avaliação geral da ferroeletricidade em cada grupo de materiais denota que esta propriedade é mais elevada para materiais contendo octaedros formados por átomos de Ti, Al e Cu, já que os materiais TiNiO_3 , NiTiO_3 , FeTiO_3 , AlFeO_3 , FeAlO_3 e PbCuO_3 apresentam os maiores valores de S_p em seus respectivos grupos. Todavia, espera-se que para todos os materiais existam influências do Pseudo efeito Jahn-Teller (PEJT), EJT, distorção estrutural e rotação dos cátions sobre a ferroeletricidade do sistema, de modo que todos os materiais apresentem valores semelhantes. Essa diferença de ferroeletricidade para os materiais pode ser justificada pela acomodação dos cátions nos sítios rotacionados característicos da estrutura LNO (orientados entre as direções x e y) ao contrário de octaedros orientados ao longo da direção z, presentes em estruturas do tipo $P4mm$ e $P3m$, por exemplo; a comodidade de cada cátion no sítio foi avaliada através do grau de distorção (Δ) dos octaedros na estrutura. Nesse contexto, uma desordem elevada indica uma menor comodidade do cátion no octaedro dos materiais; portanto, os octaedros com maior desordem referem-se aqueles compostos por cátions Al, Ti, Fe e Ge, sendo estes comumente observados em sítios de orientações preferenciais diferentes nas estruturas dos respectivos óxidos simples e outras estruturas perovskitas.^{114;182-186} Um efeito similar é encontrado no material $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{TiO}_3$ (PZT) que apresenta propriedades ferroelétricas de grande magnitude oriundas da existência de átomos de Zr em sítios estruturais não preferenciais (orientados na direção z).^{27;70;187-188}

Tabela 6.3. Resultados teóricos para Polarização Espontânea (S_p), permissividade relativa (ϵ) e polarizabilidade (α) para os materiais investigados nos Grupos do Níquel, Ferro II, Ferro III e Chumbo

S_p ($\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$)		Permissividade relativa (Bohr ³)		Polarizabilidade	
		X	Z	X	Z
Grupo do Níquel					
Subgrupo 1					
TiNiO₃	103,63	224,03	198,27	4,67	4,25
GeNiO₃	88,19	149,22	146,94	3,84	3,80
ZrNiO₃	80,48	174,74	161,55	3,77	3,56
SnNiO₃	81,62	174,89	166,40	3,85	3,71
HfNiO₃	84,89	224,04	198,27	4,67	4,25
PbNiO₃	88,90	$2,75 \cdot 10^6$	41977,15	285,38	5,35
Subgrupo 2					
NiTiO₃	103,63	4,85	4,20	213,44	177,27
NiGeO₃	87,01	3,82	3,79	147,48	146,48
NiZrO₃	90,62	3,74	3,53	173,07	159,66
NiSnO₃	80,82	4,06	3,98	206,92	201,55
NiHfO₃	84,33	3,81	3,66	173,66	165,41
NiPbO₃	88,51	32427,81	5,29	$2,12 \cdot 10^6$	281,45
Grupo do Ferro II					
FeTiO₃	96,17	4,81	1239,06	241,55	78504,35
FeGeO₃	66,62	4,21	3,80	175,02	152,63
FeZrO₃	72,62	3,92	3,50	192,72	165,01
FeSnO₃	64,70	4,11	3,71	199,50	174,00
FeHfO₃	67,48	5,18	3,66	269,52	171,58
Grupo do Ferro III					
AlFeO₃	91,29	194,16	177,59	4,59	4,28
FeAlO₃	91,81	184,57	161,18	4,61	4,15
FeVO₃	87,02	306,29	$1,91 \cdot 10^9$	5,90	$3,05 \cdot 10^7$
PbFeO₃	76,49	$2,96 \cdot 10^5$	425,15	4253,70	7,088
BiFeO₃	57,34	456,03	$1,67 \cdot 10^6$	7,5605	24111,92
Grupo do Chumbo					
PbVO₃	36,76	-	-	-	-
PbCrO₃	49,56	$6,84 \cdot 10^7$	431,77	$1,04 \cdot 10^6$	6,99
PbMnO₃	62,42	$1,64 \cdot 10^8$	394,73	$2,06 \cdot 10^6$	5,95
PbFeO₃	76,49	$2,96 \cdot 10^5$	425,15	4253,70	7,088
PbCoO₃	19,73	$4,93 \cdot 10^9$	340,94	$7,21 \cdot 10^7$	5,98
PbCuO₃	92,51	-	-	-	-

Fonte: O AUTOR.

Ainda, a comodidade para os cátions na estrutura pode ser usada para justificar a variação dessas propriedades em todos os materiais propostos, uma vez que se observa uma variação proporcional da ferroeletricidade em função do conforto cátion nos octaedros presentes na estrutura R3c. Esse comportamento pode ser facilmente observado para os valores de S_p e o desconforto dos cátions nos sítios da estrutura variam proporcionalmente para todos os grupos de materiais investigados. Os resultados denotam que, de modo geral, os

cátions pertencentes ao quinto período da Tabela Periódica mostram-se os melhores acomodados nos sítios das estruturas LNO e, conseqüentemente, as menores propriedades ferroelétricas em relação aos demais materiais. Similarmente, a desordem no sistema aumenta para materiais compostos por cátions oriundos do sexto período, resultando em um aumento da S_p em relação àqueles formados por elementos do quarto período. Por sua vez, octaedros formados por elementos do segundo e terceiro período são responsáveis pelos valores de ferroeletricidade mais elevados devido a menor adequação destes em sítios característicos de estruturas R3c.

As propriedades ferroelétricas dos materiais foram analisadas também por meio da permissividade relativa (ϵ) e polarizabilidade (α) para cada material, sendo estas dependentes da direção. A α de um material determina o quanto este é polarizável, enquanto que ϵ refere-se ao nível de resposta de um material a um campo elétrico externo. Sendo assim, um material com boas propriedades ferroelétricas deve, obrigatoriamente, apresentar valores elevados para S_p , ϵ e α em uma mesma direção. Os resultados teóricos obtidos evidenciam que os materiais propostos apresentam valores de α e ϵ elevados e proporcionais aos valores de S_p observados. Além disso, destaca-se que os sistemas compostos por Pb mostram-se mais polarizáveis e mais suscetíveis a campos elétricos externos frente aos demais materiais investigados; tal característica pode ser explicada pelo volume desses cátions, além da menor interação entre o núcleo e os elétrons de valência, fazendo com que a nuvem eletrônica seja mais polarizável. Em particular, para os materiais PbVO_3 e PbCuO_3 as simulações computacionais não foram capazes de determinar os valores de ϵ e α ; isso pode ser explicado por um caráter covalente acentuado para as ligações Pb – O nesses materiais.

A partir dos resultados obtidos para os materiais propostos é possível concluir que estes apresentam propriedades ferroelétricas elevadas na estrutura cristalina R3c, de tal modo que estes sejam alternativas em potencial para desenvolvimento de dispositivos tecnológicos baseados em ferroeletricidade.

6.3. ACOPLAMENTO MAGNETO-ELÉTRICO

Nos últimos anos, os materiais multiferróicos têm atraído o interesse de pesquisadores ao redor do mundo devido ao seu potencial como material inteligente em função de sua alta capacidade de responder a estímulos externos. Mesmo que descoberto há quase setenta anos atrás, muito pouco se sabe ainda sobre como esse acoplamento ocorre no pequeno número de estruturas cristalinas capazes de apresentar o acoplamento entre

propriedades ferróicas. Frente a isso, esse trabalho tem como objetivo demonstrar, por meio de simulações computacionais baseadas na DFT, a origem do acoplamento magnetoelétrico em estruturas cristalinas do tipo R3c com base em análises aprofundadas das propriedades magnéticas e ferroelétricas para cada material.

As propriedades magnéticas dos materiais investigados são oriundas de elétrons desemparelhados nos orbitais d dos metais de transição componentes e, caracteristicamente para os materiais sólidos, o ordenamento magnético é definido de acordo com a existência ou não de uma resultante magnética conforme esperado para sistemas AFM e FM, respectivamente. Em particular, as estruturas cristalinas R3c apresentam sítios octaédricos orientados na direção [111] e, conseqüentemente, os elétrons desemparelhados são orientados na mesma direção. Assim, os materiais cujo ordenamento FM é mais estável apresentam uma resultante magnética orientada na direção [111]; enquanto isso, os materiais AFM apresentam um comportamento wFM resultante de distorções estruturais da estrutura LNO responsável pelo surgimento de uma resultante magnética também na direção [111].^{50;149;180-181} Isto posto, para os materiais propostos a resultante magnética é observada em apenas uma direção do material, comportamento característico de sólidos magnéticos chamado de anisotropia magneto-cristalina.

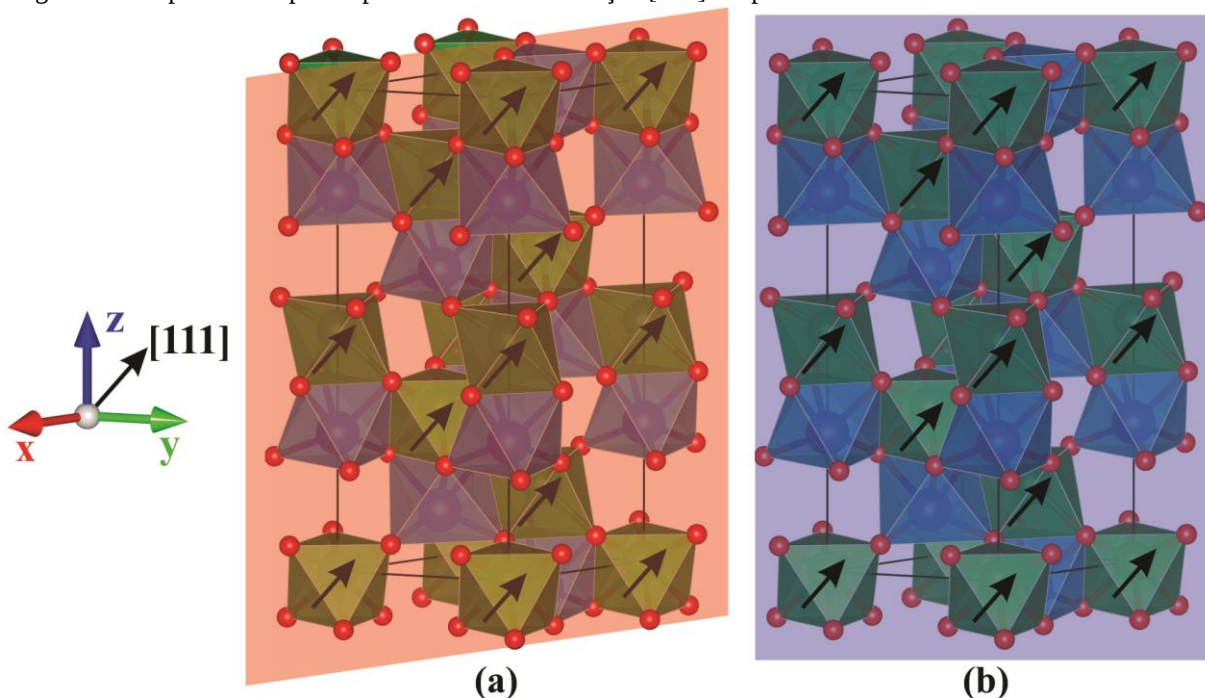
De maneira análoga, as propriedades ferroelétricas dos materiais investigados são orientadas tanto na direção x quanto na direção z, sendo mais pronunciada ao longo da direção z apenas para os materiais FeTiO₃, BFO e FeVO₃; enquanto que para os demais sistemas a ferroeletricidade é superior ao longo da direção x do material. Todavia, todos os materiais propostos apresentam propriedades ferroelétricas elevadas e alta suscetibilidade a campos elétricos externos.

Os resultados para as propriedades magnéticas e ferroelétricas dos sistemas mostram que estas são altamente influenciáveis por estímulos externos, característica fundamental para um material responsivo. Sobretudo, para que o multiferroísmo seja observado, além de propriedades ferróicas existentes em uma mesma fase cristalina e suscetíveis a estímulos externos, é preciso que duas ou mais propriedades desse tipo estejam acopladas. No presente trabalho, o acoplamento entre as propriedades ferroelétricas e magnéticas foi investigado, de modo a se determinar se um acoplamento magnetoelétrico é possível no material. Nesse contexto, a Figura 6.3 esquematiza uma célula unitária da estrutura R3c demonstrando em quais direções as propriedades ferroelétricas e magnéticas são observadas. Conforme apresentado, a ferroeletricidade para esses materiais pode ser observada tanto ao longo dos eixos x ou ao longo do eixo z, enquanto que as propriedades magnéticas são orientadas ao

longo da direção $[111]$. Portanto, essas propriedades são observadas em direções diferentes da célula unitária de modo que são tangenciais entre si mostrando a possibilidade de um controle de tais propriedades de modo que um campo elétrico aplicado na direção $[111]$ resulte na perturbação do ordenamento magnético e, similarmente a um campo magnético aplicado na direção x (z), obtém uma resposta ferroelétrica do material. Os resultados obtidos para os materiais propostos estão em concordância com resultados experimentais para o BFO que apontam o acoplamento magnetoelétrico nesse material surge do acoplamento entre a propriedade ferroelétrica (orientada ao longo do eixo x) e o magnetismo (orientado ao longo da direção $[111]$).^{50;149;180}

O presente trabalho representa a primeira descrição ampla de como tais propriedades são observadas na estrutura cristalina em função da modificação química da estrutura cristalina e também para todos os materiais propostos, exceto para o BFO. Ademais, os resultados obtidos provam a existência do acoplamento magnetoelétrico para os materiais investigados, apontando estes como alternativas em potencial para desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e quaisquer aplicações baseadas no multiferroísmo ou em materiais inteligentes.

Figura 6.3. Esquematisação das propriedades ferroelétricas e magnéticas para os materiais de estrutura cristalina $R3c$ investigados nos Grupos do Níquel, Ferro II, Ferro III e Chumbo nos casos onde as propriedades ferroelétricas são mais pronunciadas ao longo das direções z (a) ou x (b). Os planos ferroelétricos foram coloridos de acordo com a direção ao longo da célula unitária enquanto que a orientação das propriedades magnéticas é representada pelos spins orientados na direção $[111]$ em preto.



Fonte: O AUTOR.

7. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ÓPTICAS

Historicamente, as propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais desempenharam um papel fundamental no avanço tecnológico na segunda metade do século XX devido ao desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e processos fotocatalíticos. Nesse sentido, os materiais semicondutores ganharam destaque devido a sua gama diversificada de propriedades moduláveis a partir de técnicas de dopagem, junções, morfologia ou diferentes técnicas de síntese. Embora a ciência dos materiais tenha avançado de modo acelerada nos últimos anos, o estudo de tais propriedades ainda se mostra de extrema importância para determinação de seu potencial para uma gama diversa de aplicações.

Neste capítulo, as propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais investigados foram investigadas a partir de análises de Densidade dos Estados (DOS), Estrutura de Bandas bem como o número e a mobilidade dos portadores de carga para cada material. Sobretudo, destaca-se também que, a partir da análise da estrutura eletrônica dos materiais é possível determinar a ocupação e configuração de energia dos orbitais oriundos dos cátions magnéticos.

7.1. DENSIDADE DOS ESTADOS (DOS)

Primeiramente, a estrutura eletrônica dos materiais foi avaliada a partir da DOS para os últimos cinco níveis de energia da BV e os primeiros cinco níveis da BC, sendo estas representantes dos espaços preenchidos ou não preenchidos pelos elétrons, respectivamente. Esses níveis de energia foram selecionados visando uma região mais específica para análise conhecida como *band gap* que abrange os estados disponíveis tanto para os elétrons α quanto para os elétrons β . Os resultados obtidos de DOS são mostrados entre as Figuras 7.1 até a Figura 7.5, sendo estes agrupados em seus respectivos grupos.

Os resultados referentes aos materiais do grupo do Níquel (Figura 7.1 e Figura 7.2) apresentam a contribuição de cada elemento para formação das regiões de mínimo e máximo das BC e BV, respectivamente. Dentre os materiais desse grupo, apenas a DOS para o PbNiO_3 foi reportada na literatura; destaca-se ainda que os resultados teóricos obtidos pela metodologia empregada no presente trabalho estão em concordância com estes resultados.^{133;139} De modo geral, observa-se um comportamento regular dos átomos de Ni a partir da contribuição dos orbitais 3d em ambas as regiões em todos os materiais desse grupo. Por sua vez, os átomos de O não apresentaram a mesma regularidade desde que compõe os níveis da

BV a partir dos orbitais 2p e a região da BC por meio dos orbitais 2s e 2p nos materiais formados por Ge, Sn e Pb; para os demais materiais, a contribuição do O em ambas as regiões é dada apenas pelos orbitais 2p. Sobretudo, destaca-se que os materiais compostos por metais de transição (Ti, Zr e Hf) contribuem para formação da BV e BC através dos orbitais d de valência, enquanto que nos materiais formados por elementos do Grupo 14 da Tabela Periódica, ambas as bandas de energia são formadas por orbitais s e p mais externos.

Em geral, a energia do topo da BV é muito semelhante para todos os materiais sendo observada na região próxima a -4 eV, sendo que a energia de mínimo da BC varia de material para material, influenciando o valor de *band gap* tanto para os materiais FM quanto para os materiais AFM. Uma informação interessante a ser discutida é a hibridização esperada para cada átomo, uma vez que a contribuição de átomos em uma mesma faixa de energia sugere a existência da ligação química entre estes. Para os materiais compostos por átomos de Ti, Zr e Hf são observados valores de comprimento de ligação metal – O mais longos do que aqueles encontrados nos materiais formados por átomos de Ge, Sn e Pb. A análise da sobreposição de orbitais apontam que um menor comprimento de ligação é resultado de uma maior interação entre os átomos resultantes de uma menor diferença de energia entre os orbitais s e p dos cátions e os orbitais 2s e 2p dos átomos de O. Por analogia, comprimentos de ligação maiores são provocados por uma maior diferença de energia entre os orbitais s e p dos átomos de O e os orbitais d oriundos dos metais de transição.¹⁸⁹

No caso dos materiais do Grupo do Ferro II (Figura 7.3), os cátions Fe^{2+} apresentam contribuição dos orbitais 3d tanto na região de máximo da BV quanto na região de mínimo da BC e os átomos de O contribuem para ambas as regiões por meio dos orbitais 2p. Assim como observado para os materiais do grupo do Níquel, os metais de transição e elementos do grupo 14 contribuem para formação dos níveis de energia avaliados através dos orbitais d ou s e p, respectivamente. Os resultados teóricos obtidos a partir da metodologia DFT/B3LYP estão em concordância com resultados reportados para o FeSnO_3 ¹⁴⁷; para os demais materiais, o presente trabalho apresenta a primeira análise de DOS reportada na literatura.

Ademais, os resultados para os materiais FeGeO_3 , FeZrO_3 , FeSnO_3 e FeHfO_3 indicam estes como ferromagnéticos meio-metálicos, uma vez que uma das direções de spin apresenta grau de condução metálico enquanto a outra direção possui *band gap* isolante ou semicondutor. Essa classe de materiais mostra-se muito relevante no desenvolvimento de dispositivos tecnológicos devido ao baixo custo e excelentes propriedades eletrônicas.^{4;190}

Analogamente ao observado para os materiais do Grupo do Ni, a distribuição eletrônica esperada para os íons Ni^{2+} sugere uma maior interação entre os átomos de O e os

elementos do Grupo 14, sendo esta responsável pelas ligações mais curtas observadas nesses materiais.

Por sua vez, a DOS para os materiais pertencentes ao Grupo do Ferro III (Figura 7.4) corroboram os resultados estruturais referentes a similaridade dos sítios A e B da estrutura cristalina, uma vez que os átomos de Al e Fe apresentam uma mesma densidade dos estados independente do sítio estrutural ocupado. Para os materiais desse grupo os átomos de Al contribuem para formação de BV e BC a partir dos orbitais 3p; os átomos de Bi e Pb compõe ambas as regiões através dos orbitais 6s e 6p; enquanto que os orbitais 3d dos átomos de Fe e V participam da formação dos níveis de energia oriundos da BV e BC. Os resultados obtidos estão em concordância com resultados teóricos reportados para o BFO¹⁹¹, enquanto que representam o primeiro estudo teórico-computacional focado nos demais materiais desse grupo. Em particular, observa-se um comportamento FeM magnético para o PbFeO₃ provocado pela contaminação de densidade de spin dos cátions Pb⁴⁺ com elétrons desemparelhados provenientes dos cátions Fe²⁺ (Figura 6.1e). Esse material apresentou também um comportamento meio-metálico, evidenciando o potencial tecnológico desse material.^{4;190}

Em relação aos comprimentos de ligação para esses materiais, observa-se que no octaedro [FeO₆] estes são influenciados pelo outro cátion na estrutura devido ao fato das maiores ligações serem apresentadas no FeVO₃; enquanto que, os demais materiais apresentam comprimentos de ligação muito semelhantes. Isso acontece devido a diferença de energia dos orbitais mais externos dos átomos de Al (3s 3p), V (3d), Pb (6s 6p) e Bi (6s 6p) em relação ao O (2s 2p), de tal maneira que uma diferença de energia maior resulta em ligações químicas mais longas, conforme observado para as ligações V – O.

