

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

RENAN AUGUSTO PONTES RIBEIRO

INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DE MATERIAIS MULTIFERRÓICOS

PONTA GROSSA
2019

RENAN AUGUSTO PONTES RIBEIRO

INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DE MATERIAIS MULTIFERRÓICOS

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química no Programa de Pós-Graduação Associado UEL/UEPG/UNICENTRO em Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Ricardo de Lázaro
Co-Orientador: Prof. Dr. Juan Manuel Andrés Bort

PONTA GROSSA
2019

R484 Ribeiro, Renan Augusto Pontes
 Investigação teórica de materiais multiferrói-
cos/ Renan Augusto Pontes Ribeiro. Ponta Grossa,
2019.
 166f.

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

 Orientador: Prof. Dr. Sérgio Ricardo de Lázaro
 Coorientador: Prof. Dr. Juan Manuel Andrés Bort

 1. DFT. 2. Multiferroíco. 3. Spintrônica. 4.
Magnetismo. 5. Morfologia. I. Lázaro, Sérgio Ri-
cardo de. II. Andrés Bort, Juan Manuel. III. Uni-
versidade Estadual de Londrina. IV. Universidade
Estadual de Ponta Grossa. V. Universidade do
Centro Oeste. VI. T.

CDD: 546

TERMO DE APROVAÇÃO

RENAN AUGUSTO PONTES RIBEIRO

“INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DE MATERIAIS MULTIFERRÓICOS”

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.

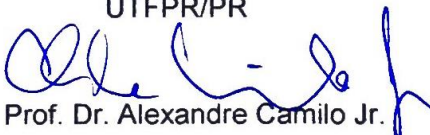

Prof. Dr. Sérgio Ricardo de Lázaro (Orientador)

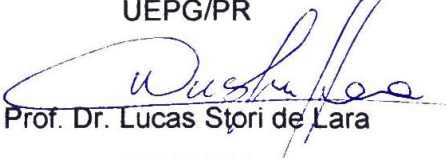
UEPG/PR

Prof. Dr. Elson Longo da Silva

UFSCAR/SP

Prof. Dr. Wagner Eduardo Richter

UTFPR/PR

Prof. Dr. Alexandre Camilo Jr.

UEPG/PR

Prof. Dr. Lucas Stori de Lara
UEPG/PR

Ponta Grossa, 26 de fevereiro de 2019.

Aos meus queridos pais (Benedito e Rosângela)
Meus irmãos (Elisangela e César)
e minha amada noiva (Marisa)

AGRADECIMENTOS

Em todos os momentos da vida necessitamos de orientação, apoio e companheirismo. Uma vez presentes, tais quesitos tornam a nossa caminhada, mesmo que arduosa, menos complexa.

Deus, em seu infinito amor e carinho, esteve presente em cada dia da minha vida e assim gostaria de dar-Lhe as graças por todas as bênçãos oferecidas, sobretudo, pela saúde, paz e luz que me guiaram até aqui.

Ademais, inúmeras são as pessoas que contribuíram de tal maneira para a conclusão dessa etapa de minha carreira, bem como de tantas outras. Afinal, a nossa história é repleta de personagens que ao mesmo tempo que nos contam sua trajetória nos ajudam a construir o nosso próprio caminho. Entretanto, o desejo de expressar a gratidão particular a cada uma dessas pessoas é desafiador e, portanto, restrinjo esses agradecimentos a alguns membros desse imenso grupo, ao qual estendo por completo tais gratidões.

Primeiramente, agradeço a minha família por todo apoio e compreensão. Especialmente, agradeço aos meus pais Benedito e Rosângela que insistiram e promoveram minha educação como a dos meus irmãos. O exemplo oferecido por esses incríveis seres-humanos me fez valorizar cada dia da caminhada e criar forças para sempre superar as dificuldades. Assim, compartilho essa vitória com os pilares da minha história bem como aos meus irmãos César e Elisângela, meu avô Benedito e em memória da minha avó Maria.

Em 2008 motivado pelo sonho de estudar troquei de lar e fui acolhido num lar de guerreiros e sonhadores denominado Casa do Estudante Universitário Pontagrossense (CEUP), local do qual tenho orgulho de ter morado e aprendido muito com amigos e companheiros que compartilharam momentos que vão muito além das dificuldades diárias. Em particular, destaco os amigos Pedro, Mafra, Paulo, Gaúcho, Cléver, Índio e Wladimir e expresso minha eterna gratidão pela parceria.

Outros novos amigos vieram, bem como novos lares e aventuras, mas os de sempre são os de sempre. Esses se chamam Evandro, Bruno e Victor que entre idas e vindas a nossa querida Iguaçu acompanharam parte dessa corrida.

Durante a vivência acadêmica tive a oportunidade de conhecer o prof. Dr. Sergio Ricardo de Lázaro a qual expressarei dois agradecimentos distintos. Primeiramente, agradeço ao professor que com seu conhecimento impar e dedicação me impulsionou nos anos de graduação e pós-graduação que somados alcançam 10 anos de trabalho e aprendizado. Meus sinceros agradecimentos por sempre acreditar em mim e na minha capacidade, além de se

esforçar para que juntos chegássemos até aqui. Por isso, compartilho cada uma das linhas escritas nessa Tese, pois o professor me ensinou que conhecido transferido é aquele que jamais podem tirar de nós.

Esses 10 anos de trabalho renderam uma amizade sem igual e, portanto, agradeço também ao amigo Sérgio pelas cervejas compartilhadas, aventuras em congressos, risos e competições no futebol e pelos ensinamentos de vida que me fazem te valorizar como um segundo Pai.

Ao abrir as portas do Grupo de Simulação em Química, em meados de 2009, conheci mais do que meu local de trabalho, um novo lar repleto de amizades e alegria. Do GSQ não poderia me esquecer do Ageo, Luis, Januário, Leonardo, Eduardo e Luis Fernando que nos momentos de descontração ajudaram a contornar os problemas. Ainda no GSQ tive a oportunidade de conhecer e trabalhar com o prof. Dr. Alexandre Camilo Jr. que contribui muito para a realização do meu Mestrado e Doutorado com ideias e ideais que lembrarei com carinho.

Em 2017 tive a feliz oportunidade de ampliar meus estudos de Doutorado na Universidade Jaume I em Castellon de La Plana (Espanha) sob supervisão do prof. Dr. Juan Andrés Bort ao qual agradeço pelo gentil acolhimento e colaboração que frutificaram essa Tese. Além disso, agradeço também aos professores doutores Elson Longo, Lourdes Gracia e Armando Beltrán pela parceria desenvolvida e ensinamentos compartilhados.

Ademais da experiência acadêmica, o período vivido na Espanha contribuiu para meu aprimoramento pessoal e cultural, o qual foi facilitado pela presença ilustre de ótimas pessoas que se tornaram amigos, sobretudo a comunidade brasileira representada por Érica, Amanda, Douglas, Paula, Leonélio, Thiago e Marisa. Ao Thiago, faço um agradecimento particular e muito especial, pois ao conviver contigo aprendi muito sobre a vida e compartilhei com você muitos momentos alegres e divertidos que jamais se apagarão.

Contudo, o que seria da vida sem o amor? A Espanha me fez acreditar em casualidades, destino e caminhos cruzados que insistem em colocar pessoas magníficas em nossas vidas. Em um feliz encontro, depois de tantos desencontros casuais, conheci Marisa e acompanhado da magia litorânea da Costa do Azahar uma amiga incrível se tornou a namorada companheira. Ao compartilhar contigo momentos pessoais e profissionais percebi que a vida tinha sorrido para mim e tive a certeza de escolher o seu coração como minha morada. Foram alegres os momentos ali compartilhados, bem como as dificuldades vividas que nos aproximaram mais e mais e hoje me alegro de ter você ao meu lado como minha noiva no final dessa jornada. Dessa forma, gostaria de te agradecer imensamente por toda compreensão, carinho, afeto e amor que

tornaram os dias mais coloridos e me fizeram acreditar que ao seu lado posso ir mais além. De mãos dadas seguiremos juntos por um futuro que é nosso.

Por fim, gostaria de agradecer ao apoio das Instituições que me acolheram e ofereceram as condições necessárias para o meu crescimento. Meus agradecimentos a Universidade Estadual de Ponta Grossa, Universidade Jaume I e Universidade Federal de São Carlos. Além disso, estendo meus cumprimentos a CAPES pela bolsa concedida durante o período de Doutorado, bem como ao programa PDSE dessa instituição que permitiu o estágio no Exterior. Em particular agradeço ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação Associado UEL/UEPG/UNICENTRO em Química. Outras parcerias foram fundamentais no financiamento dos trabalhos desenvolvidos e por isso agradeço também a FAPESP em nome do prof. Dr. Elson, Ministério da Educação do Governo da Espanha e Generalitat Valenciana em nome do prof. Dr. Juan Andrés Bort.

Mais uma vez, muito obrigado a todos que direta e indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

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

(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

O desenvolvimento da spintrônica tem motivado a busca por novos materiais multiferróicos devido à multifuncionalidade desses compostos associada ao acoplamento entre diferentes ordens ferróicas em uma estrutura cristalina. No presente estudo, propomos a investigação teórica, baseada na Teoria do Funcional de Densidade, dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) na estrutura R3c com objetivo de esclarecer o efeito da substituição do cátion A sobre as propriedades estruturais, magnéticas e eletrônicas, bem como descrever diferentes mecanismos de controle das propriedades multiferróicas baseados em arquiteturas de filmes-finos, morfologia e controle de defeitos intrínsecos. Para uma maior compreensão dos efeitos envolvidos nos materiais ATiO_3 , diferentes funcionais de troca e correlação foram investigados e o funcional PBE0 apresentou os menores desvios, consequentemente, a melhor representação comparado aos resultados experimentais. Com objetivo de investigar as propriedades conectadas a filmes-finos dos materiais ATiO_3 , propomos uma metodologia inovadora que permite descrever as deformações uni- e biaxial que se originam na região de interface entre o filme e o substrato. Nesse caso, os resultados obtidos indicam que as distorções estruturais induzem uma transição magnética para o NiTiO_3 , originando ordenamento ferromagnético a partir de um critério magneto-estrutural associado a deformação dos *clusters* $[\text{MO}_6]$ que reproduz satisfatoriamente os resultados experimentais reportados na literatura. De modo análogo, para elucidar a relação entre o magnetismo e a morfologia dos materiais ATiO_3 , combinamos cálculos de Energia de Superfície, Construção de Wulff e um formalismo avançado para descrever o magnetismo superficial considerando a existência de *spins* não compensados ao longo dos planos polares (100), (001), (101), (012), (111) e apolares (110). Os resultados indicam que a redução do número de coordenação dos metais A e Ti para os planos (001) e (111) resulta na transferência de carga entre os cátions A^{2+} e Ti^{4+} , originando espécies Ti^{3+} magnéticas que aumentam o magnetismo superficial ao longo desses planos. Além disso, esse efeito é capaz de induzir uma alteração do caráter eletrônico para esses materiais, permitindo indicar que a clivagem das superfícies contribui para o controle das propriedades eletrônicas, reduzindo o valor de *band-gap* ou gerando comportamento meio-metálico. Os mapas morfológicos obtidos indicam que o controle da exposição majoritária do plano (001) para obtenção de discos hexagonais induz um aumento do magnetismo superficial para os materiais ATiO_3 em acordo com resultados experimentais, além de predizer diferentes morfologias acessíveis com interessantes propriedades magnéticas. Ademais, o efeito de defeitos intrínsecos como vacâncias de oxigênio no *bulk* e superfície apolar (110) dos materiais ATiO_3 foi investigado indicando que a redução do número de coordenação na região do defeito induz que os elétrons remanescentes sejam localizados, principalmente, nos orbitais 3d vazios dos cátions Ti vizinhos, gerando espécies $[\text{TiO}_5]'$ e $[\text{TiO}_4]'$ ($3d^1$) que possibilitam uma interação ferromagnética nos materiais MnTiO_3 e FeTiO_3 . A combinação entre os diferentes mecanismos investigados permitiu estabelecer um guia científico para o estudo teórico de materiais multiferróicos, contribuindo para descrever as potencialidades dos diferentes materiais bem como predizer novos candidatos.

Palavras-Chave: Teoria do Funcional de Densidade. DFT. Funcionais de troca-correlação. PBE0. R3c. Spintrônica. Multiferróico. Magnetismo. Morfologia. Defeitos pontuais. Conexão Intermetálica. Meio-Metálicos.