Por fim, a análise de DOS para os materiais do Grupo 4 (Figura 7.5) indica a contribuição dos átomos de Pb nas regiões da BV e BC por meio dos orbitais 6sp, os átomos de O contribuem para a formação de tais níveis de energia através dos orbitais 2p. Para os átomos de V, Cr, Mn, Fe, Co e Cu foram observadas contribuições localizadas em toda a faixa de energia avaliada no DOS projetado a partir dos orbitais 3d. Todavia, para esses materiais, não foram observados resultados de DOS reportados na literatura para a estrutura R3c. Destaca-se ainda a existência de um comportamento meio-metálico para os materiais PbFeO₃ e PbMnO₃ que apresentam um *band gap* condutores para a orientação de spin α ; entretanto, *band gap* metálicos foram observadas em ambas as direções de spin para os materiais PbVO₃, PbCrO₃, PbCoO₃ e PbCuO₃. Ainda, os resultados de DOS obtidos sugerem que a variação dos comprimentos de ligação para os materiais deve-se não só ao raio iônico dos cátions B, mas

também à maior interação B – O para os materiais PbCuO_3 e PbCoO_3 provocada pela menor diferença de energia entre os níveis e_g dos orbitais 3d quase que completamente preenchidos e os orbitais s do O. Sendo assim, os resultados sugerem que os orbitais 3d pouco preenchidos presentes nos demais materiais possuem energia muito superior a dos orbitais de fronteira dos átomos de O, gerando ligações químicas mais longas.

Ademais, a análise populacional dos orbitais parcialmente preenchidos dos cátions magnéticos pode ser utilizada para justificar a projeção de DOS observada para os mesmos nos materiais AFM e FM. Para os átomos de Ni (Figura 7.6a), observou-se diferentes padrões de degenerescência dos orbitais d para cada um dos ordenamentos magnéticos. Para os materiais AFM, cada um dos sítios octaédricos é ocupado por um átomo de Ni orientado em uma direção de spin, sendo esta determinada pela orientação dos elétrons desemparelhados nos níveis de energia e_g . Enquanto isso, para os materiais FM observa-se um deslocamento dos níveis t_{2g} em termos de energia, de modo que dois novos grupos de orbitais t_{2g} degenerados sejam formados, sendo os níveis de menor energia ocupados por elétrons orientados na direção α e os níveis de maior energia ocupados por elétrons orientados na direção β . Assim, a nova configuração de spin automaticamente modifica a configuração eletrônica dos orbitais e_g de modo que não sejam observados elétrons β ; essa configuração é observada para todos os átomos de Ni no sistema. Esse comportamento pouco usual para os cátions Ni^{2+} pode ser justificado como consequência da influência da substituição dos cátions sobre os níveis de energia e_g e t_{2g} dos cátions Ni^{2+} .

Para os materiais pertencentes ao Grupo do Ferro II (Figura 7.6b) o ordenamento FM também é acompanhado por uma modificação no padrão de energia e configuração de spin para os cátions de Fe^{2+} . Nos materiais AFM desse grupo, todos os quatro elétrons desemparelhados de cada Fe estão orientados em uma mesma direção de spin, sendo que os sítios estruturais dos sistemas são igualmente distribuídos nas direções α e β . Nos materiais FM, observa-se uma modificação na degenerescência dos orbitais 3d evidenciado principalmente pelo deslocamento energético dos níveis t_{2g} para o padrão esperado por uma distorção Jahn-Teller em um grupo pontual D_{3d} (octaedro característico de estruturas R3c). A partir disso, todos os clusters $[\text{FeO}_6]$ apresentam a mesma configuração eletrônica: os níveis de menor energia A_{1g} e e_g (t_{2g}) são ocupados por elétrons α , enquanto que os orbitais de maior energia são ocupados por elétrons β , de modo que cada cátion Fe^{2+} apresente três elétrons α e um β .

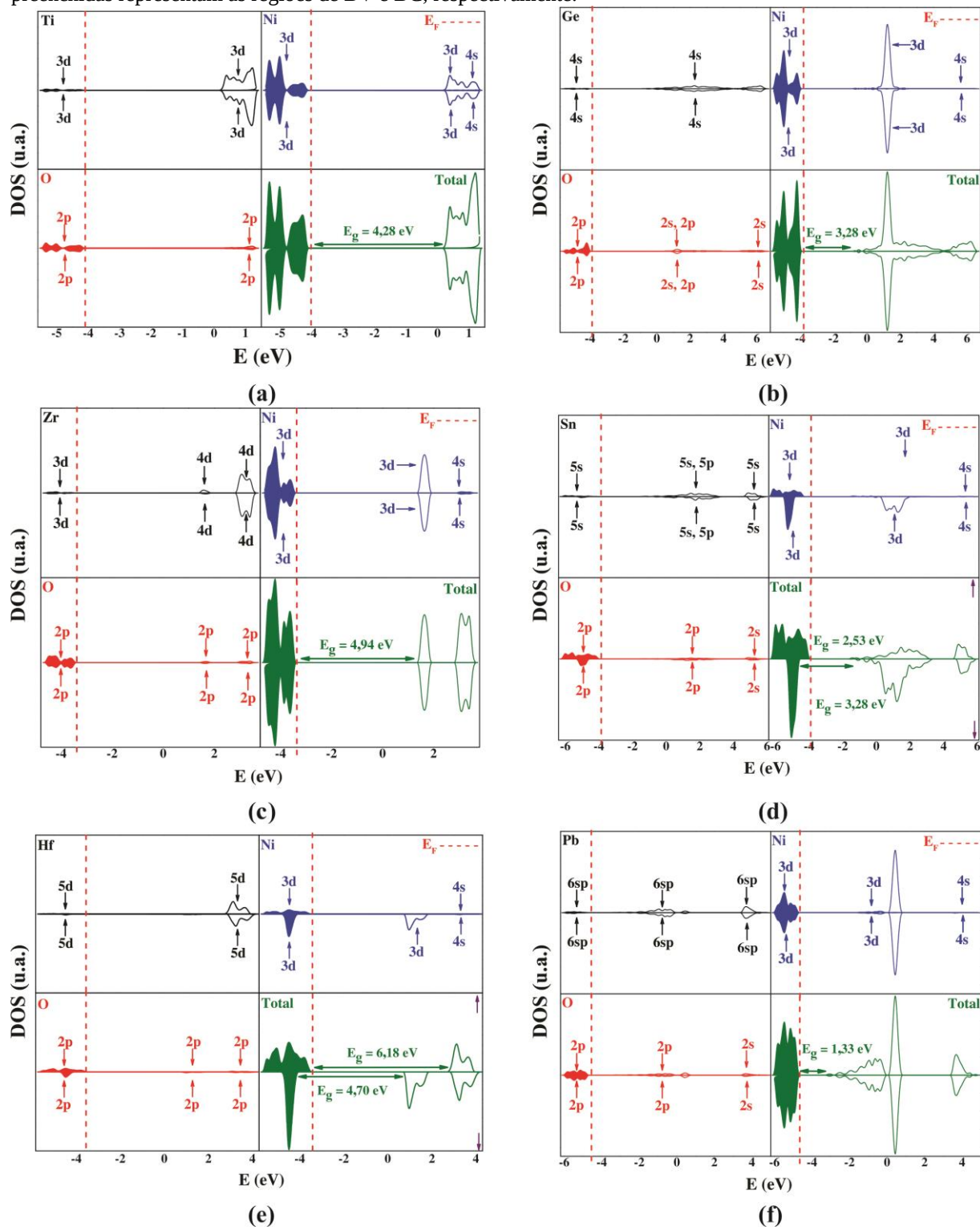
Analogamente, para os materiais componentes ao Grupo do Ferro III (Figura 7.6c, Figura 7.6d) o magnetismo é oriundo de elétrons desemparelhados nos cátions Fe^{3+} e V^{3+} .

localizados nos sítios octaédricos da estrutura LNO apresentando uma distorção de Jahn-Teller do tipo D_{3d} . Esse grupo não apresenta materiais com ordenamento FM como o mais estável; dessa maneira, ambos os sítios estruturais apresentam um mesmo padrão de ocupação de elétrons, mas orientados em direção de spin opostas. Em particular, o $PbFeO_3$ apresenta ordenamento FeM resultante da contaminação dos orbitais s do chumbo por elétrons oriundos dos átomos de Fe; tal contaminação é responsável pela resultante magnética do sistema visto que os átomos de Fe estão orientados antiferromagneticamente entre si no estado magnético fundamental para esse material.

Assim como observado para os materiais do Grupo do Ferro III, os materiais $PbVO_3$, $PbCrO_3$ e $PbCoO_3$ apresentam ordenamento AFM resultante da configuração eletrônica apresentadas na Figura 7.6e, Figura 7.7a e Figura 7.7c. Para os materiais $PbMnO_3$ e $PbCuO_3$ o ordenamento FM é resultado de ambos os sítios estruturais orientados em uma direção majoritária, sendo que no primeiro os quatro elétrons desemparelhados estão orientados na direção α , enquanto que para o segundo material há apenas um elétron desemparelhado e orientado também na direção α . Sobretudo, destaca-se que para os materiais pertencentes ao Grupo do Chumbo o valor de *band gap* característico de materiais condutores refere-se a transições entre orbitais d dos cátions magnéticos. Uma exceção para esse comportamento é observada para o $PbMnO_3$ já que o comportamento meio-metálico deve-se a promoção de um elétrons dos orbitais 3d do Mn para os orbitais 2p do O.

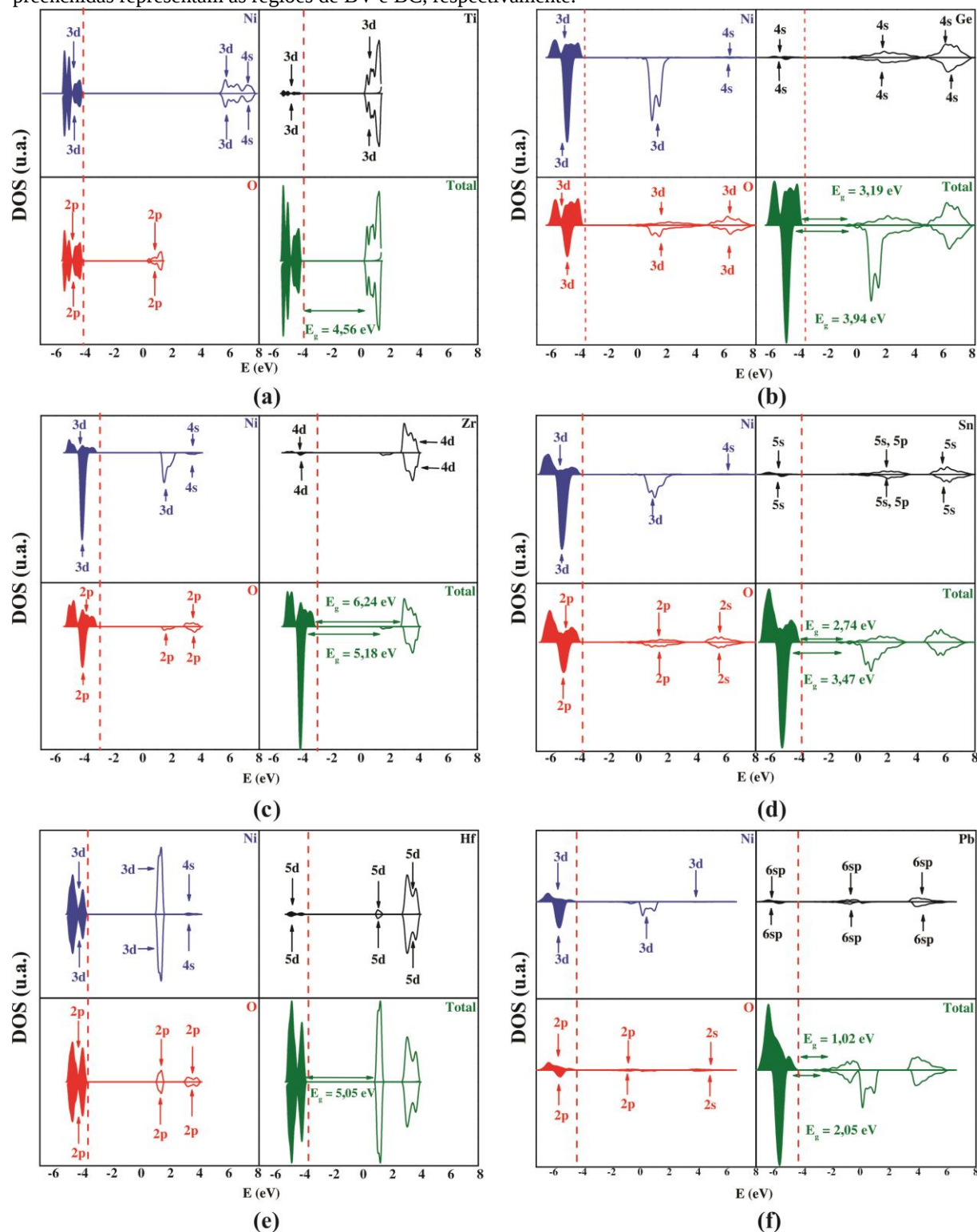
De modo geral, as propriedades eletrônicas dos materiais de estrutura investigados na estrutura R3c são dependentes de sua composição química e características químicas dos átomos constituintes. De acordo com os resultados obtidos, os materiais propostos possuem elevado potencial para aplicação no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos ou spintrônicos. Sobretudo, destaca-se também a influência majoritária da ocupação dos cátions magnéticos sobre o *band gap* dos materiais evidenciada principalmente para os materiais oriundos do Grupo do Chumbo.

Figura 7.1. Projeção de Densidade dos Estados (DOS) Total para os materiais TiNiO_3 (a), GeNiO_3 (b), ZrNiO_3 (c), SnNiO_3 (d), HfNiO_3 (e) e PbNiO_3 (f) aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. As regiões preenchidas e não preenchidas representam as regiões de BV e BC, respectivamente.



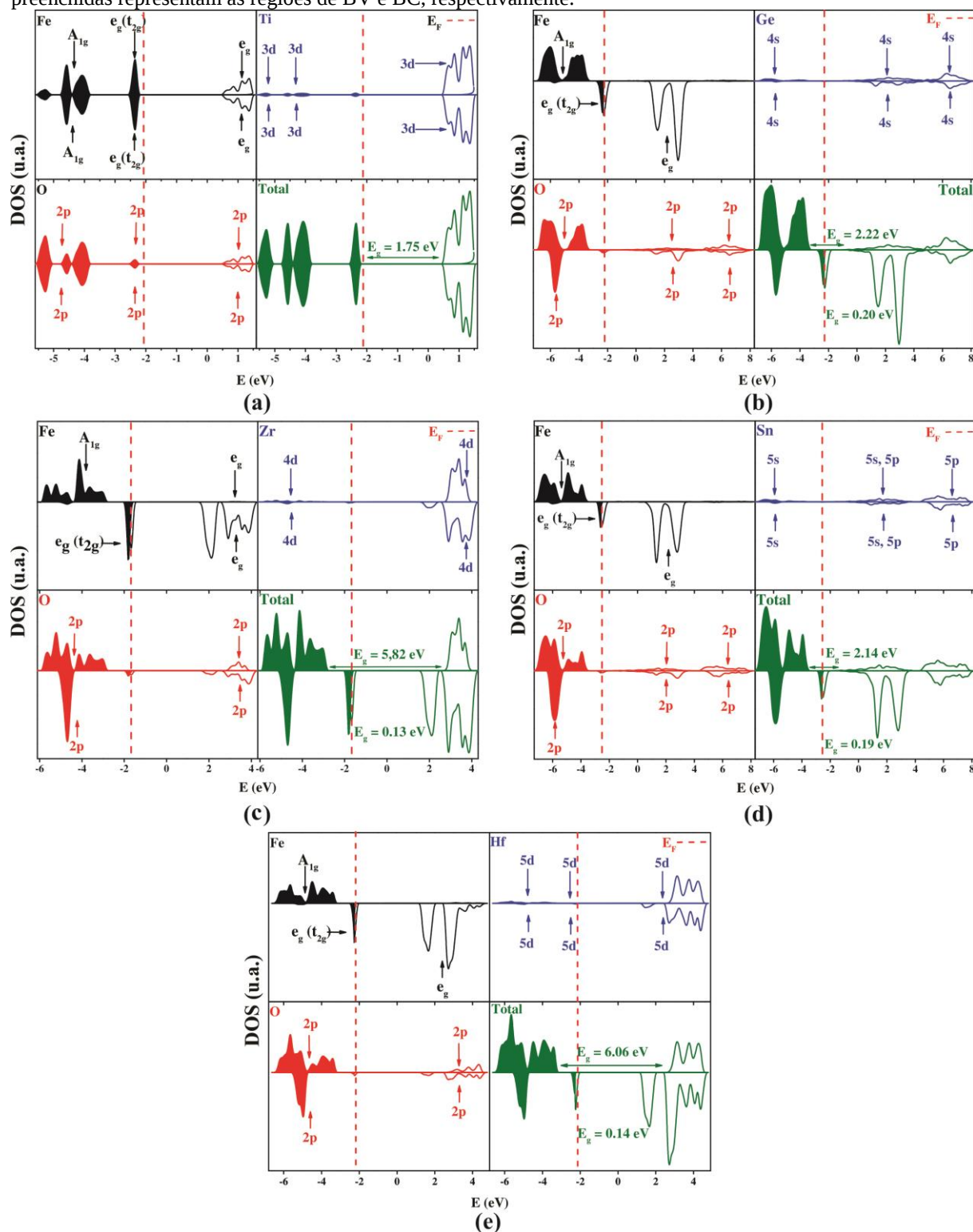
Fonte: O AUTOR.

Figura 7.2. Projeção de Densidade dos Estados (DOS) Total para os materiais NiTiO_3 (a), NiGeO_3 (b), NiZrO_3 (c), NiSnO_3 (d) NiHfO_3 (e) e NiPbO_3 (f) aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. As regiões preenchidas e não preenchidas representam as regiões de BV e BC, respectivamente.



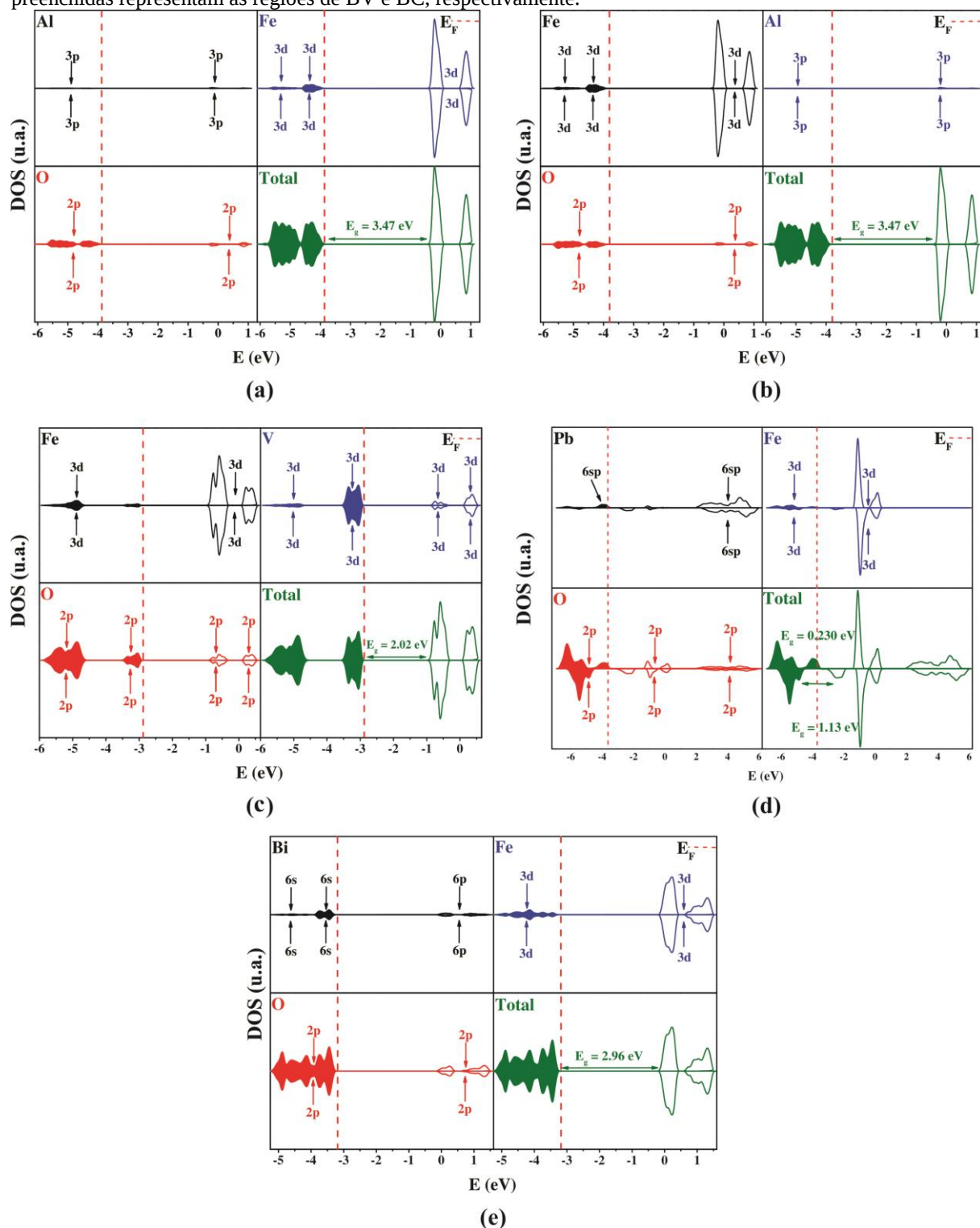
Fonte: O AUTOR.

Figura 7.3. Projeção de Densidade dos Estados (DOS) Total para os materiais FeTiO_3 (a), FeGeO_3 (b), FeZrO_3 (c), FeSnO_3 (d) e FeHfO_3 (e) aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. As regiões preenchidas e não preenchidas representam as regiões de BV e BC, respectivamente.



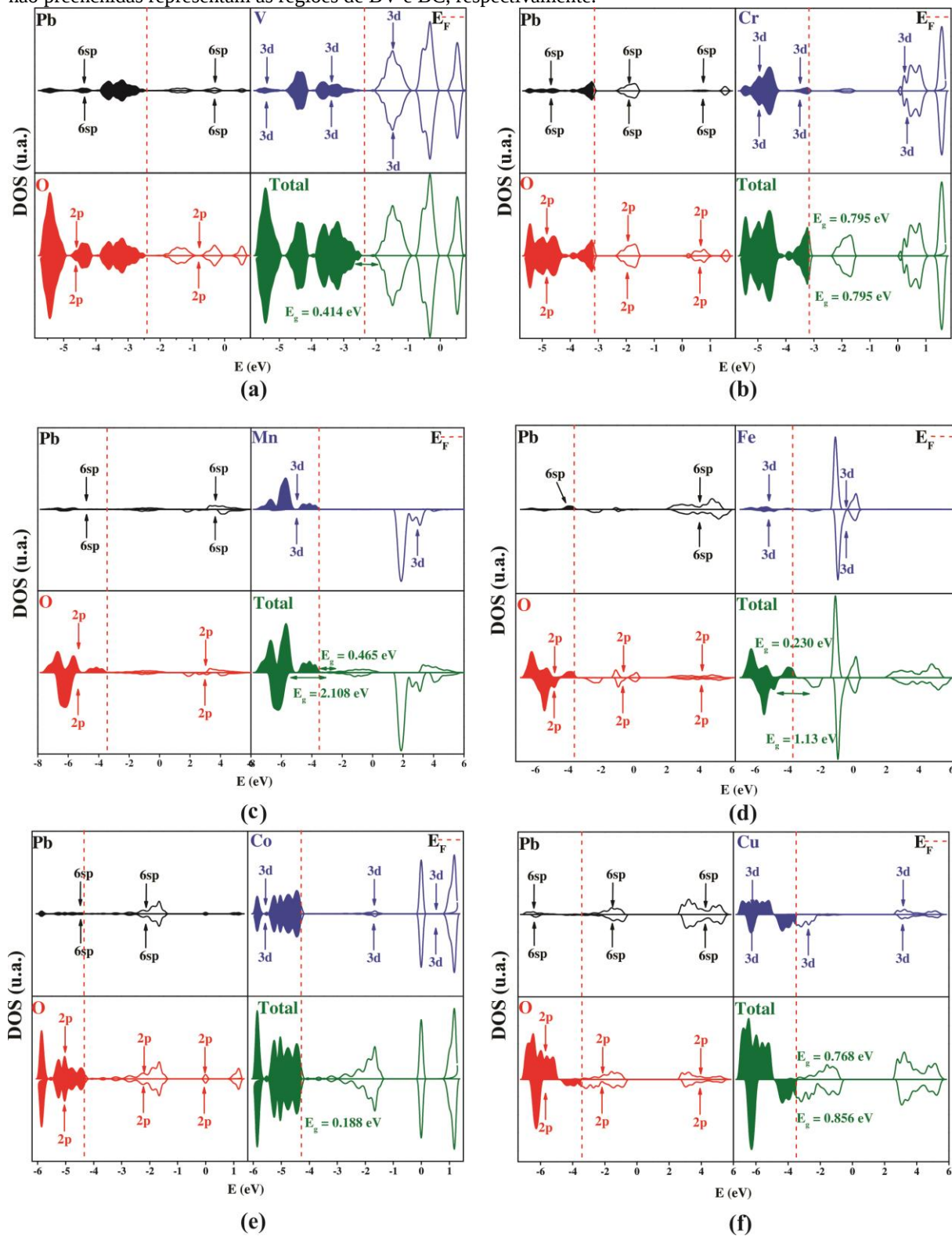
Fonte: O AUTOR.

Figura 7.4. Projeção de Densidade dos Estados (DOS) Total para os materiais AlFeO_3 (a), FeAlO_3 (b), FeVO_3 (c), PbFeO_3 (d) e BiFeO_3 (e) aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. As regiões preenchidas e não preenchidas representam as regiões de BV e BC, respectivamente.



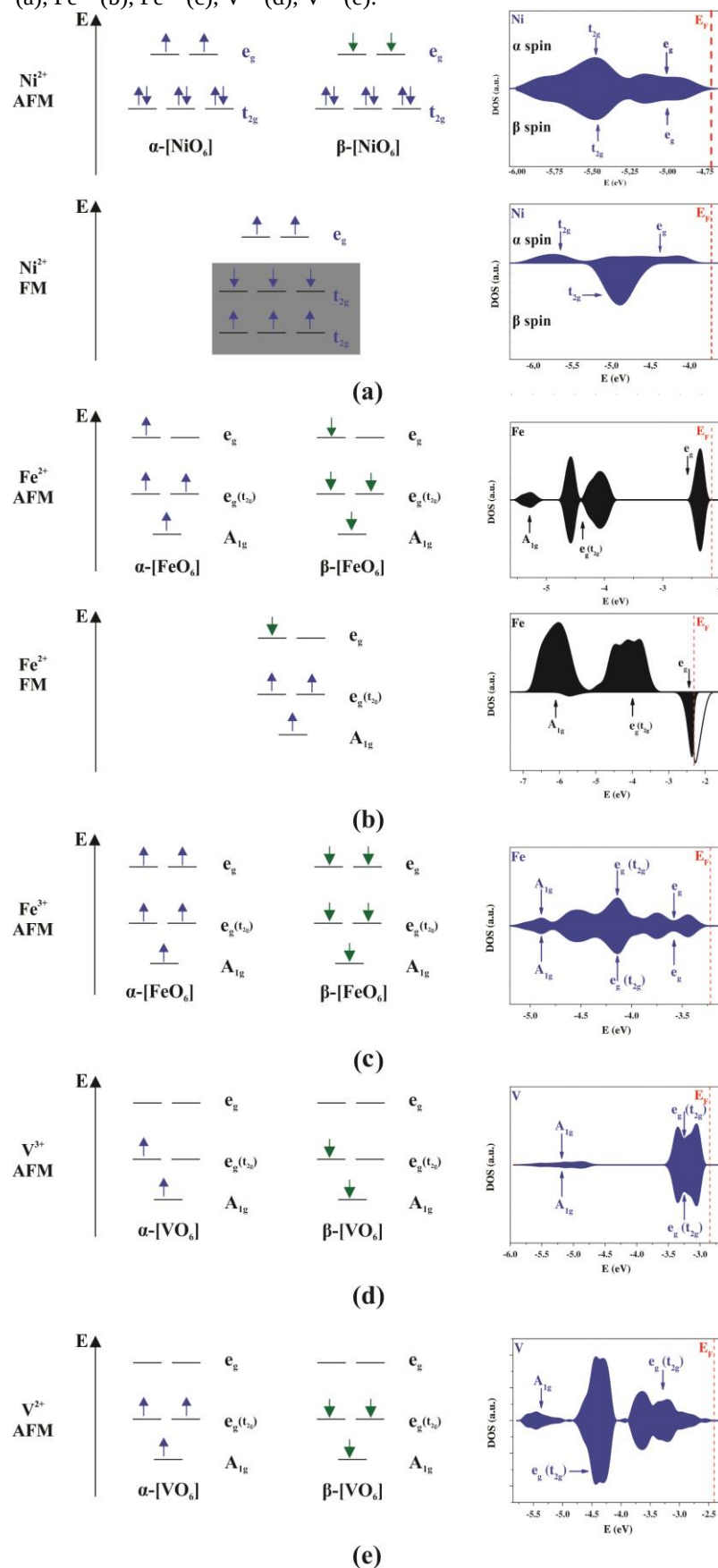
Fonte: O AUTOR.

Figura 7.5. Projeção de Densidade dos Estados (DOS) Total para os materiais PbVO_3 (a), PbCrO_3 (b), PbMnO_3 (c), PbFeO_3 (d) PbCoO_3 (e) e PbCuO_3 (f) aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. As regiões preenchidas e não preenchidas representam as regiões de BV e BC, respectivamente.



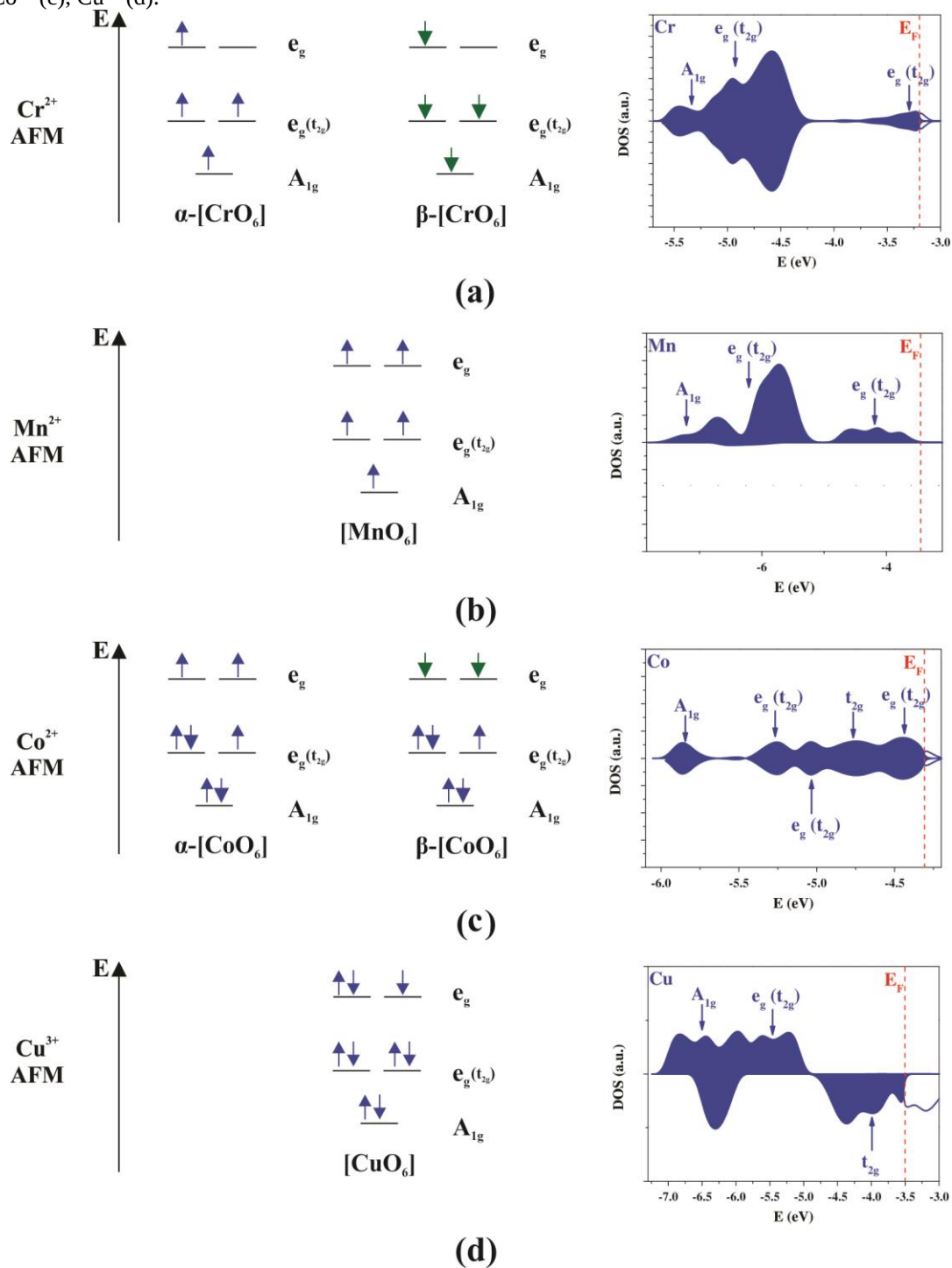
Fonte: O AUTOR.

Figura 7.6. Ocupação dos metais magnéticos nos materiais investigados nos Grupos do Níquel, Ferro II, Ferro III e Chumbo: Ni^{2+} (a), Fe^{2+} (b), Fe^{3+} (c), V^{3+} (d), V^{2+} (e).



Fonte: O AUTOR.

Figura 7.7. Ocupação dos metais magnéticos nos materiais investigados nos Grupos do Chumbo: Cr^{2+} (a), Mn^{2+} (b), Co^{2+} (c), Cu^{2+} (d).



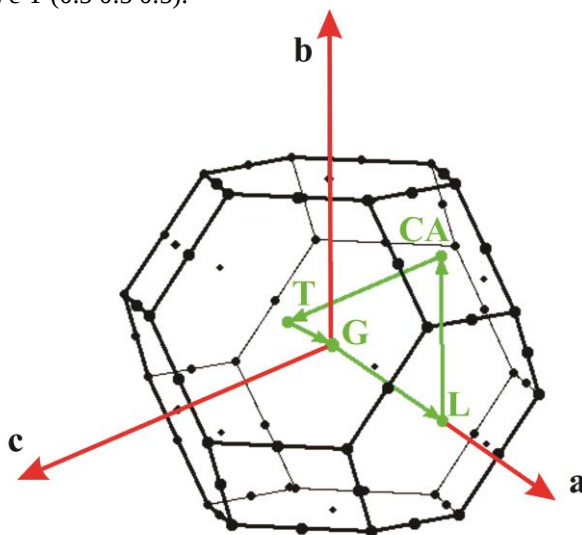
Fonte: O AUTOR.

7.2. ESTRUTURA DE BANDAS

As propriedades eletrônicas dos materiais foram determinadas também a partir da estrutura de bandas ao longo dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin, sendo esta construída por meio do uso das funções de Bloch de modo que a matriz do Hamiltoniano possua uma diagonal em blocos e cada bloco seja correspondente a um ponto k . Em um sólido cristalino apenas as principais direções do vetor k na primeira Zona de Brillouin são selecionados e o módulo do vetor em cada direção é definido por um eixo interligado por pontos que são representados por letras dos alfabetos grego ou romano.^{17;192}

As estruturas de bandas foram avaliadas tanto para os elétrons α quanto para os elétrons β , avaliando a mesma região investigada na projeção de DOS para cada material. Em particular, os materiais AFM possuem estruturas de bandas iguais para ambas as direções, enquanto que os materiais FM possuem estruturas de bandas distintas para ambos os canais de spin. Para todos os materiais investigados as estruturas de bandas foram plotadas para os pontos de alta simetria da zona de Brillouin para a estrutura R3c (Figura 7.8), sendo estes: G (0 0 0), L (0.5 0 0), CA (0.5 0.5 0) e T (0.5 0.5 0.5). A partir da análise de estrutura de bandas é possível determinar o tipo de *band gap* (direto ou indireto), bem como a distribuição dos níveis de energia em função dos pontos de simetria da estrutura cristalina.

Figura 7.8. Primeira Zona de Brillouin para os materiais de estrutura cristalina R3c ao longo dos pontos G (0 0 0), L (0.5 0 0), CA (0.5 0.5 0) e T (0.5 0.5 0.5).



Fonte: O AUTOR.

Os resultados obtidos para os materiais componentes ao grupo do Níquel (Figura 7.9 e Figura 7.10) denotam um comportamento regular para o topo da BV para os materiais causado pela alta contribuição dos cátions Ni^{2+} para formação desses níveis de energia, sendo esta observada entre $-5,0$ eV e $-3,5$ eV para todos os materiais. Por sua vez, a análise da

região de mínimo para a BC dos materiais compostos por Ti, Zr e Hf sugere que esses níveis de energia apresentam comportamento regular ao longo dos pontos de simetria conhecido na literatura como “*flat band*”; esse comportamento é causado pelos níveis de energia não preenchidos nos cátions Ni^{2+} . Por outro lado, os materiais compostos por elementos do Grupo 14 (Ge, Sn e Pb) apresentam um poço de potencial profundo gerado por uma grande depleção localizada nos pontos G da zona de Brillouin, de tal modo que uma armadilha para portadores de carga seja observada. O controle dos poços de potencial é realizado a partir das ligações intermetálicas X – O – Ni (onde X representa o cátion variante na estrutura) modificando o band gap para o material.¹⁶⁶

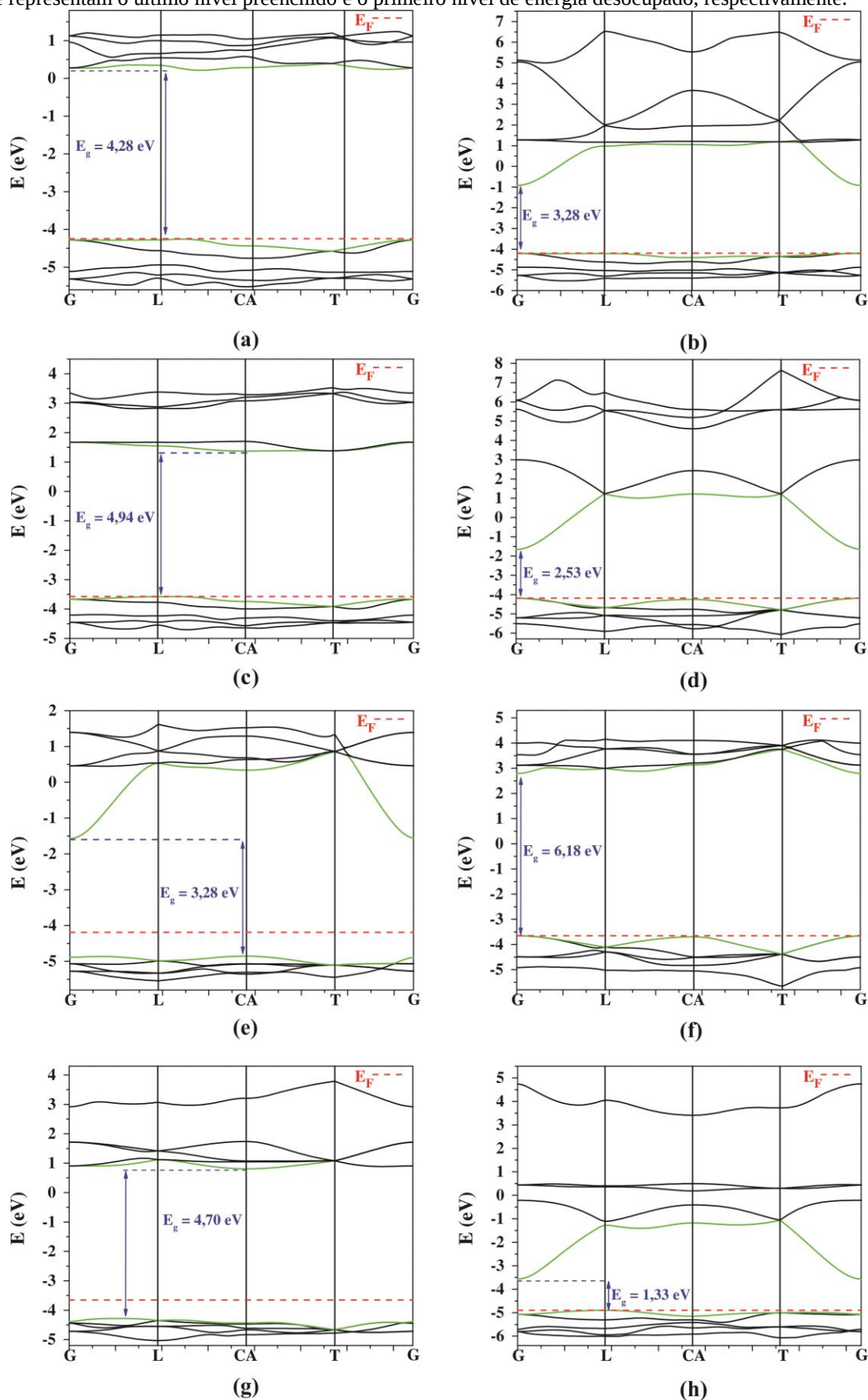
Para os materiais pertencentes ao Grupo do Ferro II (Figura 7.11) a mesma regularidade para os níveis de energia da BV e BC não é observada. Para o FeTiO_3 os últimos níveis de energia da BV mostram-se bastante espaçados entre si, principalmente para o último nível de energia dessa região; enquanto isso, os níveis da BC apresentam energias semelhantes. No caso dos materiais FeGeO_3 , FeSnO_3 e FeHfO_3 , os níveis de energia de BV para os elétrons α mostram-se pouco espaçados em termos de energia diferentemente dos níveis de BC; por sua vez, os níveis de BC e BV para os elétrons β mostram-se próximos entre si, exceto para o último nível da BV e primeiro nível da BC que mostram-se distantes de suas respectivas faixas de energia e próximos entre si, resultando no *band gap* metálico. Em particular, os níveis de energia do FeZrO_3 em ambas as direções de spin são próximos entre si. Assim como observado para os materiais do Grupo do Níquel, um poço de potencial originado pela existência de pontes intermetálicas para os materiais contendo elementos do grupo 14.