ABSTRACT

The development of spintronic has motivated the search for new multiferroic materials due to the multifunctionality of these materials that are associated with the coupling of different ferroic orders into a single crystalline structure. In the present study, we propose a theoretical investigation, based on Density Functional Theory, of ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) materials in the $R3c$ structure in order to clarify the effect of A-site cation replacement on the structural, magnetic and electronic properties, as well as to describe a different mechanism to control the multiferroic properties based on thin-film architectures, morphology and point defects. For a more comprehensive overview of the main effects involved on the ATiO_3 materials several exchange-correlation functionals were investigated, being the PBE0 the functional with smallest deviations and, consequently, the best representation in comparison to the experimental results. Aiming to describe the main fingerprints related with the creation of ATiO_3 thin-films, we propose an innovative methodology that allows to describe the uniaxial and biaxial deformations originated in the interface region between the film and the substrate. In this case, the results indicate that structural distortions induce a magnetic transition for the NiTiO_3 , originating ferromagnetic ordering from magneto-structural criteria, which is associated to the deformation of the $[\text{MO}_6]$ clusters that reproduces satisfactorily the experimental results reported in the literature. Similarly, in order to elucidate the relationship between the magnetism and the morphology of the ATiO_3 materials, we combined Surface Energy, Wulff Construction, and an advanced formalism to describe surface magnetism by considering the existence of uncompensated spins along the polar planes (100), (001), (101), (012), (111) and non-polar (110). The results indicate that the reduction of the coordination for both A and Ti metals along the (001) and (111) planes induces a charge transfer between the A^{2+} and Ti^{4+} cations, resulting in magnetic Ti^{3+} species that increase the superficial magnetism along such planes. Moreover, this effect allowed a change in the electronic structure for these materials, allowing to point out that the cleavage of the surfaces contribute to the control of the electronic properties reducing the *band-gap* value or generating half-metallic behavior. The morphological maps indicated that the control of the major exposure for the (001) surface to obtain hexagonal discs induces an increase of the superficial magnetism for the ATiO_3 materials according to experimental results, besides predicting different accessible morphologies with interesting magnetic properties. In addition, the effect of intrinsic defects such as oxygen vacancies on the bulk and non-polar (110) surface of the ATiO_3 materials were investigated, indicating that the reduction of coordination in the defect region induces the localization of the remaining electrons in the empty 3d orbitals of neighboring Ti cations, generating $[\text{TiO}_5]'$ and $[\text{TiO}_4]'$ ($3d^1$) species that allow a ferromagnetic interaction for MnTiO_3 and FeTiO_3 materials. The combination of the different mechanisms investigated has allowed to establish a scientific guide for the theoretical study of multiferroic materials, contributing to describe the potentialities of the different materials as well as to predict new candidates.

Keywords: Density Functional Theory. DFT. Exchange-correlation functionals. PBE0. $R3c$. Spintronic. Multiferroic. Magnetism. Morphology. Point defects. Intermetallic Connection. Half-Metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Representação esquemática para materiais multiferróicos. Os campos Elétrico (E), Magnético (H) e a deformação (σ) controlam a polarização (P), magnetização (M) e tensão mecânica (ϵ), respectivamente. Os diferentes acoplamentos entre as propriedades originam os efeitos piezoelétricos, magnetoelásticos e magnetoelétricos.....	23
Figura 2.1. Estrutura cristalina R3c para os materiais ATiO ₃ (A = Mn, Fe, Ni). (a) Representação da célula primitiva romboédrica e (b) representação da célula convencional hexagonal. As esferas em preto, azul e vermelho correspondem aos átomos de A (Mn, Fe, Ni), Ti e O, respectivamente, enquanto os poliedros em azul e preto representam os <i>clusters</i> [AO ₆] e [TiO ₆], respectivamente.	30
Figura 2.2. Representação esquemática para a interação Dzyaloshinskii–Moriya em materiais R3c. O acoplamento não-colinear dos spin S_i e S_j resulta em um vetor magnetização resultante (M) que pode ser invertido mediante o controle da polarização (P), originando o acoplamento magnetoelétrico.	31
Figura 2.3. Representação da célula unitária dos 14 grupos pertencentes a Rede de Bravais e seus respectivos retículos P (primitivo), F (centrado na face), I (centrado no volume) e C (centrado na base).	44
Figura 2.4. Representação da subdivisão da matriz de Fock. F^g representa as funções de base para os orbitais atômicos. F^k representa o uso das funções de Bloch para diagonalização da matriz de Fock.	46
Figura 2.5. Representação da Teoria de Formação de Bandas em Sólidos.....	46
Figura 2.6. (a) Zona de Brillouin para um cristal com grupo espacial R3c e respectiva (b) Estrutura de Bandas considerando o caminho Γ -L-FB-T- Γ no espaço recíproco. A região em amarelo corresponde à região de <i>band-gap</i>	47
Figura 2.7. Representação das Bandas em (a) condutores (metais) e (b) isolante e semicondutores. O sombreado indica o preenchimento pelos elétrons.	48
Figura 2.8. Representação da distribuição de Densidade de Estados (DOS) considerando a transformação do espaço recíproco (Estrutura de Bandas – painel esquerdo) para o espaço real (painel central e direito). As projeções são baseadas nas contribuições atômicas (painel central) e de seus orbitais (painel direito) para a formação das bandas.....	49
Figura 2.9. Distribuição de cargas nos planos atômicos que compõem as superfícies classificadas segundo Tasker. ⁷⁷	52

Figura 2.10. (a) Distribuição de diferentes planos cristalográficos e seus respectivos valores de Energia de Superfície que originam o (b) poliedro de Morfologia segundo o Teorema de Wulff.	53
Figura 2.11. Representação esquemática dos diferentes ordenamentos magnéticos coletivos presentes nos materiais. (a) Ferromagnético, (b) Antiferromagnético e (c) Ferrimagnético. ..	55
Figura 2.12. Representações dos Modelos de Acoplamento Magnético. (a) Curva Bethe-Slater para o acoplamento direto. (b) Acoplamento indireto entre íons Mn^{3+} mediados por átomos de Oxigênio no MnO. (c) Acoplamento Indireto duplo para o MnO com íons Manganês em diferentes valências mediados por átomos de Oxigênio. (d) Acoplamento RKKY e a variação em função da distância entre os vizinhos.	57
Figura 3.1. Representação esquemática das etapas realizadas nesse trabalho.	60
Figura 3.2. Modelos da orientação de spins FM (a) e AFM (b) para os modelos $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$). As esferas em preto, azul e vermelho representam os átomos de A (Mn, Fe, Ni), Ti e oxigênio, respectivamente.	62
Figura 3.3. Representação da célula unitária convencional para os materiais $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$) orientada nas direções [001] (a) e [110] (b), respectivamente. As esferas em preto, azul e vermelho representam os átomos de A (Mn, Fe, Ni), Ti e oxigênio, respectivamente.	63
Figura 3.4. Planos cristalográficos com baixos índices de Miller mostrados na célula unitária convencional dos materiais $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$): (100), (001), (110), (101), (111) e (012). As esferas em preto, azul e vermelho representam os átomos de A (Mn, Fe, Ni), Ti e oxigênio, respectivamente.	64
Figura 3.5. Superfícies não-relaxadas dos materiais $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$): (100), (001), (110), (101), (111) e (012). As esferas em preto, azul e vermelho representam os átomos de A (Mn, Fe, Ni), Ti e oxigênio, respectivamente.	65
Figura 3.6. (a) Representação esquemática da supercélula $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$) considerando a criação de uma VO_x . (b) Estrutura local na vizinhança de VO_x destacando os clusters constituintes. (c) Vista lateral e superior para as configurações de vacância equivalentes no plano de superfície (110).	68
Figura 3.7. Esquema que representa as propriedades calculadas com o programa CRYSTAL e exibidas nos diferentes programas VESTA, ORIGINLab e XCrySDen.	72
Figura 4.1. Célula unitária hexagonal ($R3c$) para os materiais $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$) e a representação do ordenamento antiferromagnético tipo G (vetores em laranja). Os poliedros em preto representam os octaedros $[AO_6]$ que formam o complexo magnético $[AO_6]_7$, caracterizado pelo acoplamento J_{AA}	79