No grupo do Ferro III (Figura 7.12) observa-se o comportamento de “*flat bands*” para os níveis de BC de todos os materiais, exceto para o $\alpha\text{-PbFeO}_3$. Em particular, os materiais AlFeO_3 e FeAlO_3 possuem estruturas de bandas exatamente iguais, corroborando os resultados apresentados anteriormente que afirmam que os sítios A e B da estrutura R3c são iguais. Analogamente, para todos os materiais investigados nesse grupo os níveis de BV mostram-se ligeiramente espaçados entre si em termos de energia e bastante dependentes da posição ao longo da zona de Brillouin. Em especial, o comportamento meio-metálico para esses materiais é observado para $\alpha\text{-PbFeO}_3$ é originado pelo fato de os níveis de maior e menor energia das regiões de BV e BC apresentarem energias semelhantes; destaca-se ainda que o nível mais baixo da BC apresenta diferença de energia significativa em relação aos demais níveis de energia desta banda.

Por fim, os materiais componentes ao Grupo do Chumbo (Figura 7.13) apresentam níveis de energia espaçados entre si, principalmente para os níveis pertencentes a BC. Além disso, os níveis de energia variam significativamente de acordo com os ponto de alta simetria na zona de Brillouin. Para esses materiais, observa-se que o comportamento meio-metálico deve-se a existência dos níveis de menor energia de BC em níveis próximos tanto ao topo do BV quando aos demais níveis de energia da BC.

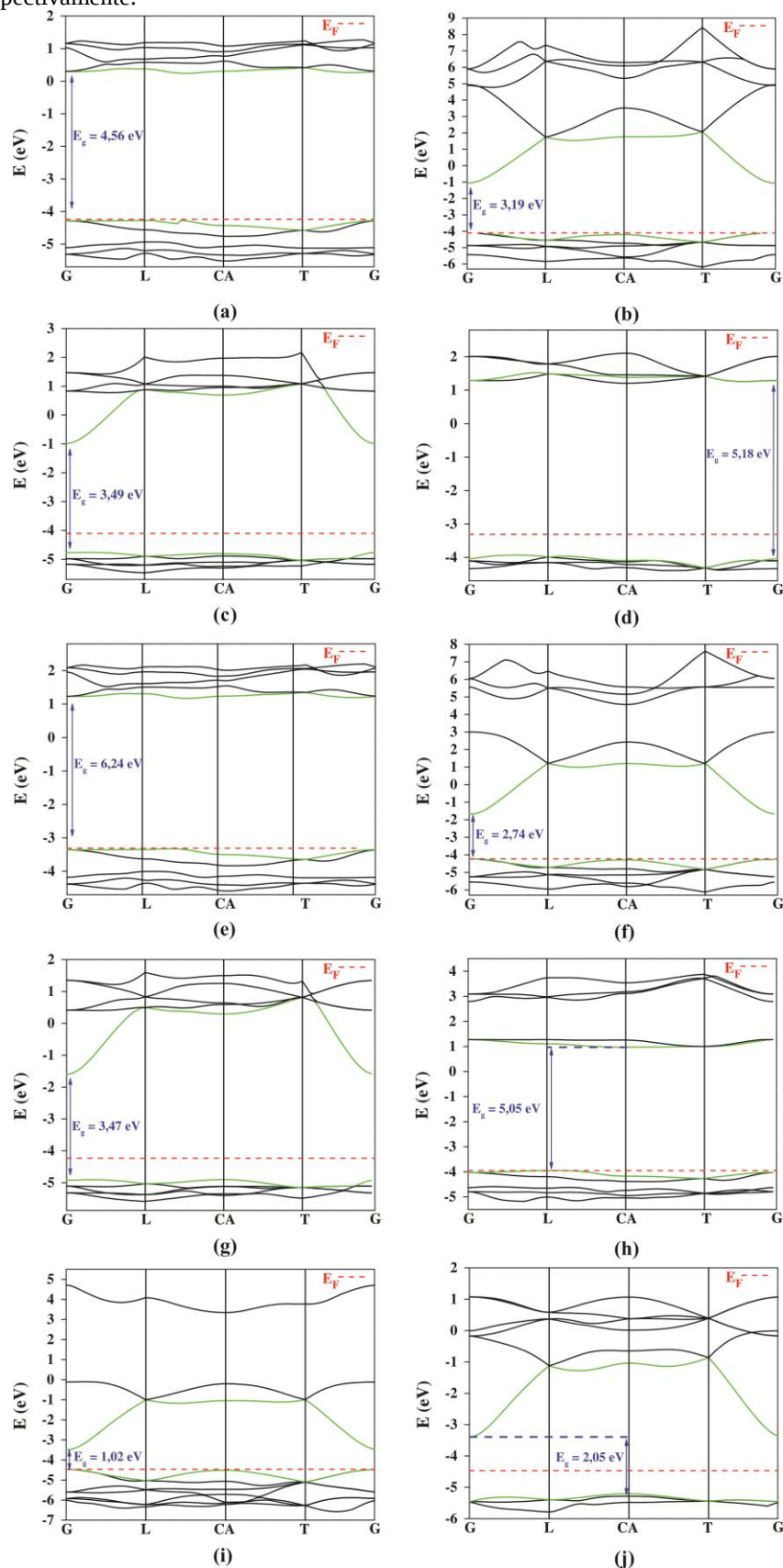
De modo geral, a estrutura de bandas dos materiais mostra-se diretamente dependente das características químicas dos elementos componentes, sendo esta responsável pela existência ou não de pontes intermetálicas nas estruturas. Sobretudo, destaca-se que o comportamento meio metálico é originado pelo fato de que os estados eletrônicos disponíveis na BV não são completamente preenchidos, conforme apresentado pela DOS projetada para cada material.

Figura 7.9. Estrutura de bandas para os materiais TiNiO_3 (a), GeNiO_3 (b), ZrNiO_3 (c), $\alpha\text{-SnNiO}_3$ (d), $\beta\text{-SnNiO}_3$ (e), $\alpha\text{-HfNiO}_3$ (f), $\beta\text{-HfNiO}_3$ (g) e PbNiO_3 (h) aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. Os níveis de energia em verde representam o último nível preenchido e o primeiro nível de energia desocupado, respectivamente.



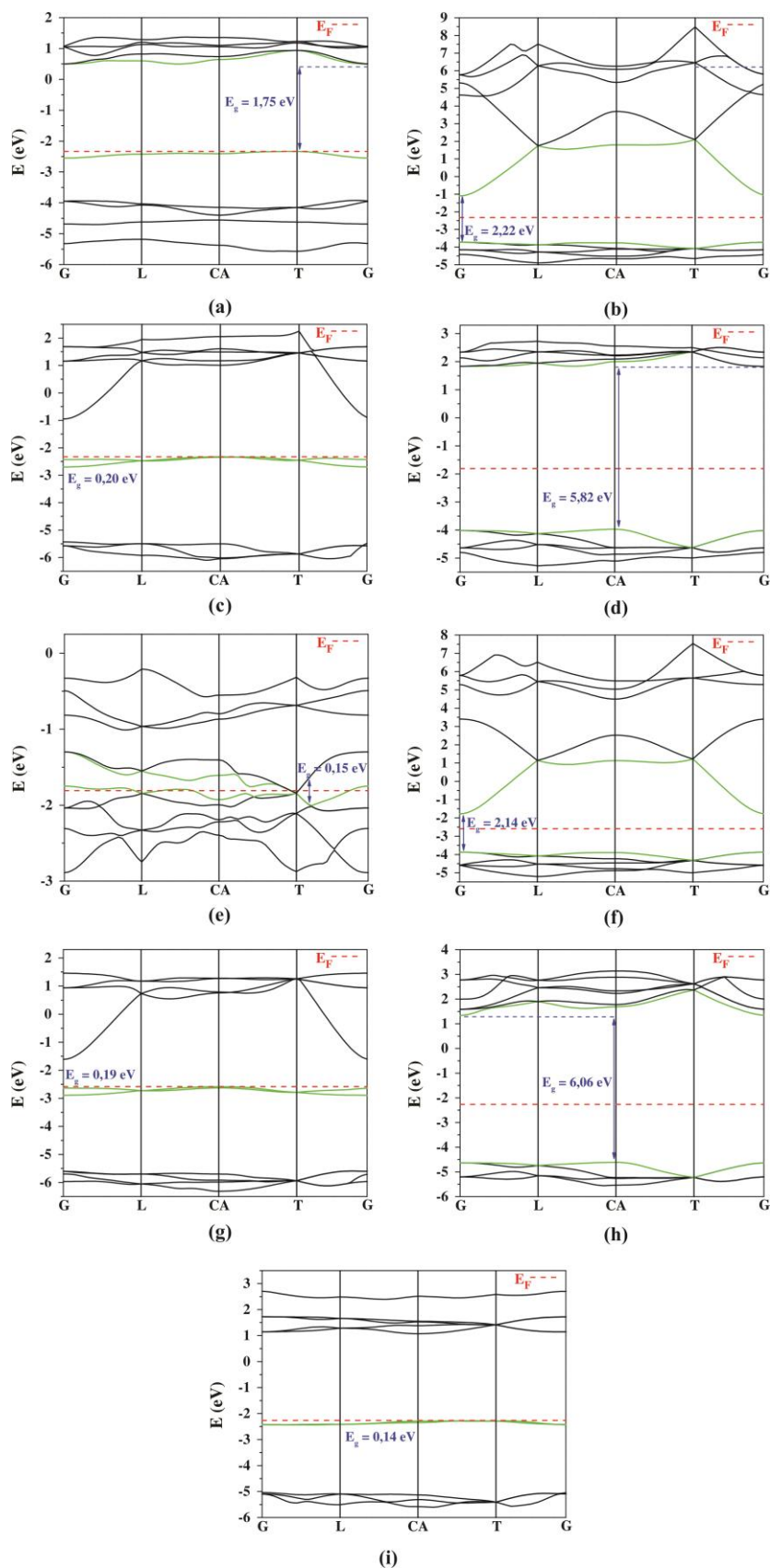
Fonte: O AUTOR.

Figura 7.10. Estrutura de bandas para os materiais NiTiO_3 (a), $\alpha\text{-NiGeO}_3$ (b), $\beta\text{-NiGeO}_3$ (c), $\alpha\text{-NiZrO}_3$ (d), $\beta\text{-NiZrO}_3$ (e), $\alpha\text{-NiSnO}_3$ (f), $\beta\text{-NiSnO}_3$ (g), NiHfO_3 (h), $\alpha\text{-NiPbO}_3$ (i) e $\beta\text{-NiPbO}_3$ (j) aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. Os níveis de energia em verde representam o último nível preenchido e o primeiro nível de energia desocupado, respectivamente.



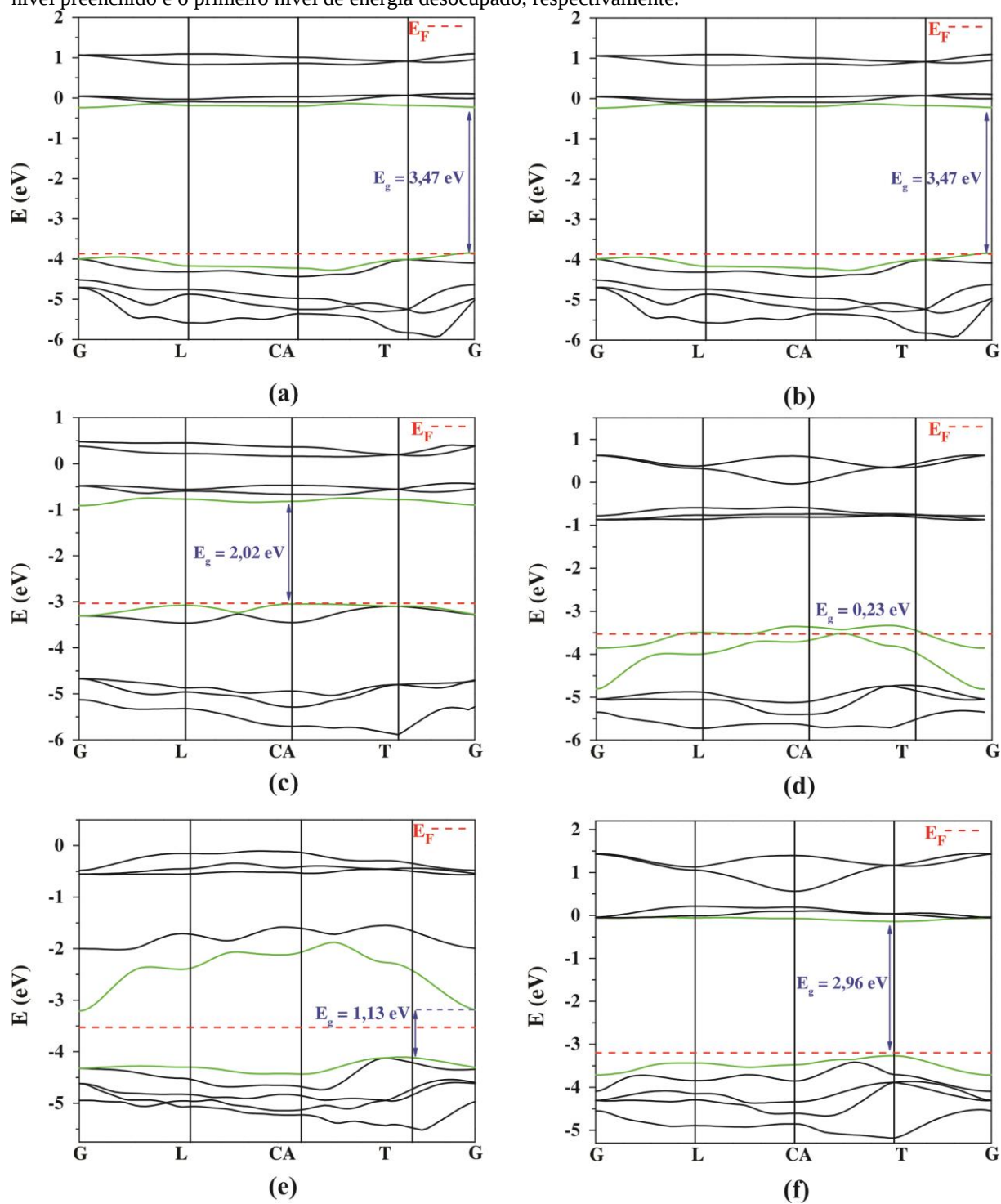
Fonte: O AUTOR.

Figura 7.11. Estrutura de bandas para os materiais FeTiO_3 (a), $\alpha\text{-FeGeO}_3$ (b), $\beta\text{-FeGeO}_3$ (c), $\alpha\text{-FeZrO}_3$ (d), $\beta\text{-FeZrO}_3$ (e), $\alpha\text{-FeSnO}_3$ (f), $\beta\text{-FeSnO}_3$ (g), $\alpha\text{-FeHfO}_3$ (h) e $\beta\text{-FeHfO}_3$ (h) aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. Os níveis de energia em verde representam o último nível preenchido e o primeiro nível de energia desocupado, respectivamente.



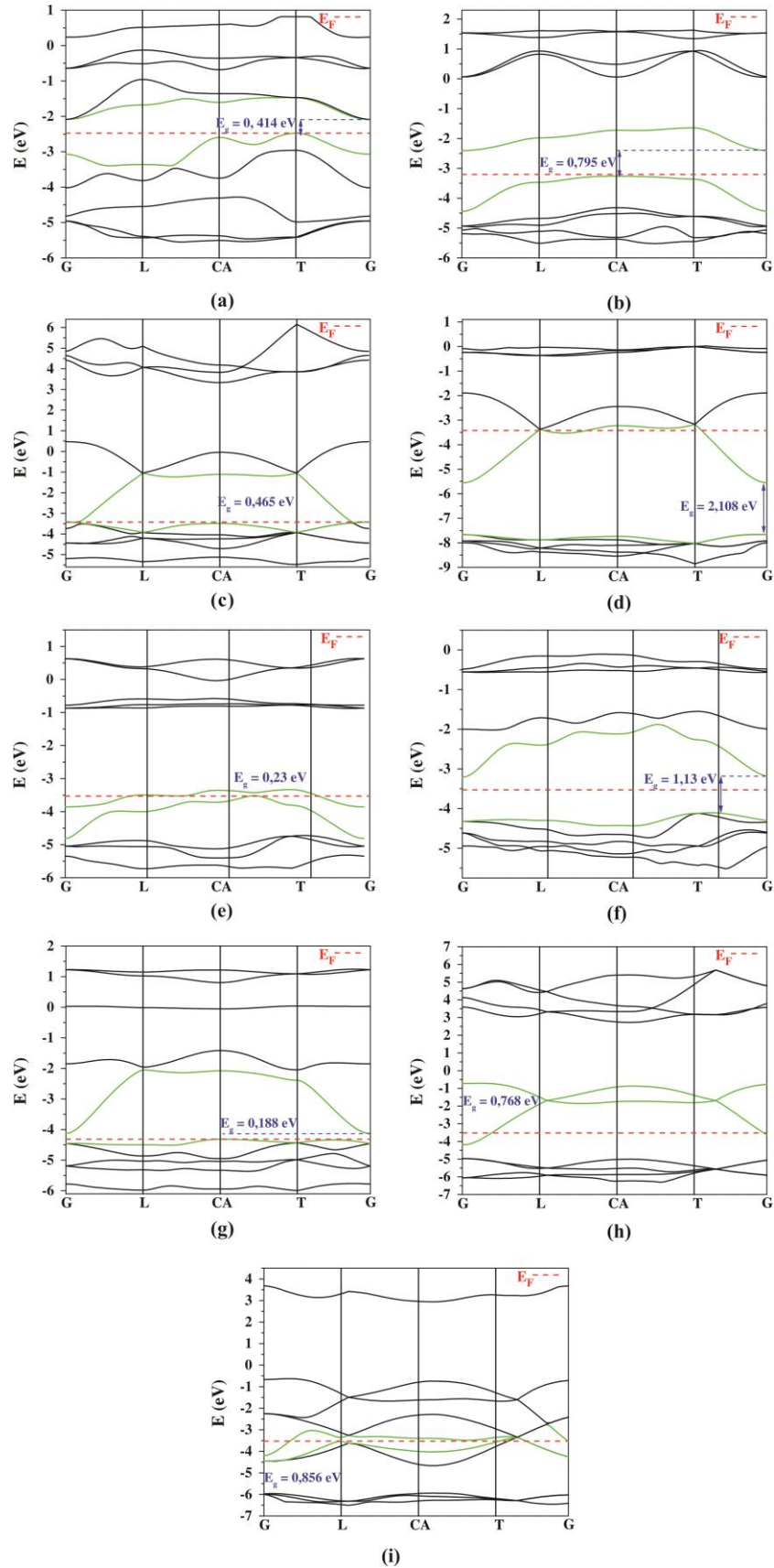
Fonte: O AUTOR.

Figura 7.12. Estrutura de bandas para os materiais AlFeO_3 (a), FeAlO_3 (b), FeVO_3 (c), $\alpha\text{-PbFeO}_3$ (d), $\beta\text{-PbFeO}_3$ (e) e BiFeO_3 (f) aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. Os níveis de energia em verde representam o último nível preenchido e o primeiro nível de energia desocupado, respectivamente.



Fonte: O AUTOR.

Figura 7.13. Estrutura de bandas para os materiais PbVO_3 (a), PbCrO_3 (b), $\alpha\text{-PbMnO}_3$ (c), $\beta\text{-PbMnO}_3$ (d), $\alpha\text{-PbFeO}_3$ (e), $\beta\text{-PbFeO}_3$ (f), PbCoO_3 (g), $\alpha\text{-PbCuO}_3$ (h) e $\beta\text{-PbCuO}_3$ (i) aplicando o nível de cálculo DFT/B3LYP. Os níveis de energia em verde representam o último nível preenchido e o primeiro nível de energia desocupado, respectivamente.



Fonte: O AUTOR.

7.3. PROPRIEDADES ÓPTICAS E CONDUTIVIDADE ELETRÔNICA

As propriedades eletrônicas e ópticas de um material são diretamente dependentes do seu *band gap*, sendo esse a energia necessária para que o processo de condução eletrônica ocorra, formando um buraco (h) na BV quando um elétron (e-) é promovido para a BC. Tais entidades são portadores de carga e desempenham papel fundamental no processo de condução eletrônica, de tal modo que mesmo que um sistema apresente *band gap* relativamente baixo, a existência de portadores de carga instáveis sugere a condução eletrônica como um processo desfavorável no material. Portanto, a determinação da mobilidade e do número dos portadores de carga para cada material é de extrema relevância no estudo de suas propriedades óptico-eletrônicas.

No presente trabalho, tais propriedades foram investigadas a partir do valor de *band gap* aliado ao número e estabilidade dos portadores de carga; o número de elétrons e buracos fora obtido através da aplicação da regra do 1/3 de Simpson¹⁹³ que consiste na integração numérica da área de DOS selecionada seguida da razão entre o número de estados disponíveis e o volume da célula unitária. O resultado obtido para a região da BC e BV do material representam, respectivamente, o número de estados disponíveis para formação de buracos e elétrons na estrutura eletrônica do material. A partir do número de portadores de carga, um semiconductor pode ser classificado como n (maior numero de elétrons) ou p (maior número de buracos).

A mobilidade dos elétrons e buracos foi então investigada a partir da análise de sua massa efetiva, que permite determinar indiretamente a taxa de mobilidade dos portadores de carga conforme apresentado na Equação 7.1, onde m^* é a massa efetiva para os portadores de carga, k é o vetor de onda, $\hbar$ é a constante de Planck reduzida e v refere-se à taxa de transferência dos elétrons e buracos gerados a partir da interação do material com um fóton. De modo geral, a mobilidade do par elétron-buraco é inversamente proporcional à sua massa efetiva de modo que um valor elevado para massa efetiva indica baixa mobilidade para os portadores de carga e instabilidade dos mesmos; uma massa efetiva pequena indica que os portadores de carga são extremamente estáveis. Sobretudo, a avaliação da estabilidade de tais entidades possibilita determinar o grau de migração de elétrons e buracos bem como a possibilidade da recombinação entre estes. Com o objetivo de determinar a mobilidade de carga para cada um dos materiais investigados, a massa efetiva dos elétrons (m_e^*) e buracos (m_h^*) foi investigada com base nos pontos de mínimo da Banda de Condução (MBC) e máximo da banda de valência (MBV). Os valores para massa efetiva para cada um dos

portadores de carga foram calculados através da interpolação polinomial ao redor desses pontos (Equação 7.2), onde: m^* é a massa efetiva para os portadores de carga, k é o vetor de onda, $\hbar$ é a constante de Planck reduzida e E refere-se a energia de um portador de carga localizado no vetor de onda k da banda analisada. A validade da aproximação parabólica entre MBC e MBV baseia-se no ajuste parabólico considerando uma diferença de 1 meV em torno das regiões do MBC e MBV.¹⁹⁴⁻¹⁹⁷

$$v = \hbar k / m^* \quad (7.1)$$

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} \quad (7.2)$$

Os resultados obtidos para o *band gap*, número e mobilidade dos portadores de carga são apresentados na Tabela 7.1. No grupo do Níquel é possível observar que os materiais GeNiO_3 , SnNiO_3 , PbNiO_3 , NiGeO_3 , NiSnO_3 e NiPbO_3 são semicondutores de *band gap* diretos ou indiretos e com alta mobilidade dos portadores de carga indicando estes como excelentes candidatos para aplicações óptico-eletrônicas. Os demais materiais desse grupo apresentam *band gap* característico de materiais isolantes, mas grande estabilidade os portadores de carga, exceto para os materiais ZrNiO_3 e $\beta\text{-NiZrO}_3$. Ademais, a análise dos portadores do carga indica que os materiais TiNiO_3 , PbNiO_3 , NiTiO_3 , NiZrO_3 , NiSnO_3 e NiPbO_3 são semicondutores do tipo p, enquanto os demais sistemas propostos apresentam maior numero de estados disponíveis na BV, sendo semicondutores do tipo p.

Por sua vez, o grupo do Ferro II apresenta tanto materiais com *band gap* semicondutor (FeTiO_3 , $\alpha\text{-FeGeO}_3$, $\alpha\text{-FeSnO}_3$) quanto isolante ($\alpha\text{-FeHfO}_3$, $\alpha\text{-FeZrO}_3$). Em particular, os materiais FeGeO_3 , FeZrO_3 , FeSnO_3 , FeHfO_3 apresentam comportamento meio metálico e, conseqüentemente, um *gap* metálico para os elétrons β . Contudo, a análise da estabilidade dos portadores de carga sugere que o processo de condução eletrônica nesse canal de spin para os materiais compostos por Sn e Hf não é favorável devido à instabilidade dos elétrons e buracos. Destaca-se ainda a alta estabilidade dos portadores de carga para os demais materiais, principalmente para o FeTiO_3 e $\beta\text{-FeGeO}_3$.

Tabela 7.1. Band gap, número de estados disponíveis na região do topo da BV e de mínimo da BC e massa efetiva para os portadores de carga para os materiais investigados nos Grupos do Níquel, Ferro II, Ferro III e Chumbo.

	Band gap (eV)	Estados Disponíveis (estados/cm ³)			Massa efetiva		
		BV	BC	Tipo de semicondutor	m_h^*/m_o	m_e^*/m_o	m_h^*/m_e^*
Grupo do Níquel							
Subgrupo 1							
TiNiO ₃	4,28 (L – G)	$1,438 \cdot 10^{26}$	$1,561 \cdot 10^{26}$	n	0,855	0,5743	1,489
GeNiO ₃	3,28 (G – G)	$1,817 \cdot 10^{26}$	$2,023 \cdot 10^{26}$	p	2,905	0,110	26,409
ZrNiO ₃	4,94 (L – CA)	$1,529 \cdot 10^{26}$	$1,051 \cdot 10^{26}$	p	1,655	2,053	0,806
SnNiO ₃	α 2,53 (G – G)	$2,216 \cdot 10^{26}$	$8,408 \cdot 10^{25}$	p	0,630	0,086	7,326
	β 3,28(CA – G)				1,272	0,095	13,390
HfNiO ₃	α 6,18 (G – G)	$1,957 \cdot 10^{26}$	$8,802 \cdot 10^{25}$	p	0,707	0,161	4,391
	β 4,70 (L – CA)				2,872	0,995	2,886
PbNiO ₃	1,33 (L – G)	$1,518 \cdot 10^{26}$	$1,520 \cdot 10^{26}$	n	0,965	0,081	11,913
Subgrupo 2							
NiTiO ₃	4,56 (G – G)	$1,454 \cdot 10^{26}$	$1,476 \cdot 10^{26}$	n	1,642	0,571	2,876
NiGeO ₃	α 3,19 (G – G)	$2,138 \cdot 10^{26}$	$1,704 \cdot 10^{26}$	p	0,135	0,099	1,364
	β 3,49 (G – G)				4,926	0,1231	40,016
NiZrO ₃	α 5,18 (G – G)	$1,065 \cdot 10^{26}$	$2,440 \cdot 10^{26}$	n	7,881	2,815	2,800
	β 6,24 (G – G)				0,228	7,035	0,033
NiSnO ₃	α 2,74 (G – G)	$1,655 \cdot 10^{26}$	$2,748 \cdot 10^{26}$	n	4,183	0,084	49,798
	β 3,47 (G – G)				1,9790	0,092	21,511
NiHfO ₃	5,05 (L – CA)	$1,671 \cdot 10^{26}$	$1,532 \cdot 10^{26}$	p	1,106	0,275	4,019
NiPbO ₃	α 1,02 (G – G)	$1,923 \cdot 10^{26}$	$3,474 \cdot 10^{26}$	n	0,1942	0,329	0,590
	β 2,05 (CA – G)				0,4655	0,548	0,850
Grupo do Ferro II							
FeTiO ₃	1,75 (T – G)	$1,636 \cdot 10^{26}$	$1,636 \cdot 10^{26}$	n	78,767	0,569	138,431
FeGeO ₃	α 2,22 (G – G)	$6,540 \cdot 10^{26}$	$1,46 \cdot 10^{26}$	p	3,460	0,127	27,244
	β 0,20 (G – G)				21,428	0,14	153,057
FeZrO ₃	α 5,82 (CA – G)	$2,892 \cdot 10^{26}$	$1,627 \cdot 10^{26}$	p	0,019	1,809	0,011
	β 0,15 (T – T)				0,557	0,439	1,269
FeSnO ₃	α 2,14 (G – G)	$5,359 \cdot 10^{26}$	$1,960 \cdot 10^{26}$	p	0,983	0,079	12,443
	β 0,19 (G – G)				3,488	7,612	0,458
FeHfO ₃	α 6,06 (CA – G)	$3,732 \cdot 10^{26}$	$1,608 \cdot 10^{26}$	p	0,477	1,119	0,426
	β 0,14 (CA – CA)				0,771	1,341	0,575
Grupo do Ferro III							
AlFeO ₃	3,47 (G – G)	$1,908 \cdot 10^{26}$	$1,706 \cdot 10^{26}$	p	0,449	1,769	0,254
FeAlO ₃	3,47 (G – G)	$1,908 \cdot 10^{26}$	$1,706 \cdot 10^{26}$	p	0,449	1,769	0,254
FeVO ₃	2,02 (CA – G)	$3,442 \cdot 10^{26}$	$3,487 \cdot 10^{26}$	n	18,876	0,739	25,543
PbFeO ₃	α 0,23 (CA – CA)	$4,051 \cdot 10^{26}$	$1,679 \cdot 10^{26}$	p	0,029	2,572	0,011
	β 1,13 (T – G)				0,221	0,083	2,663
BiFeO ₃	2,96 (T – T)	$1,209 \cdot 10^{26}$	$1,278 \cdot 10^{26}$	n	0,557	1,387	0,402
Grupo do Chumbo							
PbVO ₃	0,414 (T – G)	$1,294 \cdot 10^{26}$	$1,298 \cdot 10^{26}$	n	0,057	0,375	0,152
PbCrO ₃	0,795 (CA – G)	$1,221 \cdot 10^{26}$	$1,271 \cdot 10^{26}$	n	0,439	0,664	0,661
PbMnO ₃	α 0,465 (CA – CA)	$3,776 \cdot 10^{26}$	$2,714 \cdot 10^{26}$	p	0,438	1,006	0,435
	β 2,108 (G – G)				0,557	0,096	5,802
PbFeO ₃	α 0,23 (CA – CA)	$4,051 \cdot 10^{26}$	$1,679 \cdot 10^{26}$	p	0,029	2,572	0,011
	β 1,13 (T – G)				0,221	0,083	2,663
PbCoO ₃	1,13 (T – G)	$1,263 \cdot 10^{26}$	$1,344 \cdot 10^{26}$	n	0,537	0,066	8,136
PbCuO ₃	α 0,188 (CA – G)	$2,216 \cdot 10^{26}$	$1,539 \cdot 10^{26}$	p	0,087	2,159	0,040
	β 0,768 (G – G)				0,087	1,005	0,087

Fonte: O AUTOR.

Os materiais do Grupo do Ferro III apresentam *band gap* de materiais semicondutores, contudo para os materiais FeAlO_3 , AlFeO_3 e BFO a instabilidade dos portadores de carga sugere que o processo de condução eletrônica não é favorável. Os resultados obtidos para o BFO estão em concordância com os resultados observados na literatura que denotam a dificuldade para aplicação deste material em processos fotocatalíticos devido a rápida recombinação do par elétron-buraco e baixa mobilidade dos portadores de carga.^{148;198-203} Analogamente, para os materiais com comportamento meio-metálico a direção de spin com *gap* característico para metais apresenta portadores de carga instáveis, assim como observado para os materiais do grupo do Ferro II. Sobretudo, destaca-se que os materiais FeVO_3 e BFO apresentam tipo de semicondutor n enquanto os materiais AlFeO_3 , FeAlO_3 e PbFeO_3 são semicondutores com predominância de buracos em sua estrutura de bandas.

Em particular, os materiais do grupo do Chumbo apresentam os menores *band gap* entre os materiais investigados no presente trabalho. Todavia, a mobilidade dos portadores de carga avaliada a partir da massa efetiva para cada um dos materiais sugere que o processo de condução eletrônica é favorável apenas para os materiais PbCoO_3 , $\beta\text{-PbMnO}_3$ e $\alpha\text{-PbFeO}_3$. O tipo de semicondutor para os materiais desse grupo também foi avaliado e indica um comportamento p para o PbCuO_3 , PbMnO_3 e PbFeO_3 ; os demais materiais são semicondutores que apresentam comportamento do tipo n.

De modo geral, os materiais propostos no presente trabalho apresentam propriedades eletrônicas e ópticas adequadas para aplicação tecnológica. Em termos de dispositivos eletrônicos ou spintrônicos, as propriedades eletrônicas sugerem os materiais como candidatos em potenciais para tais aplicações em função do *band gap* relativamente baixo. Por outro lado, nos últimos anos o desenvolvimento de materiais para aplicações fotocatalíticas visando tratamento de efluentes a partir da fotodegradação de compostos orgânicos cresceu consideravelmente.

Sabendo deste problema recente, pesquisadores ao redor do mundo tem voltado seu interesse também em materiais para aplicação em técnicas de *watter splitting* fotocatalítico tanto para tratamento de efluentes quanto para produção de H_2 para obtenção de energia limpa quanto para tratamento de efluentes. Frente a isso, os materiais investigados no presente trabalho que apresentam valores de *band gap* na região do visível do espectro eletromagnético (1,6 eV – 3,3 eV) são possíveis candidatos para essas aplicações. Contudo, assim como observado para o BFO, os valores de massa efetiva dos portadores de carga para alguns materiais sugere que nestes o processo de recombinação eletrônica ocorra rapidamente,

dificultando sua aplicação em processos fotocatalíticos. Assim, os materiais GeNiO_3 , SnNiO_3 , NiGeO_3 , NiSnO_3 , NiPbO_3 , FeTiO_3 , FeGeO_3 , FeSnO_3 , FeVO_3 e PbMnO_3 , em ao menos uma direção de spin, são candidatos promissores para esse tipo de aplicação. Dentre estes, destacam-se os materiais SnNiO_3 , $\alpha\text{-FeGeO}_3$ e $\alpha\text{-FeSnO}_3$ que apresentam alta estabilidade dos portadores de carga aliada a *band gap* próximos a 2,4 eV; tal valor de *band gap* é considerado na literatura como o de maior eficiência para processos de fotodegradação e *water splitting* uma vez no mínimo 10 % da radiação solar incidida sobre o material seja aproveitada.²⁰⁴⁻²⁰⁵

8. MULTIFERROÍSMO EM ESTRUTURAS R3c: VISÃO GERAL

O multiferroísmo é um comportamento específico que consiste no acoplamento entre as propriedades de origem ferróicas, de tal modo que suas propriedades físicas, químicas, estruturais e eletrônicas sejam as mesmas observadas tanto em materiais ferromagnéticos quanto em materiais ferroelétricos. Contudo, a principal dificuldade para aplicação de materiais multiferróicos no desenvolvimento de dispositivos tecnológicos é a escassez de materiais multiferróicos estáveis. Sendo assim, cientistas tem apresentado análises a respeito de quais características controlam o multiferroísmo em materiais sólidos e como este pode ser livremente controlado durante o desenvolvimento de um material, mas mesmo que tais pesquisas tenham sido realizadas, o comportamento geral do multiferroísmo em materiais cristalinos ainda não foi finamente definido.^{51-52;64;70-72}

De tal modo, o presente trabalho tem como objetivo determinar a relação entre composição dos materiais, ocupação dos sítios estruturais, estados de oxidação dos cátions magnéticos e número de cátions magnéticos na célula unitária com o multiferroísmo dos materiais na estrutura cristalina R3c, bem como apresentar uma análise molecular da origem do comportamento multiferróico em materiais do estado sólido. Neste capítulo, todos os resultados apresentados nos capítulos anteriores são usados como base para determinar como o multiferroísmo pode ser controlado no desenvolvimento de materiais multiferróicos de estrutura cristalina R3c.

8.1. MULTIFERROÍSMO E ESTRUTURA

Primeiramente, os resultados obtidos para as propriedades estruturais dos sistemas investigados foram considerados para determinar a relação entre multiferroísmo e estrutura. O primeiro fator estrutural a ser considerado é o grau de simetria nos sítios estruturais e na estrutura como um todo. De modo geral, os resultados indicam que o grau de simetria nas estruturas cristalinas apresenta certa influência sobre as propriedades magnéticas dos sistemas investigados, seja por meio da modificação da interações entre os cátions magnéticos em função de fatores estruturais ou pela existência de resultantes magnéticas secundárias em decorrência de distorções dos sítios estruturais. Nos materiais investigados, a modificação química apresenta pouca influência sobre as propriedades estruturais gerais da estrutura LNO e desse modo espera-se que todos os materiais apresentem o mesmo tipo de interações magnéticas. Por outro lado, as propriedades estruturais do material são determinantes sobre as

suas propriedades ferroelétricas, afetando diretamente o comportamento multiferróico. Tal influência deve-se não só ao grau de simetria dos sítios octaédricos da estrutura R3c, mas principalmente ao conforto dos cátions nos octaedros da estrutura cristalina LNO que são caracteristicamente orientados ao longo das direções x e y.

Sobretudo, destaca-se o importante papel da orientação dos sítios octaédricos dessa estrutura cristalina no surgimento de propriedades magnéticas e ferroelétricas anisotrópicas, de tal modo que as propriedades magnéticas sejam orientadas na direção [111], enquanto que as propriedades ferroelétricas são preferencialmente orientadas ao longo da direção x. Sendo assim, as propriedades são tangenciais entre si, possibilitando que o acoplamento entre estas seja observado. Caso tais propriedades fossem paralelas, o acoplamento multiferróico não seria observado no material já que as propriedades seriam independentes e qualquer estímulo externo sofrido pelo material influenciaram apenas uma destas.

Em termos de ocupação dos sítios estruturais, observa-se que a alternância de cátions entre os sítios A e B da estrutura LNO não afeta diretamente o multiferroísmo, uma vez que são observadas apenas pequenas variações na magnitude da ferroeletricidade ou mudança da fase magnética mais estável.