Figura 4.2. Resultados de Estrutura de Bandas para os materiais a) MnTiO_3 , b) FeTiO_3 e c) NiTiO_3 obtido com o funcional híbrido PBE0. Em todos os casos o nível de Fermi foi definido como zero.	83
Figura 4.3. Projeção de Densidade de Estados (DOS) spin-polarizado Total e Parcial para os materiais MnTiO_3 (a), FeTiO_3 (b) e NiTiO_3 (c). Em todos os casos o nível de Fermi foi definido com zero.	84
Figura 5.1. Resultados Teóricos para os parâmetros de rede (a e c) dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) em função da deformação (a) uni- [001] e (b) biaxial [110].	91
Figura 5.2. Resultados Teóricos para as distâncias de ligação A-O e Ti-O dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) em função da deformação (a, c, e) uni- [001] e (b, d, f) biaxial [110]. As legendas M-O_s e M-O_l correspondem as ligações curtas e longas que formam os octaedros $[\text{MO}_6]$	92
Figura 5.3. Resultados teóricos para a Energia Total das configurações Ferromagnética (FEM) e Antiferromagnética (AFM) em função da deformação (a, c, e) uni- [001] e (b, d, f) biaxial [110] para o MnTiO_3 (a, b), FeTiO_3 (c, d) e NiTiO_3 (e, f).	95
Figura 5.4. Resultados Teóricos para a distância (d em Å) e ângulo (Θ em °) de ligação Ni-O-Ni em função da deformação (a) uni- [001] e (b) biaxial [110].	96
Figura 5.5. Resultados Teóricos para o <i>band-gap</i> (eV) direto e indireto dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) em função da deformação (a) uni- [001] e (b) biaxial [110].	97
Figura 5.6. Densidade de Estados projetada para o MnTiO_3 (Esquerda), FeTiO_3 (Centro) e NiTiO_3 (Direita) em função da deformação uniaxial.	99
Figura 5.7. Densidade de Estados projetada para o MnTiO_3 (Esquerda), FeTiO_3 (Centro) e NiTiO_3 (Direita) em função da deformação biaxial.	100
Figura 6.1. Energia de Superfície (E_{surf} em J/m^2) para os planos (100), (001), (110), (101), (012) e (111) em função dos diferentes materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$).	105
Figura 6.2. Estrutura de Bandas e DOS projetado sobre os átomos para as superfícies (100), (001), (110), (101), (012) e (111) do MnTiO_3 . Em todos os casos o nível de Fermi foi definido como zero.	107
Figura 6.3. Estrutura de Bandas e DOS projetado sobre os átomos para as superfícies (100), (001), (110), (101), (012) e (111) do FeTiO_3 . Em todos os casos o nível de Fermi foi definido como zero.	109

Figura 6.4. Estrutura de Bandas e DOS projetado sobre os átomos para as superfícies (100), (001), (110), (101), (012) e (111) do NiTiO_3 . Em todos os casos o nível de Fermi foi definido como zero.	111
Figura 6.5. Projeções da densidade de estados (a, c) e densidades de spin (b, d) para superfícies (001) e (111) do material MnTiO_2 . As bolas preta, azul e vermelha representam os íons Mn, Ti e O, respectivamente. As superfícies azul e vermelha correspondem às densidades de <i>spin-up</i> e <i>spin-down</i>	114
Figura 6.6. Esquema para representar as geometrias locais para as superfícies (a) (012), (101) e (001) e seu (b) diagrama de nível de energia. As bolas preta, azul, vermelha e verde representam os íons A^{2+} ($\text{A} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$), Ti^{4+} , O^{2-} e Ti^{3+} , respectivamente. As linhas tracejadas representam as ligações pendentes.	115
Figura 7.1. Mapa morfológico para o MnTiO_3 considerando as superfícies (110), (012), (101), (100), (001) e (111). Valores de energia superficial, (E_{surf}), em J/m^2	121
Figura 7.2. Representação esquemática do perfil de energia para obter diferentes morfologias para o MnTiO_3 . As morfologias intermediárias são obtidas diminuindo/aumentando os valores de E_{surf} das superfícies correspondentes envolvidas no processo.	124
Figura 7.3. Mapa morfológico para o FeTiO_3 considerando as superfícies (110), (012), (101), (100), (001) e (111). Valores de energia superficial, (E_{surf}), em J/m^2	125
Figura 7.4. Representação esquemática do perfil de energia para obter diferentes morfologias para o FeTiO_3 . As morfologias intermediárias são obtidas diminuindo/aumentando os valores de E_{surf} das superfícies correspondentes envolvidas no processo.	127
Figura 7.5. Representação esquemática do perfil de energia para obter diferentes morfologias para o NiTiO_3 . As morfologias intermediárias são obtidas diminuindo/aumentando os valores de E_{surf} das superfícies correspondentes envolvidas no processo.	129
Figura 8.1. Estrutura local na vizinhança de VO_x para os materiais ATiO_3 ($\text{A} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$) destacando os clusters constituintes.	132
Figura 8.2. Distribuição da densidade de spin na vizinhança da vacância de oxigênio, mostrando o ordenamento ferromagnético para o (a) MnTiO_3 e FeTiO_3 e estado fundamental antiferromagnético para (b) NiTiO_3 . As isosuperfícies amarela e azul correspondem às populações de <i>spin-up</i> e <i>spin-down</i> , respectivamente. Em ambos os casos, o isovalor de superfície é de 0,01 elétron/ bohr^3	136
Figura 8.3. Representação esquemática que indica a natureza da constante de acoplamento antiferromagnético e ferromagnético nos modelos puro (a) e defeituoso (b) do MnTiO_3 . O processo de transferência de elétrons mediado por oxigênio e estados atômicos de Ti^{3+} é	

apresentado no painel da direita confirmando a orientação de <i>spin</i> mostrada no painel esquerdo. Um esquema similar pode ser esboçado para o cátion Fe^{2+} ($3d^6$).	137
Figura 8.4. Perfil da Estrutura de Bandas (painel esquerdo) e DOS para os materiais a) MnTiO_3 , b) FeTiO_3 e c) NiTiO_3 . O nível de Fermi foi definido como zero em todos os casos.....	138
Figura 8.5. DOS resolvido por átomo para superfícies (110) dos materiais a) MnTiO_{3-x} , b) FeTiO_{3-x} e c) NiTiO_{3-x} . O nível de Fermi foi definido como zero em todos os casos.....	142
Figura 8.6. Distribuição da densidade de <i>spin</i> nas proximidades da vacância de oxigênio, mostrando o ordenamento ferromagnético para as superfícies não-polares (110) dos materiais (a) MnTiO_3 e (b) FeTiO_3 . Em ambos os casos, o isovalor de superfície é de 0,01 elétron/bohr ³	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Resultados teóricos e experimentais para os parâmetros estruturais (a e c em Å, V em Å ³) dos materiais MnTiO ₃ , FeTiO ₃ e NiTiO ₃ em função dos funcionais de troca e correlação investigados.	76
Tabela 4.2. Resultados teóricos e experimentais para as distâncias de ligação A-O e Ti-O dos materiais ATiO ₃ (A = Mn, Fe, Ni) em função dos funcionais de troca e correlação investigados. Os termos d_s e d_l correspondem as ligações M-O curtas (3) e longas (3), enquanto Δ corresponde a distorção dos octaedros MO ₆ (M = Mn, Fe, Ni, Ti).	78
Tabela 4.3. Resultados teóricos para as constantes de acoplamento ($J - K$), momento de spin local ($S - \mu_B$) e ângulo de ligação A-O-A (Θ) dos materiais MnTiO ₃ , FeTiO ₃ e NiTiO ₃ em função dos funcionais de troca e correlação investigados.	80
Tabela 4.4. Resultados Teóricos de <i>band-gap</i> (eV) para os materiais ATiO ₃ (A = Mn, Fe, Ni) em função dos funcionais de troca-correlação investigados.	82
Tabela 4.5. Resultados teóricos para densidade eletrônica ($\rho \times 100$), Laplaciano ($\nabla^2\rho \times 100$), Auto-valores Hessianos ($\lambda_{1-3} \times 100$), Elipticidade (ϵ) e Cargas Atômicas de Bader para os materiais ATiO ₃ (A = Mn, Fe, Ni) obtidos através de análises topológicas baseadas na Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM). Todos os resultados são apresentados em unidades atômicas. R_x corresponde a distância do ponto crítico de ligação (d_{BCP}) para as interações M-O (x-y).	87
Tabela 6.1. Energia de Superfície (E_{surf}) e Coordenações locais para os planos (001), (100), (101), (110), (111) e (012) dos materiais ATiO ₃ (A = Mn, Fe, Ni). Todos os valores de Energia são reportados em J/m ²	103
Tabela 6.2. Coordenações locais (N_{coord}) e valores de momento magnético (μ_B) para os planos (001), (100), (101), (110), (111) e (012) dos materiais ATiO ₃ (A = Mn, Fe, Ni).	112
Tabela 7.1. Energia de Superfície (E_{surf}), área (A), momento magnético (μ_B) e densidade de magnetização (D_μ) para os planos (001), (100), (101), (110), (111) e (012) calculados para o MnTiO ₃	120
Tabela 7.2. Contribuição percentual de cada superfície para as morfologias do MnTiO ₃ e densidade total de magnetização (M) para as diferentes morfologias.	123
Tabela 7.3. Energia de Superfície (E_{surf}), área (A), momento magnético (μ_B) e densidade de magnetização (D_μ) para os planos (001), (100), (101), (110), (111) e (012) calculados para o FeTiO ₃	125

Tabela 7.4. Contribuição percentual de cada superfície para as morfologias do FeTiO_3 e densidade total de magnetização (M) para as diferentes morfologias.....	126
Tabela 7.5. Energia de Superfície (E_{surf}), área (A), momento magnético (μ_B) e densidade de magnetização (D_μ) para os planos (001), (100), (101), (110), (111) e (012) calculados para o NiTiO_3	128
Tabela 7.6. Contribuição percentual de cada superfície para as morfologias do NiTiO_3 e densidade total de magnetização (M) para as diferentes morfologias.....	130
Tabela 8.1. Parâmetros estruturais calculados para os materiais ATiO_3 (A = Mn, Fe, Ni) puros e deficientes em oxigênio. Os parâmetros de rede (a, b, c) e as distâncias de ligação M-O (M = Ti, Mn) são apresentadas em Å, o Volume da célula unitária em Å ³ e os ângulos de rede (α , β , γ) em graus. Os valores 1x, 2x e 3x correspondem à quantidade das ligações químicas com essa distância dentro do <i>cluster</i> [MO_6].	133
Tabela 8.2. Cargas para os cátions ($ e $) e populações de spin (entre parênteses) obtidas da análise de Hirshfeld-I para os materiais de ATiO_3 (A = Mn, Fe, Ni) puro e deficiente em oxigênio.	135
Tabela 8.3. Energia de formação de defeitos (eV) para superfícies não polares (110) dos materiais ATiO_3 (A = Mn, Fe, Ni). Energias Relativas (meV) entre as multiplicidades singlete (S) e triplete (T) são apresentadas para todos os materiais considerando o modelo de vacância mais estável. A indicação entre parênteses corresponde ao estado magnético fundamental.	140

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ES	Equação de Schrödinger
HF	Método Hartree-Fock
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
E_{xc}	Energia de Troca e Correlação
LSDA	Aproximação da Densidade de Spin Local
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
SCF	<i>Self-Consistent Field</i> – Campo autoconsistente
STO	Funções de Base tipo Slater
G	Funções de Base tipo Gaussiana
BZ	<i>Brillouin Zone</i> – Zona de Brillouin
IBZ	<i>Irreducible Brillouin Zone</i> – Zona de Brillouin irreduzível
ACO	<i>Atomic Crystal Orbitals</i> – Orbitais Atômicos cristalinos
SACOs	<i>Symmetry-adapted crystalline orbitals</i> – Orbitais Moleculares cristalinos adaptados por simetria
CLOA	Combinação linear dos Orbitais Atômicos
TOM	Teoria do Orbital Molecular
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
FM	Ferromagnético
AFM	Antiferromagnético
FIM	Ferrimagnético
DOS	Densidade de Estados
EB	Estrutura de Bandas
RKKY	Acoplamento Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida
GKA	Goodenough-Kanamori-Anderson
S	Singlete
T	Triplete
QTAIM	<i>Quantum Theory of Atoms in Molecules</i> - Teoria Quântica dos Átomos em moléculas
PC	Ponto Crítico
SIE	<i>Self-Interaction Error</i> – Erro da Auto-interação
VBM	<i>Valence band maximum</i> - Máximo da banda de valência

CBM	<i>Conduction band minimum</i> - Mínimo da banda de condução
D_μ	Densidade de magnetização
M	Densidade total de magnetização
E_{pol}	Energia do Poliedro
Z⁺	Terminação superior da superfície
Z⁻	Terminação inferior da superfície
V_O	Vacância de Oxigênio