De modo geral, os resultados obtidos sugerem que as propriedades estruturais representam um papel fundamental na existência do acoplamento multiferróico em materiais, ao contrário das informações apresentadas por Hill (2000) que afirmam que este não seja um fator limitante no desenvolvimento de materiais multiferróicos. Contudo, a ideia defendida nesse artigo científico se mostra contraditória, uma vez que as propriedades magnéticas e ferroelétricas são altamente influenciadas pela distorção estrutural e características dos sítios estruturais, além do fato de que o acoplamento magnetoelétrico seja observado apenas em materiais em que tais propriedades são tangenciais ou perpendiculares entre si.

8.2. MULTIFERROÍSMO E CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

Além das propriedades estruturais sobre o multiferroísmo dos materiais investigados, investigou-se também o efeito de diversas características químicas sobre o acoplamento magnetoelétrico de sistemas propostos. Em termos de propriedades químicas dos átomos constituintes, os resultados obtidos sugerem que o magnetismo não é afetado diretamente pelas propriedades químicas inerentes a cada elemento, de modo que não foram observadas modificações do acoplamento magnetoelétrico em função de sua posição na Tabela Periódica, volume do cátion ou eletronegatividade. Contudo, tais propriedades apresentam grande

influência sobre as propriedades ferroelétricas dos materiais, principalmente pela adaptação do átomo aos sítios estruturais de uma determinada estrutura cristalina. Ainda, é possível que, de acordo com suas características químicas, o acoplamento magnetoelétrico seja impossibilitado devido a modificações nas orientações das propriedades ferroelétricas do material de modo que as propriedades magnéticas e ferroelétricas tornem-se independentes. Isso pode ser obtido como consequência de momentos toroidais, bastante característicos de materiais compostos por átomos de Fe, por exemplo.²⁰⁶⁻²⁰⁷

Por sua vez, as propriedades químicas dos átomos apresentam influência significativa sobre as propriedades magnéticas dos materiais investigados. De modo a determinar se as propriedades magnéticas são modificadas em função do número de elétrons desemparelhados, volume e posição do cátion na Tabela Periódica investigou-se a densidade da magnetização (D_μ) no plano cristalino [111] através da Equação 8.1, onde μ_B representa o momento magnético do plano investigado e A representa a área avaliada. Os resultados obtidos (Tabela 8.1) sugerem uma relação entre a magnetização desse plano e o número de elétrons desemparelhados no sistema, sendo que esta aumenta em função do número de elétrons desemparelhados. Portanto, a configuração eletrônica e, conseqüentemente, o número de oxidação do cátion magnético apresentam influência direta e significativa sobre o magnetismo do material influenciando em seu comportamento multiferróico. Em termos de número de cátions magnéticos no sistema, observa-se que a magnetização é ampliada, afetando também o multiferroísmo do sistema.

$$D_\mu = \frac{\mu_B}{A} \quad (8.1)$$

Tabela 8.1. Resultados teóricos de Magnetização (D_μ) configuração eletrônica e área do plano avaliado para os materiais dos Grupos do Níquel, Ferro II, Ferro III e Chumbo.

	Cátion Magnético	Configuração eletrônica	Área (Å²)	D_μ (eléttron/ Å²)
PbVO₃	V ²⁺	3d ³	32,8954	0,0756
FeVO₃	V ³⁺	3d ²	30,2970	0,3984
PbCrO₃	Cr ²⁺	3d ⁴	32,0010	0,1817
PbMnO₃	Mn ²⁺	3d ⁵	34,7415	0,2733
FeTiO₃	Fe ²⁺	3d ⁴	30,1419	0,2842
BiFeO₃	Fe ³⁺	3d ⁵	32,8406	0,2535
PbCoO₃	Co ²⁺	3d ⁷	33,4441	0,1622
PbNiO₃	Ni ²⁺	3d ⁸	32,8606	0,1040
PbCuO₃	Cu ²⁺	3d ⁹	33,4043	0,0344

Fonte: O AUTOR.

Sendo assim, as propriedades químicas são fundamentais no desenvolvimento de materiais multiferróicos apresentando grande influência sobre suas propriedades ferroelétricas e magnéticas. Desse modo, o desenvolvimento de materiais desse tipo deve ser aprimorado

quando baseado em cátions com maior número de elétrons desemparelhados e pouco confortáveis nos sítios da estrutura de interesse. Destaca-se ainda que, a existência de um comportamento toroidal para o elemento selecionado pode também impedir o acoplamento entre as propriedades ferroelétricas e magnéticas mesmo em estruturas onde o multiferroísmo seja comum.

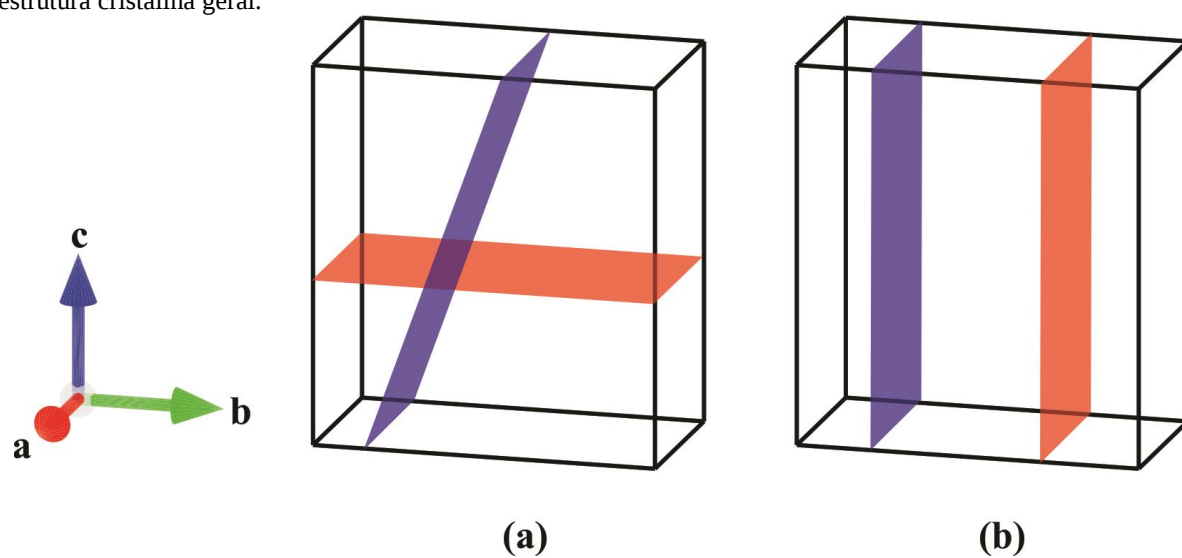
8.3. ORIGEM MOLECULAR DO MULTIFERROÍSMO

Conforme citado anteriormente, a origem molecular do acoplamento magnetoelétrico ainda é pouco conhecida. Frente a isso, os resultados obtidos no presente trabalho apresentam também uma discussão sobre a possível origem molecular do acoplamento magnetoelétrico em materiais de estrutura R3c, de tal modo que este pode ser usado para justificar a existência do multiferroísmo em quaisquer outras estruturas cristalinas.

Nos materiais investigados, observa-se a existência de propriedades ferroelétricas e magnéticas em uma mesma fase cristalina, sendo que tais propriedades são orientadas preferencialmente ao longo de uma direção da estrutura do material assumindo um comportamento anisotrópico. Em particular, nos materiais de estrutura R3c as propriedades magnéticas são orientadas ao longo da direção [111], tanto para materiais FM quanto para os materiais AFM, como consequência da distorção estrutural característica para esses materiais. Similarmente, as propriedades ferroelétricas dos materiais investigados são orientadas tanto nas direções x (ou na direção z apenas para os materiais FeTiO₃, BFO e FeVO₃). Logo, ambas as propriedades no material são observadas em planos tangenciais tornando-se impossível perturbar uma destas propriedades sem que a outra propriedade seja também modificada. Nesse contexto, a Figura 8.1 esquematiza o comportamento das propriedades ferroelétricas e magnéticas e sua orientação nas respectivas direções em uma célula unitária representativa, demonstrando a dependência entre estas (Figura 8.1a) bem como o comportamento de tais propriedades em uma célula unitária quando estas são observadas em planos paralelos (Figura 8.1b).

Portanto, pode-se concluir que a origem molecular das propriedades multiferróicas consiste na existência de propriedades tangenciais e dependentes ao longo da célula unitária do material.

Figura 8.1. Esquematização das propriedades ferroelétricas e magnéticas para os materiais orientadas em uma estrutura cristalina geral.



Fonte: O AUTOR.

9. CONCLUSÕES

O desenvolvimento de materiais para aplicação tecnológica tem sido foco de inúmeros trabalhos científicos e dentre a gama extremamente variada de materiais investigados encontram-se os materiais multiferróicos, considerados a próxima geração de materiais para desenvolvimento de dispositivos inteligentes. O multiferroísmo consiste na existência simultânea de ordenamento magnético e propriedades ferroelétricas ou ferroelásticas em uma mesma fase cristalina do material, sendo que o tipo mais comum de material multiferróico apresenta um acoplamento entre as propriedades ferroelétricas e magnéticas, também chamado de acoplamento magnetoelétrico.

No presente trabalho, novos materiais multiferróicos foram propostos através da substituição de cátions A e B na estrutura cristalina R3c por átomos magnéticos e não magnéticos e investigados por meio de simulações computacionais baseadas na Teoria do Funcional de Densidade. Tal estrutura também é conhecida como estrutura LiNbO_3 e possui grande importância tecnológica devido à estabilidade dos materiais conhecidos e em função de suas propriedades ferroelétricas originadas do grau de distorção dos sítios da estrutura cristalina na célula, alternância entre os cátions A e B ao longo do eixo c (correspondente a direção 001), existência de camadas de O altamente compactas e na presença de vacâncias intrínsecas a estrutura. Outro fator determinante para a escolha dessa estrutura, consiste no fato de que o BiFeO_3 (principal representante da família dos materiais multiferróicos) e outros materiais multiferróicos conhecidos na atualidade apresentarem essa estrutura cristalina.

Os materiais foram investigados a partir de uma metodologia teórico computacional baseada na Teoria do Funcional de Densidade empregada no software CRYSTAL09, aliada aos três principais funcionais de troca-correlação implementados nesse software (PBE, PBE0 e B3LYP) sendo que a eficiência de cada funcional foi avaliada por meio da precisão na descrição dos parâmetros estruturais, energia total e fase magnética mais estável para cada material. Os resultados obtidos indicam que o PBE0 apresenta os melhores resultados para determinação das propriedades da célula unitária da estrutura R3c dos materiais investigados, enquanto que os funcionais PBE e B3LYP apresentam maior eficiência na descrição do ordenamento magnético mais estável para cada material. Ademais, os valores medidos sugerem que os funcionais PBE e PBE0 superestimam as constantes de acoplamento magnético J e isso pode ser justificado pelo fato destes não empregarem nenhum tipo de parametrização empírica e a tendência em superestimar as propriedades do material como consequência de sua interpretação da densidade eletrônica. Portanto, o funcional B3LYP foi

selecionado para investigação das propriedades estruturais, elásticas, vibracionais, eletrônicas, magnéticas e ferroelétricas dos demais materiais multiferróicos propostos investigados no presente trabalho.

A análise estrutural sugere que a estrutura R3c mostra-se suscetível as modificações químicas propostas no presente trabalho, de modo que a simetria característica da estrutura não é afetada; portanto, espera-se que os materiais investigados sejam estáveis a condições ambientes e possam ser obtidos por meio de técnicas de síntese características para obtenção de estruturas LiNbO_3 . Sobretudo, destaca-se que a estrutura se comporta de maneira regular em função da natureza dos átomos constituintes evidenciada por modificações regulares dos parâmetros estruturais em função dos períodos, raio iônico e hibridização dos cátions. A estabilidade das estruturas cristalinas dos materiais investigados foi determinada a partir da análise de suas propriedades elásticas (*bulk modulus*) e sua estabilidade termodinâmica por meio de cálculos vibracionais, concluindo-se que a todos materiais apresentam alta estabilidade estrutural sob pressões elevadas ou condições ambientes.

Por sua vez, as propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais sugerem que, de modo geral, os materiais propostos no presente trabalho apresentam propriedades adequadas para aplicação tecnológica. Em termos de dispositivos eletrônicos ou spintrônicos, as propriedades eletrônicas dos materiais sugerem os materiais como candidatos em potenciais para tais aplicações em função do *band gap* relativamente baixo. Em particular, destaca-se também o potencial elevado dos materiais com *band gap* na faixa do visível (1,6 eV – 3,3 eV) para aplicações em técnicas de *watter splitting* fotocatalítico ou processos de fotodegradação para produção de H_2 para obtenção de energia limpa quanto para tratamento de efluentes. Dentre estes, destacam-se os materiais SnNiO_3 , $\alpha\text{-FeGeO}_3$ e $\alpha\text{-FeSnO}_3$ que apresentam alta estabilidade dos portadores de carga aliada a *band gap* próximos ao valor de maior eficiência para tais aplicações.

Uma vez que a existência do acoplamento magnetoelétrico nos materiais é o foco do presente trabalho, as propriedades magnéticas e ferroelétricas foram avaliadas de maneira aprofundada. Os resultados sugerem que o magnetismo, independente do ordenamento magnético mais estável, é orientado na direção [111] assim como os sítios octaédricos da estrutura R3c. Não obstante, os materiais investigados apresentam propriedades magnéticas bem definidas e conseqüentemente, possuem grande potencial para aplicação tecnológica em dispositivos baseados no magnetismo ou spintrônica, independente do ordenamento magnético observado para cada um; isso porque mesmo nos materiais AFM é possível observar o transporte de spin, ao contrário do que se acreditava nos primeiros estudos nesse

campo. Destaca-se também o ferromagnetismo fraco observado nos materiais antiferromagnéticos devido a distorções estruturais, conforme predito pela regra de Dzyaloshinskii-Moriya. Sobretudo, os materiais investigados apresentam propriedades ferroelétricas elevadas na estrutura cristalina R3c com caráter anisotrópico, sendo esta preferencialmente orientada ao longo das direções x ou z. Assim sendo, tais propriedades são observadas em direções diferentes da célula unitária de modo que são tangenciais entre si mostrando a possibilidade de um controle destas de tal forma que um campo elétrico aplicado na direção z resulte na perturbação do ordenamento magnético e, similarmente um campo magnético aplicado na direção x (z) obtém uma resposta ferroelétrica do material.

A partir dos resultados obtidos para análise de cada uma das propriedades do material e do seu comportamento multiferróico, foi possível determinar a relação existente entre a estrutura do material, as propriedades químicas dos elementos constituintes e o multiferroísmo no sistema, bem como apresentar a origem molecular do acoplamento entre as propriedades magnéticas e ferroelétricas para sólidos cristalinos. De modo geral, os resultados obtidos sugerem que as propriedades estruturais representam um papel fundamental na existência do acoplamento multiferróico em materiais já que ambas as propriedades magnéticas e ferroelétricas são altamente influenciadas pela distorção estrutural e características dos sítios estruturais, além do fato de que o acoplamento magnetoelétrico seja observado apenas em materiais em que tais propriedades são tangenciais ou perpendiculares entre si. Destaca-se também que as propriedades químicas dos elementos apresentam grande influência sobre as propriedades ferroelétricas e magnéticas e, conseqüentemente, modificando o multiferroísmo. Sobretudo, a existência de um comportamento toroidal para um determinado elemento constituinte pode também impedir o acoplamento entre as propriedades ferroelétricas e magnéticas mesmo em estruturas onde o multiferroísmo é comum.

A partir de todos os resultados obtidos para os materiais foi possível investigar e propor uma origem molecular para acoplamento magnetoelétrico para a estrutura R3c. Nos materiais investigados, observa-se a existência de propriedades ferroelétricas e magnéticas em uma mesma fase cristalina, sendo que tais propriedades são orientadas preferencialmente ao longo de uma direção da estrutura do material assumindo um comportamento anisotrópico. Portanto, pode-se concluir que a origem molecular das propriedades multiferróicas consiste na existência de propriedades tangenciais e dependentes ao longo da célula unitária do material, sendo que tal dependência sugere o acoplamento entre as propriedades.

Assim, o presente trabalho representa um primeira descrição ampla de como tais propriedades são observadas na estrutura cristalina em função da modificação química da estrutura cristalina e também para todos os materiais propostos, exceto para o BiFeO_3 . Ademais, os resultados obtidos sugerem fortemente a existência do acoplamento magnetoelétrico para os materiais investigados apontando estes como alternativas em potencial para desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e quaisquer aplicações baseadas no multiferroísmo ou em materiais inteligentes.

10. PERSPECTIVAS FUTURAS

O presente trabalho propôs a origem do acoplamento magnetoelétrico em estruturas R3c bem como como o multiferroísmo varia de acordo com as propriedades estruturais e características químicas dos materiais. Algumas perspectivas que dão continuidade a este trabalho são:

- Investigar os efeitos de vacâncias de cátions A e B sobre o multiferroísmo nos materiais R3c;
- Avaliar a influência da morfologia dos materiais sobre suas propriedades multiferróicas;
- Analisar o comportamento multiferróico e como este é perturbado no estado excitado de um material;
- Avaliar a validade das teorias magnéticas para descrição de sistemas magnéticos complexos e descrever de maneira aprofundada o efeito de contaminação de spins em materiais multiferróicos.
- Propor o comportamento magnético e/ou multiferróico para quase-cristais.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ORTON, J. **The story of Semiconductors**. 2 ed. Nova York: Oxford University Press, 2009. 510 p.
- [2] NORSEKOV, J. K.; BLIGAARD, T.; ROSSMEISL, J.; CHRISTENSEN, C. H. Towards the computational design of solid catalysts. **Nature Chemistry**, v. 1, p. 37-46, 2009.
- [3] EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. **Nature**, v. 442, n. 7104, p. 759-765, 2006.
- [4] LI, X.; YANG, J. First-principles design of spintronics materials. **National Science Review**, v. 3, n. 3, p. 365-381, 2016.
- [5] WOLF, S. A.; AWSCHALOM, D. D.; BUHRMAN, R. A.; DAUGHTON, J. M.; VON MOLNÁR, 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.
- [6] AWSCHALOM, D. D.; FLATTE, M. E. Challenges for semiconductor spintronics. **Nature Physics**, v. 3, n. 3, p. 153-159, 2007.
- [7] VOPSON, M. M. Fundamentals of Multiferroic Materials and Their Possible Applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 40, n. 4, p. 223-250, 2015.
- [8] ORTEGA, N.; ASHOK, K.; SCOTT, J. F.; RAM, S. K. Multifunctional magnetoelectric materials for device applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 27, n. 50, p. 504002-504024, 2015.
- [9] ROY, S.; MAJUMDER, S. B. Recent advances in multiferroic thin films and composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 538, p. 153-159, 2012.
- [10] KUNDU, A. K.; SEIKH, M. M.; NAUTIYAL, P. Bismuth centred magnetic perovskite: A projected multiferroic. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 378, p. 506-528, 2015.
- [11] FUSIL, S.; GARCIA, V.; BARTHÉLÉMY, A.; BIBES, M. Magnetoelectric Devices for Spintronics. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, n. 1, p. 91-116, 2014.
- [12] RÖSSLER, U. **Solid State Theory: an introduction**. 2 ed. Nova York: Physica - Verlag, 2009. 398 p.
- [13] KWOK, H. L. **Electronic Materials**. Boston: PWS Publishing Company, 1997. 448 p.
- [14] WEST, A. R. **Basic solid state chemistry**. 2 ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 480 p.
- [15] SMART, L. E. **Solid state chemistry: an introduction**. . 3 ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. 407 p.