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	22
1.1. INTRODUÇÃO.....	23
1.2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	26
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	28
2.1. TITANATOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$)	29
2.2. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE	33
2.3. FUNDAMENTOS DA QUÍMICA DO ESTADO SÓLIDO	43
2.3.1. Estruturas Cristalinas	43
2.3.2. Espaço recíproco e Zona de Brillouin	44
2.3.3. Estrutura Eletrônica	45
2.3.4. Modelos Finitos, Periódicos e Superfícies.....	49
2.3.5. Morfologia e Construção de Wulff.....	52
2.4. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS SÓLIDOS	54
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA COMPUTACIONAL	59
3.1. MODELOS E PARÂMETROS COMPUTACIONAIS.....	61
3.1.1. Estrutura <i>bulk</i> para os materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$).....	61
3.1.2. Deformação estrutural uni- [001] e biaxial [110]	62
3.1.3. Superfície e Morfologia dos Materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$)	64
3.1.4. Defeitos pontuais no <i>bulk</i> e superfície dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$)..	67
3.1.5. Análises das Propriedades Eletrônicas	69
3.1.6. Recursos Computacionais.....	71
CAPÍTULOS 4-8 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4 ESTUDO SOBRE O EFEITO DO FUNCIONAL DE TROCA E CORRELAÇÃO NA AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MULTIFERRÓICAS DOS MATERIAIS ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$)	74
4.1. PARÂMETROS ESTRUTURAIS	75
4.2. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	79

4.3. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS	81
4.4. ANÁLISES TOPOLÓGICAS	86
4.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	89
5 ESTUDO SOBRE O EFEITO DE DEFORMAÇÕES UNI-AXIAL [001] E BIAxIAL [110] SOBRE AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS ELETRÔNICAS E MAGNÉTICAS DOS MATERIAIS ATiO_3 (A = Mn, Fe, Ni).....	90
5.1. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	91
5.2. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	94
5.3. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS	97
5.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	101
6 SUPERFÍCIES DOS MATERIAIS ATiO_3 (A = Mn, Fe, Ni): PROPRIEDADES ENERGÉTICAS, ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS.....	102
6.1. ENERGIAS DE SUPERFÍCIE E RELAXAÇÃO ESTRUTURAL	103
6.2. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DAS SUPERFÍCIES	106
6.3. CONSIDERAÇÕES FINAIS	116
7 CONTROLE MORFOLÓGICO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS PARA OS MATERIAIS ATiO_3 (A = Mn, Fe, Ni).....	118
7.1. MODELO TEÓRICO.....	119
7.2. MORFOLOGIA E MAGNETISMO SUPERFICIAL	120
7.2.1. MnTiO_3	120
7.2.2. FeTiO_3	124
7.2.3. NiTiO_3	127
7.3. CONSIDERAÇÕES FINAIS	130
8 A INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES MULTIFERRÓICAS DOS MATERIAIS ATiO_3 (A = Mn, Fe, Ni) UTILIZANDO VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO NO <i>BULK</i> E SUPERFÍCIE.....	131
8.1. <i>BULK</i> DOS MATERIAIS ATiO_{3-x} (A = Mn, Fe, Ni)	132
8.2. SUPERFÍCIE (110) DOS MATERIAIS ATiO_{3-x} (A = Mn, Fe, Ni)	140
8.3. CONSIDERAÇÕES FINAIS	143

9 CONCLUSÃO & PERSPECTIVAS FUTURAS.....	145
10 CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA	148
10.1. ARTIGOS COMPLETOS VINCULADOS A TESE	148
10.2. ARTIGOS COMPLETOS A PARTIR DE COLABORAÇÕES	148
10.3. LIVROS E CAPÍTULOS DE LIVRO.....	149
10.4. CONTRIBUIÇÕES ADICIONAIS.....	149
11 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151

Capítulo 1:

Introdução e Objetivos

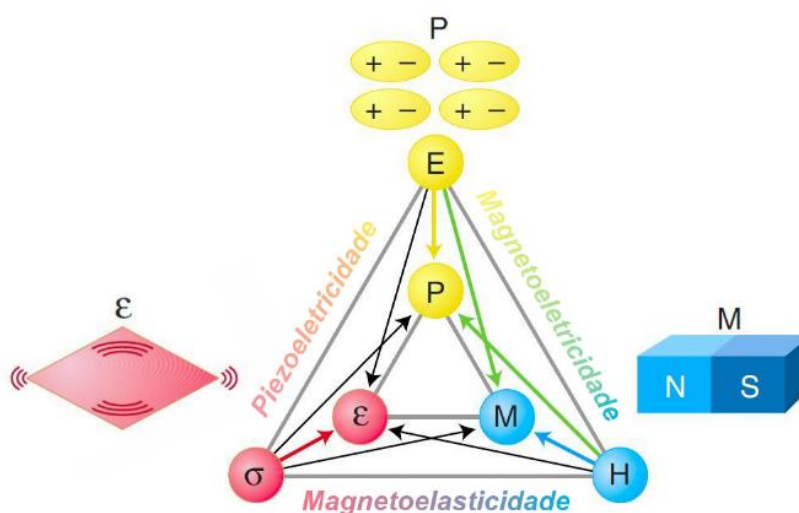


Neste capítulo são abordadas as problemáticas envolvidas neste trabalho assim como as ferramentas utilizadas para investigar tais temas. São ressaltadas as potencialidades das simulações computacionais no campo dos materiais Multiferróicos, bem como as intrigantes aplicações desses materiais.

1.1. INTRODUÇÃO

A combinação de diferentes propriedades Físicas e Químicas em um determinado material é uma alternativa promissora no desenvolvimento de novas tecnologias devido, principalmente, à rica funcionalidade desses novos candidatos. Em particular, o desenvolvimento maciço da indústria eletrônica no último século teve como pilares materiais que apresentam, principalmente, propriedades ferroelétricas e magnéticas, possibilitando um avanço tecnológico notório para a otimização de dispositivos de armazenagem, transformadores elétricos, circuitos integrados e outros.¹⁻²

Figura 4.1. Representação esquemática para materiais multiferróicos. Os campos Elétrico (E), Magnético (H) e a deformação (σ) controlam a polarização (P), magnetização (M) e tensão mecânica (ϵ), respectivamente. Os diferentes acoplamentos entre as propriedades originam os efeitos piezoelétricos, magnetoelásticos e magnetoelétricos.



Fonte: O Autor.

Dentro dessa perspectiva, a classe de materiais Multiferróicos vem recentemente atraindo elevado interesse científico e tecnológico por combinar diferentes propriedades em uma única fase cristalina, como apresentado na **Figura 1.1**. A definição original para o termo multiferróico envolve a presença de duas ou mais formas primárias de ordenamento ferrítico (ferroelasticidade, ferroeletricidade, ferromagnetismo) em uma mesma matriz cerâmica. Entretanto, o principal foco de recentes pesquisas relacionadas a esta área consiste na busca por materiais que combinem alguma forma de ordenamento magnético (ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo e etc.) com a presença de ferroeletricidade, originando a denominação de materiais magnetoelétricos. O interesse por tais materiais está estritamente relacionado à perspectiva de controlar cargas através de campos magnéticos, bem como spins através de campo elétrico, possibilitando o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos ultra-

rápidos, densos e com baixo consumo de energia, tais como atuadores, transdutores, memórias de múltiplos estados, FeRAMs e outros.¹⁻³

A maioria dos materiais multiferróicos estudados correspondem a uma classe conhecida como óxidos complexos, ou seja, materiais que apresentam sua rede cristalina constituída por dois ou mais metais de transição (usualmente 3d) e o oxigênio. Nesses sistemas, a natureza intermediária das ligações químicas (covalente-iônicas) origina uma alta polarização espontânea na estrutura cristalina (ferroeletricidade), enquanto que os elétrons desemparelhados altamente localizados nos orbitais de valência dos metais conferem o comportamento magnético.⁴ Uma das estratégias para obter tal acoplamento consiste em produzir a polarização ferroelétrica em perovskitas (ABO_3) mediante a localização de um par isolado ($6s^2$) no cátion A que, devido ao efeito estereoquímico desse par não-ligante, induz uma polarização elétrica, como observado para o BiFeO_3 e PbVO_3 , uma vez que o cátion B é um metal de transição com elétrons desemparelhados.⁵ Outra estratégia é obter a ferroeletricidade em materiais magnéticos via distorções estruturais. Nesse caso, são requeridos grupos de simetria não centrossimétricos (polares) que, mediante o deslocamento dos cátions e distorções octaédricas, induzem a polarização. O aspecto positivo dessa estratégia, usada nesse trabalho, consiste em não requerer cátions com pares isolados, ampliando a busca e o design de novos materiais polares.

Embora essa alternativa seja promissora, Hill (2000) apontou os principais fundamentos físicos relacionados à escassez de materiais na natureza que apresentam a coexistência entre ferroeletricidade e magnetismo, sendo a principal delas relacionada à presença de elétrons desemparelhados no metal de transição, essenciais para a existência de magnetismo, e reduzem a tendência de obter distorção ferroelétrica. Consequentemente, um aspecto adicional eletrônico ou estrutural deve estar presente para que o ferromagnetismo e a ferroeletricidade ocorram simultaneamente.⁶ Nesse contexto, Fennie (2008) buscou estabilizar o acoplamento magnetoelétrico em materiais com estrutura baseada no LiNbO_3 , utilizando critérios de simetria para investigar modificações químicas da classe dos Titanatos da família ilmenita (ATiO_3 , A = Mn, Fe, Co, Ni). Esse estudo permitiu um avanço nessa linha de pesquisa, pois foi observado que os efeitos elétrico e magnético com essa estrutura se originam a partir dos cátions A sendo que o acoplamento magnetoelétrico apresenta elevada magnitude, tornando esses materiais excelentes candidatos para aplicações multiferróicas.⁷ Posteriormente, tais hipóteses foram comprovadas a partir de resultados teóricos e experimentais que evidenciaram a natureza da magnetização e o acoplamento magnetoelétrico no *bulk* dos materiais ATiO_3 (A = Mn, Fe, Co, Ni).⁸⁻¹¹

Embora a investigação teórica e experimental de materiais multiferróicos, principalmente os derivados de ilmenita, tenha evoluído sensivelmente nos últimos anos, poucos estudos relatam os mecanismos de controle das propriedades multiferróicas de forma que o *design* racional de novos candidatos e/ou melhoramento das características dos materiais já desenvolvidos seja possível. Nesse contexto, destacam-se inúmeros efeitos macroscópicos associados à síntese desses materiais, tais como defeitos ou o controle morfológico das propriedades eletrônicas, ferroelétricas e magnéticas. Entretanto, em escala atômica tais efeitos podem ser vistos e compreendidos a partir da redistribuição das forças atrativas e repulsivas que dominam a ligação química na estrutura molecular das superfícies, assim como suas diferenças e similaridades com as características observadas no *bulk* desses materiais.¹²⁻¹⁴

No atual cenário, alguns estudos relatam dados controversos tanto para polarização espontânea (ferroeletricidade) quanto para o magnetismo em função das condições de síntese, ou seja, os parâmetros experimentais que afetam diretamente o controle das propriedades do *bulk* dos materiais, bem com a obtenção de novas arquiteturas de filmes finos. Dentre os principais fatores que justificam tais discrepâncias estão: orientações cristalinas, deformação epitaxial, substrato, espessura do filme, morfologias e outros. Apesar da existência dessas evidências experimentais, existe uma demanda científica e tecnológica para explicação desses fenômenos não usuais de forma que as proposições apresentadas permitam uma evolução para um desenvolvimento racional de dispositivos e/ou materiais.¹⁵⁻¹⁶

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

Os potenciais das simulações computacionais no contexto de *design* de materiais têm sido extensivamente reportados. Em particular um editorial da revista *Nature* reconhece e promove esse campo de investigação, destacando-a como uma ferramenta essencial nas áreas

de Química, Física e Ciência dos Materiais.²⁰⁻²¹ Além disso, inúmeras iniciativas públicas e privadas em todo o mundo têm recentemente investido para a melhoria das capacidades atuais de modelagem com objetivo de aumentar a competitividade industrial através da consolidação de base de dados como o *Materials Project*, desenvolvimento de códigos abertos para simulação como o *Quantum-Espresso* e estabelecimento de laboratórios multidisciplinares focados na resolução dos desafios associados à simulação computacional.²⁰⁻²¹

Particularmente, no campo dos materiais multiferróicos, diversos autores ressaltam que a modelagem computacional tem desempenhado um papel pioneiro na explicação dos resultados experimentais, bem como na descoberta de novos mecanismos e previsão de novos candidatos. Ademais, os autores destacam que essa ferramenta é capaz de revolucionar tanto esse como outros campos de investigação científica mediante uma compreensão a nível molecular dos efeitos macroscópicos dos materiais.²²⁻²³

Combinando a demanda científica e tecnológica a respeito das ferramentas de controle das propriedades dos materiais multiferróicos e o potencial das simulações computacionais na evolução da Ciência dos Materiais, no presente trabalho buscou-se descrever as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos materiais multiferróicos ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) em função de diferentes graus de distorções estruturais (deformações orientadas por epitaxia, defeitos pontuais e criação de superfície e regiões de interface) com objetivo particular de racionalizar o comportamento multiferróico frente a múltiplos graus de liberdade.