- [16] ROPP, R. C. **Solid State Chemistry**. Amsteram: Elsevier, 2003. 447 p.
- [17] ANDRÉS, J.; BELTRAN, J. **Química teórica y computacional**. 1. Castello de La Plana: Universidade Jaume I, 2000. 544 p.
- [18] HARRISON, W. A. **Elementary Electronic Structure**. Danvers: World Scientific Publishing, 2004. 840 p.
- [19] HAN, F. **A Modern Course in the Quantum Theory of Solids**. Danvers: World Scientific Publishing, 2013. 720 p.
- [20] SERWAY, R. A.; JEWETT, J. W. **Physics for Scientists and Engineers, Chapters 1-39**. Cengage Learning, 2012. 1248 p.
- [21] BIRCH, F. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. **Physical Review**, v. 71, n. 11, p. 809-824, 1947.
- [22] MURNAGHAN, F. D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 30, n. 9, p. 244-247, 1944.
- [23] NASSAU, K.; LEVINSTEIN, H. J.; LOIACONO, G. M. Ferroelectric lithium niobate. 1. Growth, domain structure, dislocations and etching. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 27, n. 6, p. 983-988, 1966.
- [24] 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.
- [25] FUJITA, K.; KAWAMOTO, T.; YAMADA, I.; HERNANDEZ, O.; HAYASHI, N.; AKAMATSU, H.; LAFARGUE-DIT-HAURET, W.; ROCQUEFELTE, X.; FUKUZUMI, M.; MANUEL, P.; STUDER, A. J.; KNEE, C. S.; TANAKA, K. LiNbO₃-Type InFeO₃: Room-Temperature Polar Magnet without Second-Order Jahn–Teller Active Ions. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 18, p. 6644-6655, 2016.
- [26] LACERDA, L. H. S.; DE LAZARO, S. R. A theoretical investigation of the Zn-doping influence on structural and electronic properties of BaTiO₃. **Solid State Ionics**, v. 297, p. 36-42, 2016.
- [27] IZYUMSKAYA, N.; ALIVOV, Y. I.; CHO, S. J.; MORKOÇ, H.; LEE, H.; KANG, Y. S. Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT Thin Films. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 32, n. 3-4, p. 111-202, 2007.
- [28] NURAJE, N.; SU, K. Perovskite ferroelectric nanomaterials. **Nanoscale**, v. 5, n. 19, p. 8752-8780, 2013.
- [29] MATTIS, D. C. **The Theory of Magnetism Made Simple**. World Scientific, 2006. 580 p.
- [30] GETZLAFF, M. **Fundamentals of Magnetism**. Berlim: Springer, 2007. 388 p.

- [31] 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.
- [32] SINGH, R. Unexpected magnetism in nanomaterials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 346, p. 58-73, 2013.
- [33] BALTZ, V.; MANCHON, A.; TSOI, M.; MORIYAMA, T.; ONO, T.; TSERKOVNYAK, Y. Antiferromagnetic spintronics. **Reviews of Modern Physics**, v. 90, n. 1, p. 015005, 2018.
- [34] FENG, X.; HARRISON, N. M. Magnetic coupling constants from a hybrid density functional with 35% Hartree-Fock exchange. **Physical Review B**, v. 70, n. 9, p. 092402-092405, 2004.
- [35] GOODENOUGH, J. B. **Magnetism and the Chemical Bond**. New York: Interscience Publisher, 1963. 393 p.
- [36] DZYALOSHINSKY, I. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 4, n. 4, p. 241-255, 1958.
- [37] MORIYA, T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism. **Physical Review**, v. 120, n. 1, p. 91-98, 1960.
- [38] SERGIENKO, I. A.; DAGOTTO, E. Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites. **Physical Review B**, v. 73, n. 9, p. 094434-094438, 2006.
- [39] FENNIE, C. J. Ferroelectrically Induced Weak Ferromagnetism by Design. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 16, p. 167203-167206, 2008.
- [40] MARTIN, L. W.; CHU, Y. H.; RAMESH, R. Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 68, n. 4-6, p. 89-133, 2010.
- [41] BOWEN, M.; MAURICE, J. L.; BARTHÉLÉMY, A.; BIBES, M.; IMHOFF, D.; BELLINI, V.; BERTACCO, R.; WORTMANN, D.; SENEOR, P.; JACQUET, E.; VAURÈS, A.; HUMBERT, J.; CONTOUR, J. P.; COLLIEX, C.; BLÜGEL, S.; DEDERICHS, P. H. Using half-metallic manganite interfaces to reveal insights into spintronics. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, n. 31, p. 315208, 2007.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] YOSIDA, K. Magnetic properties of Cu-Mn alloys. **Physical Review**, v. 106, n. 5, p. 893-898, 1957.

- [45] DONG, S.; LIU, J.-M.; CHEONG, S.-W.; REN, Z. Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology. **Advances in Physics**, v. 64, n. 5-6, p. 519-626, 2015.
- [46] GLAZER, A. The classification of tilted octahedra in perovskites. **Acta Crystallographica Section B**, v. 28, n. 11, p. 3384-3392, 1972.
- [47] CHEONG, S.-W.; MOSTOVOY, M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. **Nat Mater**, v. 6, n. 1, p. 13-20, 2007.
- [48] VELEV, J. P.; JASWAL, S. S.; TSYMBAL, E. Y. Multi-ferroic and magnetoelectric materials and interfaces. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 369, n. 1948, p. 3069-3097, 2011.
- [49] SUN, Y.; YAN, L.; CONG, J. Multiferroics and magnetoelectric effects in charge ordered compounds. **Science China Physics, Mechanics and Astronomy**, v. 56, n. 1, p. 222-231, 2013.
- [50] ZHAO, T.; SCHOLL, A.; ZAVALICHE, F.; LEE, K.; BARRY, M.; DORAN, A.; CRUZ, M. P.; CHU, Y. H.; EDERER, C.; SPALDIN, N. A.; DAS, R. R.; KIM, D. M.; BAEK, S. H.; EOM, C. B.; RAMESH, R. Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature. **Nature Materials**, v. 5, p. 823, 2006.
- [51] HILL, N. A. Density Functional Studies of multiferroic magnetoelectrics. **Annual Review of Materials Research**, v. 32, n. 1, p. 1-37, 2002.
- [52] _____. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 29, p. 6694-6709, 2000.
- [53] TIAN, H.; KUANG, X.-Y.; MAO, A.-J.; ZHAO, H.-J.; LI, H.; KUANG, F.-G. Comparing hydrostatic-pressure- and epitaxial-strain-induced phase transitions in multiferroic PbNiO₃ from first principles. **Solid State Communications**, v. 203, p. 75-80, 2015.
- [54] MARTIN, L. W.; RAMESH, R. Multiferroic and magnetoelectric heterostructures. **Acta Materialia**, v. 60, n. 6-7, p. 2449-2470, 2012.
- [55] SANDO, D.; BARTHÉLÉMY, A.; BIBES, M. BiFeO₃ epitaxial thin films and devices: past, present and future. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 26, n. 47, p. 473201-473223, 2014.
- [56] LIANG, L.; WU, H.; LI, L.; ZHU, X. Characterization of Multiferroic Domain Structures in Multiferroic Oxides. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 3-11, 2015.
- [57] CHENG, S.; BIN, C.; JINGJING, P.; HAIJUN, M.; FENG, P. Electrical control of magnetism in oxides. **Chinese Physics B**, v. 25, n. 6, p. 067502-067517, 2016.
- [58] SHUVAEV, A. M.; MUKHIN, A. A.; PIMENOV, A. Magnetic and magnetoelectric excitations in multiferroic manganites. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, n. 11, p. 113201-113210, 2011.

- [59] ERIC, B.; ANDRÉS, C. Non-collinear magnetism in multiferroic perovskites. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 28, n. 12, p. 123001-123028, 2016.
- [60] WU, H.; LI, L.; LIANG, L.-Z.; LIANG, S.; ZHU, Y.-Y.; ZHU, X.-H. Recent progress on the structural characterizations of domain structures in ferroic and multiferroic perovskite oxides: A review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 2, p. 411-441, 2015.
- [61] BHATTI, H. S.; HUSSAIN, S. T.; KHAN, F. A.; HUSSAIN, S. Synthesis and induced multiferroicity of perovskite PbTiO_3 ; a review. **Applied Surface Science**, v. 367, p. 291-306, 2016.
- [62] NAN, C.-W.; BICHURIN, M. I.; DONG, S.; VIEHLAND, D.; SRINIVASAN, G. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 3, p. 031101-031135, 2008.
- [63] WANG, Y.; HU, J.; LIN, Y.; NAN, C.-W. Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures. **NPG Asia Materials**, v. 2, p. 61-68, 2010.
- [64] VAZ, C. A. F. Electric field control of magnetism in multiferroic heterostructures. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, p. 333201-333229, 2012.
- [65] YU, P.; CHU, Y. H.; RAMESH, R. Emergent phenomena at multiferroic heterointerfaces. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 370, n. 1977, p. 4856-4871, 2012.
- [66] SHIMAKAWA, Y.; AZUMA, M.; ICHIKAWA, N. Multiferroic Compounds with Double-Perovskite Structures **Materials**, v. 4, p. 153-168, 2011.
- [67] KAMBALE, R. C.; JEONG, D.-Y.; RYU, J. Current Status of Magnetoelectric Composite Thin/Thick Films. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2012, p. 1-15, 2012.
- [68] BICHURIN, M. I.; PETROV, V. M.; PETROV, R. V. Direct and inverse magnetoelectric effect in layered composites in electromechanical resonance range: A review. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 21, p. 3548-3550, 2012.
- [69] YAO, X.; MA, J.; LIN, Y.; NAN, C.-W.; ZHANG, J. Magnetoelectric coupling across the interface of multiferroic nanocomposites. **Science China Materials**, v. 58, n. 2, p. 143-155, 2015.
- [70] SETTER, N.; DAMJANOVIC, D.; ENG, L.; FOX, G.; GEVORGIAN, S.; HONG, S.; KINGON, A.; KOHLSTEDT, H.; PARK, N. Y.; STEPHENSON, G. B.; STOLITCHNOV, I.; TAGANSTEV, A. K.; TAYLOR, D. V.; YAMADA, T.; STREIFFER, S. Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 5, p. 051606-051651, 2006.
- [71] LAWES, G.; SRINIVASAN, G. Introduction to magnetoelectric coupling and multiferroic films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, p. 243001-243023, 2011.

- [72] PYATAKOV, A. P.; ZVEZDIN, A. K. Magnetoelectric and multiferroic media. **Physics-Uspekhi**, v. 55, n. 6, p. 557-581, 2012.
- [73] MATTHIAS, B. T.; REMEIK, J. P. Ferroelectricity in the Ilmenite Structure. **Physical Review**, v. 76, n. 12, p. 1886-1887, 1949.
- [74] MEGAW, H. D. The structure of afwillite, $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Acta Crystallographica**, v. 5, n. 4, p. 477-491, 1952.
- [75] ABRAHAM, S. C.; REDDY, J. M.; BERNSTEIN, J. L. Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 27, n. 6, p. 997-1012, 1966.
- [76] INAGUMA, Y.; AIMI, A.; SHIRAKO, Y.; SAKURAI, D.; MORI, D.; KOJITANI, H.; AKAOGI, M.; NAKAYAMA, M. High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, and Phase Stability Relations of a LiNbO_3 -Type Polar Titanate ZnTiO_3 and Its Reinforced Polarity by the Second-Order Jahn-Teller Effect. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 7, p. 2748-2756, 2014.
- [77] SCHIRMER, O. F.; THIEMANN, O.; WÖHLECKE, M. Defects in LiNbO_3 —I. experimental aspects. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 52, n. 1, p. 185-200, 1991.
- [78] NASSAU, K.; LEVINSTEIN, H. J.; LOIACONO, G. M. Ferroelectric lithium niobate. 2. Preparation of single domain crystals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 27, n. 6-7, p. 989-996, 1966.
- [79] ABRAHAM, S. C.; LEVINSTEIN, H. J.; REDDY, J. M. Ferroelectric lithium niobate. 5. Polycrystal X-ray diffraction study between 24° and 1200°C. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 27, n. 6-7, p. 1019-1026, 1966.
- [80] BURKE, K. Perspective on density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 15, p. 150901-150909, 2012.
- [81] ZHANG, I. Y.; SU, N. Q.; BRÉMOND, É. A. G.; ADAMO, C.; XU, X. Doubly hybrid density functional xDH-PBE0 from a parameter-free global hybrid model PBE0. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 17, p. 174103-174110, 2012.
- [82] HAUTIER, G.; JAIN, A.; ONG, S. 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.
- [83] LEWARS, E. G. **Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. 2nd edition. Londres: Springer, 2011. 665 p.
- [84] ATKINS, P.; PAULA, J. D.; FRIEDMAN, R. **Quanta, Matter and Change: A molecular approach to physical chemistry**. New York: W. H. Freeman and Company, 2009. 986 p.

- [85] MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do Funcional de Densidade. **Química Nova**, v. 18, n. 1, p. 45-55, 1995.
- [86] 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.
- [87] BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 18, p. 18A301-18A320, 2014.
- [88] ZHANG, I. Y.; WU, J.; XU, X. Extending the reliability and applicability of B3LYP. **Chemical Communications**, v. 46, p. 3057-3070, 2010.
- [89] PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8800-8802, 1986.
- [90] GUNNARSSON, O.; JONES, R. O. Total-energy differences: Sources of error in local-density approximations. **Physical Review B**, v. 31, n. 12, p. 7588-7602, 1985.
- [91] ERNZERHOF, M.; SCUSERIA, G. E. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 11, p. 5029-5036, 1999.
- [92] PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 105, n. 22, p. 9982-9985, 1996.
- [93] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **J. Chem. Phys.**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.
- [94] BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988.
- [95] KULLGREN, J.; CASTLETON, C. W. M.; MÜLLER, C.; RAMO, D. M.; HERMANSSON, K. B3LYP calculations of cerium oxides. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 5, p. 054110-054122, 2010.
- [96] ZHANG, Y.; XU, X.; GODDARD, W. A. Doubly hybrid density functional for accurate descriptions of nonbond interactions, thermochemistry, and thermochemical kinetics. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 106, n. 13, p. 4963-4968, 2009.
- [97] 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. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623-11627, 1994.
- [98] 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.

- [99] PEINTINGER, M. F.; OLIVEIRA, D. V.; BREDOW, T. Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. **J. Comput. Chem.**, v. 34, n. 6, p. 451-459, 2013.
- [100] 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 für Kristallographie**, v. 220, n. 5, p. 571-573, 2005.
- [101] 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. p.
- [102] CHEN, F. Photonic guiding structures in lithium niobate crystals produced by energetic ion beams. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 8, p. 081101-081129, 2009.
- [103] BENEDEK, N. A.; FENNIE, C. J. Why Are There So Few Perovskite Ferroelectrics? **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 26, p. 13339-13349, 2013.
- [104] HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. **J. Chem. Phys.**, v. 82, n. 1, p. 299-310, 1985.
- [105] MONTANARI, B.; CIVALLERI, B.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; DOVESI, R. Influence of the exchange-correlation functional in all-electron calculations of the vibrational frequencies of corundum (α -Al₂O₃). **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 106, n. 7, p. 1703-1714, 2006.
- [106] WEIHRICH, R.; ANUSCA, I. Halbantiperovskites II: on the structure of Pd₃Bi₂S₂. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 632, p. 335-342, 2006.
- [107] ZAGORAC, D.; DOLL, K.; SCHÖN, J. C.; JANSEN, M. *Ab initio* structure prediction for lead sulfide at standard and elevated pressures. **Physical Review B**, v. 84, n. 4, p. 045206-045217, 2011.
- [108] METZ, B.; STOLL, H.; DOLG, M. Small-core multiconfiguration-Dirac-Hartree-Fock-adjusted pseudopotentials for post-d main group elements: Application to PbH and PbO. **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 7, p. 2563-2569, 2000.
- [109] DOVESI, R.; FREYRIA FAVA, F.; ROETTI, C.; R. SAUNDERS, V. Structural, electronic and magnetic properties of KMF₃ (M = Mn, Fe, Co, Ni). **Faraday Discussions**, v. 106, p. 173-187, 1997.
- [110] DOLL, K.; HARRISON, N. M. Chlorine adsorption on the Cu (111) surface. **Chemical Physics Letters**, v. 317, n. 3-5, p. 282-289, 2000.
- [111] RUIZ, E.; LLUNELL, M.; ALEMANY, P. Calculation of exchange coupling constants in solid state transition metal compounds using localized atomic orbital basis sets. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 176, n. 2, p. 400-411, 2003.

- [112] SOPHIA, G.; BARANEK, P.; SARRAZIN, C.; RERAT, M.; DOVESI, R. Systematic influence of atomic substitution on the phase diagram of ABO_3 ferroelectric perovskites. 2014. Disponível em: http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/niobium.html#Nb_SC_HAYWSC-31%2831d%29G_baranek_2013 >. Acesso em: 19/01/2016.
- [113] VALERIO, G.; CATTI, M.; DOVESI, R.; ORLANDO, R. *Ab initio* study of antiferromagnetic rutile-type FeF_2 . **Physical Review B**, v. 52, n. 4, p. 2422-2427, 1995.
- [114] MUÑOZ RAMO, D.; GAVARTIN, J. L.; SHLUGER, A. L.; BERSUKER, G. Spectroscopic properties of oxygen vacancies in monoclinic HfO_2 calculated with periodic and embedded cluster density functional theory. **Physical Review B**, v. 75, n. 20, p. 205336-205346, 2007.
- [115] TOWLER, M. D.; ALLAN, N. L.; HARRISON, N. M.; SAUNDERS, V. R.; MACKRODT, W. C.; APRÀ, E. *Ab initio* study of MnO and NiO . **Physical Review B**, v. 50, n. 8, p. 5041-5054, 1994.
- [116] BREDOW, T.; HEITJANS, P.; WILKENING, M. Electric field gradient calculations for Li_xTiS_2 and comparison with ^7Li NMR results. **Physical Review B**, v. 70, n. 11, p. 115111-115121, 2004.
- [117] VALENZANO, L.; CIVALLERI, B.; CHAVAN, S.; BORDIGA, S.; NILSEN, M. H.; JAKOBSEN, S.; LILLERUD, K. P.; LAMBERTI, C. Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 7, p. 1700-1718, 2011.
- [118] PISANI, C.; DOVESI, R.; ROETTI, C. **Hartree-Fock ab initio Treatment of Crystalline Systems**. Springer Berlin Heidelberg, 1988. 195 p. p.
- [119] RIBEIRO, R. A. P.; DE LAZARO, S. R.; PIANARO, S. A. Density Functional Theory applied to magnetic materials: Mn_3O_4 at different hybrid functionals. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 391, p. 166-171, 2015.
- [120] CHARTIER, A.; D'ARCO, P.; DOVESI, R.; SAUNDERS, V. R. *Ab initio* Hartree-Fock investigation of the structural, electronic, and magnetic properties of Mn_3O_4 . **Physical Review B**, v. 60, n. 20, p. 14042-14048, 1999.
- [121] LACERDA, L. H. S.; DE LAZARO, S. R. Multiferroism and magnetic ordering in new NiBO_3 ($\text{B} = \text{Ti, Ge, Zr, Sn, Hf}$ and Pb) materials: A DFT study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 465, p. 412-420, 2018.
- [122] LACERDA, L. H. D. S.; DE LAZARO, S. R. Improvement of multiferroic property and change of magnetic ordering in new ANiO_3 ($\text{A} = \text{Ti, Ge, Zr, Sn, Hf}$ and Pb). **Computational Materials Science**, v. 153, p. 228-234, 2018.
- [123] ZICOVICH-WILSON, C. M.; PASCALE, F.; ROETTI, C.; SAUNDERS, V. R.; ORLANDO, R.; DOVESI, R. Calculation of the vibration frequencies of α -quartz: The effect of Hamiltonian and basis set. **Journal of Computational Chemistry**, v. 25, n. 15, p. 1873-1881, 2004.

- [124] PASCALE, F.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; LÓPEZ GEJO, F.; CIVALLERI, B.; ORLANDO, R.; DOVESI, R. The calculation of the vibrational frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code. **Journal of Computational Chemistry**, v. 25, n. 6, p. 888-897, 2004.
- [125] DALL'OLIO, S.; DOVESI, R.; RESTA, R. Spontaneous polarization as a Berry phase of the Hartree-Fock wave function: The case of KNbO_3 . **Physical Review B**, v. 56, n. 16, p. 10105-10114, 1997.
- [126] RESTA, R. Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach. **Reviews of Modern Physics**, v. 66, n. 3, p. 899-915, 1994.
- [127] 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.
- [128] WEST, A. R. **Solid State Chemistry and Its Applications**. Wiley, 1987. p.
- [129] WANG, Y. C.; LAKES, R. S. Composites with Inclusions of Negative Bulk Modulus: Extreme Damping and Negative Poisson's Ratio. **Journal of Composite Materials**, v. 39, n. 18, p. 1645-1657, 2005.
- [130] GATTI, C.; MACCHI, P. **Modern Charge-Density Analysis**. Nova York: Springer, 2012. 793 p.
- [131] KOKALJ, A. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **J. Mol. Graphics Modell.**, v. 17, n. 3–4, p. 176-179, 1999.
- [132] _____. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. **Comput. Mater. Sci.**, v. 28, n. 2, p. 155-168, 2003.
- [133] ERKIŞİ, A.; YILDIRIM, E. K.; GÖKOĞLU, G. Electronic structure and magnetic properties of PbMO_3 ($M = \text{Fe, Co, Ni}$) magnetic perovskites: An ab initio study. **International Journal of Modern Physics B**, v. 28, n. 29, p. 1450205-1450214, 2014.
- [134] HAO, X. F.; STROPPA, A.; BARONE, P.; FILIPPETTI, A.; FRANCHINI, C.; PICOZZI, S. Structural and ferroelectric transitions in magnetic nickelate PbNiO_3 . **New Journal of Physics**, v. 16, n. 1, p. 015030-015050, 2014.
- [135] YOUNG, S. M.; ZHENG, F.; RAPPE, A. M. First-Principles Materials Design of High-Performing Bulk Photovoltaics with the LiNbO_3 Structure. **Physical Review Applied**, v. 4, n. 5, p. 054004-054011, 2015.
- [136] WANG, W.; WANG, S.; HE, D.; XU, J.-A. Pressure induced phase transition of PbNiO_3 from LiNbO_3 -type to perovskite. **Solid State Communications**, v. 196, p. 8-12, 2014.
- [137] INAGUMA, Y.; TANAKA, K.; TSUCHIYA, T.; MORI, D.; KATSUMATA, T.; OHBA, T.; HIRAKI, K.-I.; TAKAHASHI, T.; SAITOH, H. Synthesis, Structural Transformation, Thermal Stability, Valence State, and Magnetic and Electronic Properties of

PbNiO₃ with Perovskite- and LiNbO₃-Type Structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 42, p. 16920-16929, 2011.

[138] PATRUSHEVA, T. N.; ENYUTINA, T. A.; BOLDYREV, V. S.; MARCHENKOVA, S. G.; SNEZHKO, N. Y.; MOROZCHENKO, D. A.; KHOLKIN, A. I. Study of thermal conductivity of glass with ZrO₂-based thin films. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, v. 48, n. 5, p. 677-681, 2014.

[139] HAO, X. F.; STROPPA, A.; PICOZZI, S.; FILIPPETTI, A.; FRANCHINI, C. Exceptionally large room-temperature ferroelectric polarization in the PbNiO₃ multiferroic nickelate: First-principles study. **Physical Review B**, v. 86, n. 1, p. 014116-014120, 2012.

[140] JOHN, B. G.; JIANSI, Z. Varied roles of Pb in transition-metal PbMO₃ perovskites (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Ru). **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 3, p. 036003-036013, 2015.

[141] COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M. **Advanced Inorganic Chemistry**. 6. Nova York: Wiley-Interscience, 1999. p.

[142] A. JAIN; ONG, S. P.; HAUTIER, G.; CHEN, W.; RICHARDS, W. D.; DACEK, S.; CHOLIA, S.; GUNTER, D.; SKINNER, D.; CEDER, G.; PERSSON, K. A. The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. **APL Materials**, v. 1, n. 1, p. 011002, 2013.

[143] VARGA, T.; DROUBAY, T. C.; BOWDEN, M. E.; COLBY, R. J.; MANANDHAR, S.; SHUTTHANANDAN, V.; HU, D.; KABIUS, B. C.; APRA, E.; SHELTON, W. A.; CHAMBERS, S. A. Coexistence of weak ferromagnetism and polar lattice distortion in epitaxial NiTiO₃ thin films of the LiNbO₃-type structure. **Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena**, v. 31, n. 3, p. 030603, 2013.

[144] WU, X.; STEINLE-NEUMANN, G.; NARYGINA, O.; MCCAMMON, C.; DUBROVINSKY, L. In situ high-pressure study of LiNbO₃-type FeTiO₃: X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy. **High Pressure Research**, v. 30, n. 3, p. 395-405, 2010.

[145] WILSON, N. C.; RUSSO, S. P.; MUSCAT, J.; HARRISON, N. M. High-pressure phases of FeTiO₃ from first principles. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 72, n. 2, p. 024110-024118, 2005.

[146] NAGAI, T.; HATTORI, T.; TSUCHIYA, T.; YAMANAKA, T. First observation of FeGeO₃-perovskite under high pressure. **Solid State Communications**, v. 107, n. 5, p. 223-225, 1998.

[147] 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 materials XSnO₃ (X = Mn, Zn, Fe, Mg). **International Journal of Modern Physics B**, v. 28, n. 31, p. 1450224-1450233, 2014.

[148] GAO, N.; QUAN, C.; MA, Y.; HAN, Y.; WU, Z.; MAO, W.; ZHANG, J.; YANG, J.; LI, X. A.; HUANG, W. Experimental and first principles investigation of the multiferroics

BiFeO₃ and Bi_{0.9}Ca_{0.1}FeO₃: Structure, electronic, optical and magnetic properties. **Physica B: Condensed Matter**, v. 481, p. 45-52, 2016.

[149] FANG, Y.-W.; DING, H.-C.; TONG, W.-Y.; ZHU, W.-J.; SHEN, X.; GONG, S.-J.; WAN, X.-G.; DUAN, C.-G. First-principles studies of multiferroic and magnetoelectric materials. **Science Bulletin**, v. 60, n. 2, p. 156-181, 2015.

[150] PARVEEN, A.; GAUR, N. K. Elastic and thermodynamic properties of AVO₃ (A=Sr, Pb) perovskites. **Physica B: Condensed Matter**, v. 407, n. 3, p. 500-504, 2012.

[151] GOODENOUGH, J. B.; ZHOU, J. Varied roles of Pb in transition-metal PbMO₃ perovskites (M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Ru). **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 3, p. 036003-036017, 2015.

[152] OKOS, A.; COLIN, C.; DARIE, C.; RAITA, O.; BORDET, P.; POP, A. Structure and magnetic properties of the layered perovskite PbVO₃. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 602, p. 265-268, 2014.

[153] SEOL HEE, O.; HYE-JIN, J.; HAE-YOUNG, S.; RAN HEE, S.; SEOKHYUN, Y.; YU-SEONG, S.; JAI-SEOK, A.; WILLIAM, J. Structural properties and phase formation of epitaxial PbVO₃ thin films grown on LaAlO₃ (0 0 1) by pulsed laser deposition. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 47, n. 24, p. 245302-245308, 2014.

[154] SINGH, D. J. Electronic structure and bond competition in the polar magnet PbVO₃. **Physical Review B**, v. 73, n. 9, p. 094102-094107, 2006.

[155] ROTH, W. L.; DEVRIES, R. C. Crystal and Magnetic Structure of PbCrO₃. **Journal of Applied Physics**, v. 38, n. 3, p. 951-952, 1967.

[156] ÁNGEL, M. A.-L.; ELIZABETH, C.-M.; MIGUEL Á, A.-F. Electron energy loss spectroscopy in ACrO₃ (A = Ca, Sr and Pb) perovskites. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 50, p. 505207, 2008.

[157] CASTILLO-MARTÍNEZ, E.; ARÉVALO-LÓPEZ, A. M.; RUIZ-BUSTOS, R.; ALARIO-FRANCO, M. A. Increasing the Structural Complexity of Chromium(IV) Oxides by High-Pressure and High-Temperature Reactions of CrO₂. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 19, p. 8526-8542, 2008.

[158] CHAMBERLAND, B. L.; MOELLER, C. W. A study on the PbCrO₃ perovskite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 39-41, 1972.

[159] YU, R.; HOJO, H.; WATANUKI, T.; MIZUMAKI, M.; MIZOKAWA, T.; OKA, K.; KIM, H.; MACHIDA, A.; SAKAKI, K.; NAKAMURA, Y.; AGUI, A.; MORI, D.; INAGUMA, Y.; SCHLIPF, M.; RUSHCHANSKII, K. Z.; LEŽAIĆ, M.; MATSUDA, M.; MA, J.; CALDER, S.; ISOBE, M.; IKUHARA, Y.; AZUMA, M. Melting of Pb Charge Glass and Simultaneous Pb–Cr Charge Transfer in PbCrO₃ as the Origin of Volume Collapse. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 39, p. 12719-12728, 2015.

[160] AZUMA, M.; SAKAI, Y.; NISHIKUBO, T.; MIZUMAKI, M.; WATANUKI, T.; MIZOKAWA, T.; OKA, K.; HOJO, H.; NAKA, M. Systematic charge distribution changes in

Bi- and Pb-3d transition metal perovskites. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 5, p. 1371-1377, 2018.

[161] SAKAI, Y.; YANG, J.; YU, R.; HOJO, H.; YAMADA, I.; MIAO, P.; LEE, S.; TORII, S.; KAMIYAMA, T.; LEŽAIĆ, M.; BIHLMAYER, G.; MIZUMAKI, M.; KOMIYAMA, J.; MIZOKAWA, T.; YAMAMOTO, H.; NISHIKUBO, T.; HATTORI, Y.; OKA, K.; YIN, Y.; DAI, J.; LI, W.; UEDA, S.; AIMI, A.; MORI, D.; INAGUMA, Y.; HU, Z.; UOZUMI, T.; JIN, C.; LONG, Y.; AZUMA, M. A-Site and B-Site Charge Orderings in an s-d Level Controlled Perovskite Oxide PbCoO_3 . **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 12, p. 4574-4581, 2017.

[162] OKA, K.; AZUMA, M.; HIRAI, S.; BELIK, A. A.; KOJITANI, H.; AKAOGI, M.; TAKANO, M.; SHIMAKAWA, Y. Pressure-Induced Transformation of 6H Hexagonal to 3C Perovskite Structure in PbMnO_3 . **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 5, p. 2285-2288, 2009.

[163] KLEIN, H. Structure of $\text{PbMnO}_{2.75}$ determined by electron crystallography. **Philosophical Magazine Letters**, v. 85, n. 11, p. 569-575, 2005.

[164] WANG, J.; NEATON, J. B.; ZHENG, H.; NAGARAJAN, V.; OGALE, S. B.; LIU, B.; VIEHLAND, D.; VAITHYANATHAN, V.; SCHLOM, D. G.; WAGHMARE, U. V.; SPALDIN, N. A.; RABE, K. M.; WUTTIG, M.; RAMESH, R. Epitaxial BiFeO_3 Multiferroic Thin Film Heterostructures. **Science**, v. 299, n. 5613, p. 1719-1722, 2003.

[165] ZHU, J. L.; FENG, S. M.; WANG, L. J.; JIN, C. Q.; WANG, X. H.; LI, L. T.; LI, Y. C.; LI, X. D.; LIU, J. Structural stability of multiferroic BiFeO_3 . **High Pressure Research**, v. 30, n. 2, p. 265-272, 2010.

[166] RIBEIRO, R. A. P.; LAZARO, S. R. D. Structural, electronic and elastic properties of FeBO_3 (B = Ti, Sn, Si, Zr) ilmenite: a density functional theory study. **RSC Advances**, v. 4, n. 104, p. 59839-59846, 2014.

[167] 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.

[168] REZENDE, S. M.; RODRÍGUEZ-SUÁREZ, R. L.; AZEVEDO, A. Diffusive magnonic spin transport in antiferromagnetic insulators. **Physical Review B**, v. 93, n. 5, p. 054412-054423, 2016.

[169] LEBRUN, R.; ROSS, A.; BENDER, S. A.; QAIUMZADEH, A.; BALDRATI, L.; CRAMER, J.; BRATAAS, A.; DUINE, R. A.; KLÄUI, M. Tunable long-distance spin transport in a crystalline antiferromagnetic iron oxide. **Nature**, v. 561, n. 7722, p. 222-225, 2018.

[170] ALAM, S.; AHMAD, J.; OHYA, Y.; DONG, C.; HSU, C.-C.; LEE, J.-F.; MUTSUHIRO, S.; MIKI, K.; S. AL-DEYAB, S.; GUO, J.; NISHIMURA, C. Theory and the Experimental Confirmation of the Local Electronic Structure of the Multiferroic PbVO_3 , a New Member of PbTiO_3 Family, Studied by X-ray Near Edge Absorption Structure: I. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 81, n. 7, p. 074709-074719, 2012.

- [171] MARTIN, L. W.; ZHAN, Q.; SUZUKI, Y.; RAMESH, R.; CHI, M.; BROWNING, N.; MIZOGUCHI, T.; KREISEL, J. Growth and structure of PbVO_3 thin films. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 6, p. 062903, 2007.
- [172] WANG, S.; ZHU, J.; ZHANG, Y.; YU, X.; ZHANG, J.; WANG, W.; BAI, L.; QIAN, J.; YIN, L.; SULLIVAN, N. S.; JIN, C.; HE, D.; XU, J.; ZHAO, Y. Unusual Mott transition in multiferroic PbCrO_3 . **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 50, p. 15320-15325, 2015.
- [173] ARÉVALO-LÓPEZ, Á. M.; DOS SANTOS-GARCÍA, A. J.; ALARIO-FRANCO, M. Á. Antiferromagnetism and Spin Reorientation in “ PbCrO_3 ”. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 12, p. 5434-5438, 2009.
- [174] ALARIO-FRANCO, M. Á.; CASTILLO-MARTÍNEZ, E.; ARÉVALO-LÓPEZ, Á. M. The A(II)Cr(IV)O_3 ($\text{A}=\text{Sr, Ca, Pb}$) ‘simple’ perovskites. Structure and properties: magnetic structure of CaCrO_3 . **High Pressure Research**, v. 29, n. 2, p. 254-260, 2009.
- [175] ARÉVALO-LÓPEZ, Á. M.; ALARIO-FRANCO, M. Á. On the structure and microstructure of “ PbCrO_3 ”. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 11, p. 3271-3279, 2007.
- [176] TOYODA, M.; YAMAUCHI, K.; OGUCHI, T. Ab initio study of magnetic coupling in $\text{CaCu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ ($\text{B} = \text{Ti, Ge, Zr, and Sn}$). **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 87, n. 22, p. 224430-224437, 2013.
- [177] LIECHTENSTEIN, A. I.; KATSNELSON, M. I.; ANTROPOV, V. P.; GUBANOV, V. A. Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 67, n. 1, p. 65-74, 1987.
- [178] GOODENOUGH, J. B. **Magnetism and the chemical bond**. Interscience Publishers, 1963. p.
- [179] XIN, C.; WANG, Y.; SUI, Y.; WANG, Y.; WANG, X.; ZHAO, K.; LIU, Z.; LI, B.; LIU, X. Electronic, magnetic and multiferroic properties of magnetoelectric NiTiO_3 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 613, n. Supplement C, p. 401-406, 2014.
- [180] JE-GEUN, P.; MANH DUC, L.; JAEHONG, J.; SANGHYUN, L. Structure and spin dynamics of multiferroic BiFeO_3 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 26, n. 43, p. 433202-433236, 2014.
- [181] FENG, H. Magnetism and electronic properties of BiFeO_3 under lower pressure. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 23, p. 3755-3759, 2010.
- [182] WANG, W.; LIANG, Z.; HAN, X.; CHEN, J.; XUE, C.; ZHAO, H. Mechanical and thermodynamic properties of ZrO_2 under high-pressure phase transition: A first-principles study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 622, p. 504-512, 2015.
- [183] EGLITIS, R. I. Ab initio hybrid DFT calculations of BaTiO_3 , PbTiO_3 , SrZrO_3 and PbZrO_3 (111) surfaces. **Applied Surface Science**, v. 358, Part B, p. 556-562, 2015.

- [184] AL-KHATATBEH, Y.; LEE, K. K. M. From superhard to hard: A review of transition metal dioxides TiO_2 , ZrO_2 , and HfO_2 hardness. **Journal of Superhard Materials**, v. 36, n. 4, p. 231-245, 2014.
- [185] DAS, S.; JAYARAMAN, V. SnO_2 : A comprehensive review on structures and gas sensors. **Progress in Materials Science**, v. 66, p. 112-255, 2014.
- [186] GONZÁLEZ, G. B.; MASON, T. O.; QUINTANA, J. P.; WARSCHKOW, O.; ELLIS, D. E.; HWANG, J.-H.; HODGES, J. P.; JORGENSEN, J. D. Defect structure studies of bulk and nano-indium-tin oxide. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 7, p. 3912-3920, 2004.
- [187] HOFFMANN, M. J.; KUNGL, H. High strain lead-based perovskite ferroelectrics. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, n. 1, p. 51-57, 2004.
- [188] DRAGAN, D. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. **Reports on Progress in Physics**, v. 61, n. 9, p. 1267-1326, 1998.
- [189] SHRIVER, D.; ATKINS, P. **Inorganic Chemistry**. W. H. Freeman, 2010. 824 p.
- [190] DE GROOT, R. A.; MUELLER, F. M.; ENGEN, P. G. V.; BUSCHOW, K. H. J. New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets. **Physical Review Letters**, v. 50, n. 25, p. 2024-2027, 1983.
- [191] WANG, H.; ZHENG, Y.; CAI, M.-Q.; HUANG, H.; CHAN, H. L. W. First-principles study on the electronic and optical properties of BiFeO_3 . **Solid State Communications**, v. 149, n. 15, p. 641-644, 2009.
- [192] 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.
- [193] KUNO, M. **Introductory Nanoscience: Physical and Chemical Concept**. Oxford: Garland Science: Taylor & Francis Group, 2011. 420 p.
- [194] YU, J.; ZHOU, P.; LI, Q. New insight into the enhanced visible-light photocatalytic activities of B-, C- and B/C-doped anatase TiO_2 by first-principles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 29, p. 12040-12047, 2013.
- [195] ZHOU, P.; YU, J.; WANG, Y. The new understanding on photocatalytic mechanism of visible-light response NS codoped anatase TiO_2 by first-principles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142-143, p. 45-53, 2013.
- [196] MA, X.; DAI, Y.; GUO, M.; HUANG, B. The Role of Effective Mass of Carrier in the Photocatalytic Behavior of Silver Halide-Based Ag@AgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): A Theoretical Study. **ChemPhysChem**, v. 13, n. 9, p. 2304-2309, 2012.
- [197] SOARES, G. B.; RIBEIRO, R. A. P.; DE LAZARO, S. R.; RIBEIRO, C. Photoelectrochemical and theoretical investigation of the photocatalytic activity of $\text{TiO}_2\text{:N}$. **RSC Advances**, v. 6, n. 92, p. 89687-89698, 2016.

- [198] BHARATHKUMAR, S.; SAKAR, M.; PONPANDIAN, N.; BALAKUMAR, S. Dual oxidation state induced oxygen vacancies in Pr substituted BiFeO₃ compounds: An effective material activation strategy to enhance the magnetic and visible light-driven photocatalytic properties. **Materials Research Bulletin**, v. 101, p. 107-115, 2018.
- [199] GU, Y.; ZHAO, J.; ZHANG, W.; ZHENG, H.; LIU, L.; CHEN, W. Structural transformation and multiferroic properties of Sm and Ti co-doped BiFeO₃ ceramics with Fe vacancies. **Ceramics International**, v. 43, n. 17, p. 14666-14671, 2017.
- [200] SHU, H.; MA, Y.; WANG, Z.; MAO, W.; CHU, L.; YANG, J.; WU, Q.; MIN, Y.; SONG, R.; LI, X. A. Structural, Optical and Multiferroic Properties of (Nd, Zn)-Co-doped BiFeO₃ Nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 30, n. 11, p. 3027-3034, 2017.
- [201] SILVA, J.; REYES, A.; ESPARZA, H.; CAMACHO, H.; FUENTES, L. BiFeO₃: A Review on Synthesis, Doping and Crystal Structure. **Integrated Ferroelectrics**, v. 126, n. 1, p. 47-59, 2011.
- [202] DAS, A.; DE, S.; BANDYOPADHYAY, S.; CHATTERJEE, S.; DAS, D. Magnetic, dielectric and magnetoelectric properties of BiFeO₃-CoFe₂O₄ nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 697, p. 353-360, 2017.
- [203] MURTAZA, T.; ALI, J.; KHAN, M. S.; ASOKAN, K. Structural, electrical and magnetic properties of multiferroic BiFeO₃-SrTiO₃ composites. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 3, p. 2110-2119, 2018.
- [204] MONIZ, S. J. A.; SHEVLIN, S. A.; MARTIN, D. J.; GUO, Z.-X.; TANG, J. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting - a critical review. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 3, p. 731-759, 2015.
- [205] JING, T.; DAI, Y.; MA, X.; WEI, W.; HUANG, B. Electronic Structure and Photocatalytic Water-Splitting Properties of Ag₂ZnSn(S_{1-x}Se_x)₄. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 27900-27908, 2015.
- [206] MANFRED, F. Revival of the magnetoelectric effect. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 8, p. R123-R154, 2005.
- [207] NAKAMURA, S.; KOBAYASHI, Y.; KITAO, S.; SETO, M.; FUWA, A. Observation of multiferroicity in GaFeO₃ by Mössbauer spectroscopy. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 592, n. 1, p. 012122-012129, 2015.