1.2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

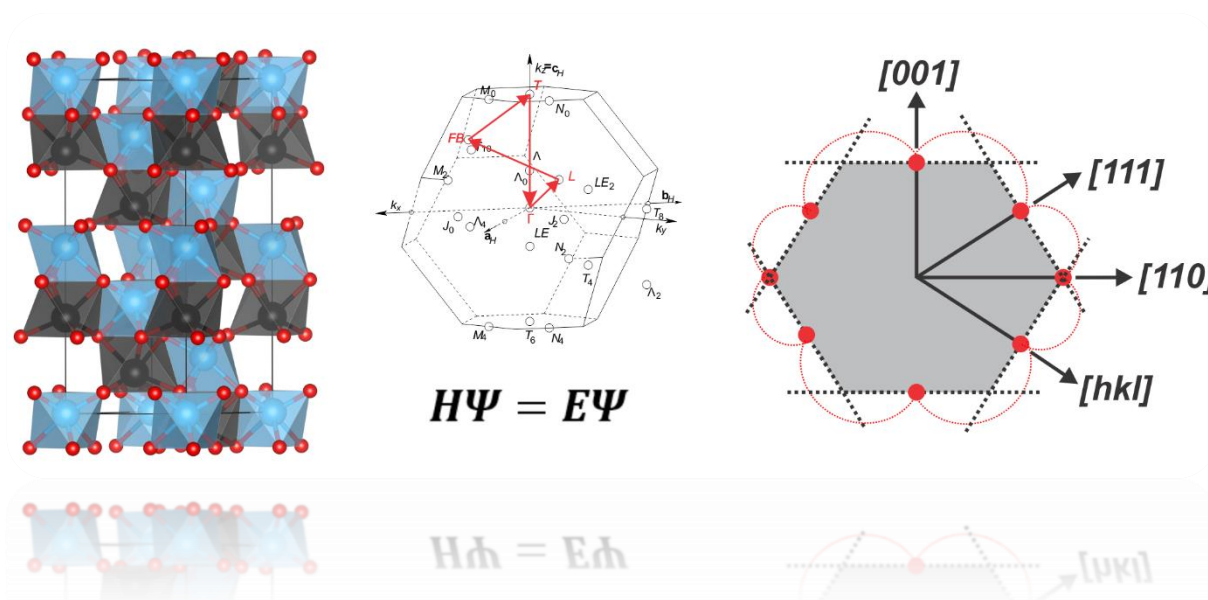
Este trabalho tem por objetivo investigar a estrutura cristalina de diferentes materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) com estrutura R3c mediante simulações computacionais e analisar o comportamento estrutural, eletrônico e o acoplamento ferroeletricidade-magnetismo no *bulk* e na superfície desses materiais. Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram buscados, na ordem:

- (i) Simular os modelos para os materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) na estrutura R3c através de cálculos teórico-computacionais baseados na Teoria do Funcional de Densidade aplicando os funcionais LDA, PBESol, PBE0, PBE0+D, B3LYP e B3LYP+D.
- (ii) Investigar o efeito do termo de Troca e Correlação (E_{XC}) sobre a estimativa teórica das propriedades estruturais, elásticas, magnéticas e eletrônicas dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$).

- (iii) Simular o efeito da tensão mecânica uniaxial [001] e biaxial [110] sobre a célula unitária dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) na estrutura R3c.
- (iv) Investigar o efeito da tensão mecânica uniaxial [001] e biaxial [110] sobre as propriedades estruturais, elásticas, magnéticas e eletrônicas dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$).
- (v) Simular a presença de defeitos pontuais do tipo vacância de oxigênio neutra e sua influência nas propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e multiferróicas dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$).
- (vi) Realizar modelagens computacionais baseadas na Teoria do Funcional de Densidade para as superfícies estequiométricas (001), (110), (101), (012) e (111) dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$).
- (vii) Investigar as diferenças entre as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de superfícies polares e não-polares.
- (viii) Propor modelos de morfologia para os materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) através da construção de Wulff.
- (ix) Estudar a relação entre a morfologia e as propriedades magnéticas desses materiais.

Capítulo 2:

Fundamentação Teórica



Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos da Química Computacional, Química do Estado Sólido e uma revisão bibliográfica sobre os Titanatos $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$) e suas propriedades.

2.1. TITANATOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$)

A busca por materiais que combinam magnetização e uma grande polarização elétrica acima da temperatura ambiente é uma importante direção para o desenvolvimento de novos dispositivos multiferróicos e spintrônicos. Os materiais do tipo perovskita, que apresentam fórmula geral ABO_3 , são amplamente utilizados pela indústria eletrônica devido à capacidade de exibir um grande número de propriedades físicas e químicas, dependendo das ocupações de metais nos sítios A e B.²⁴ Assim sendo, a escassez de fases multiferróicas à temperatura ambiente tem estimulado um grande número de trabalhos teóricos e experimentais que visam divulgar mecanismos para projetar materiais magnéticos e polares sem a utilização de cátions d^0 ou $6s^2$, comumente utilizados na obtenção de perovskitas ABO_3 .

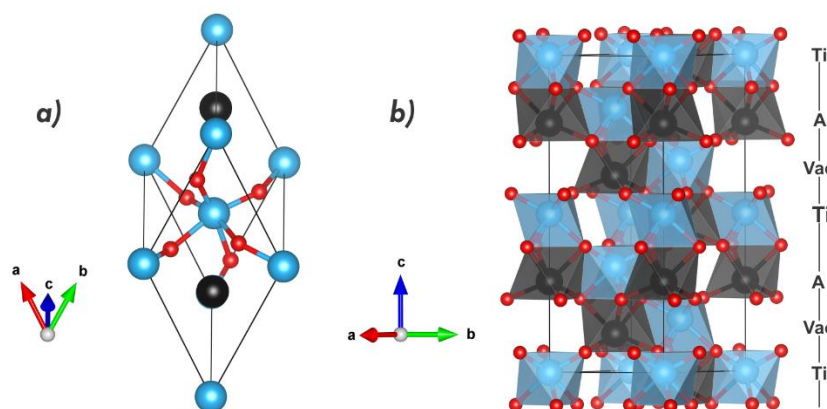
A estratégia mais eficiente para obter materiais multiferróicos com estrutura ABO_3 requer uma combinação de metais de transição com elétrons desemparelhados e pequeno raio iônico combinados em uma estrutura não centrossimétrica, como o grupo espacial polar $R3c$.²⁵ O LiNbO_3 corresponde ao primeiro material reportado com essa estrutura e sua caracterização foi mediante a combinação de uma magnitude notável de distorções ferroelétricas dos octaedros $[\text{BO}_6]$ sobre o eixo pseudocúbico $[111]$ ($a^-a^-a^-$ na notação de Glazer) somado ao deslocamento polar dos cátions A ao longo do mesmo eixo.²⁶ A partir dessa estrutura, inúmeros outros materiais foram propostos e estudados com uma estrutura perovskita romboédrica altamente distorcida, muitas vezes chamada de estrutura do tipo LiNbO_3 , estabilizada sob condições de altas pressões ou temperaturas.^{8;25;27}

Usando uma combinação de argumentos de simetria e cálculos de primeiros princípios, demonstrou-se que diferentes materiais derivados do mineral ilmenita, FeTiO_3 , são potenciais candidatos para aplicações multiferróicas devido ao forte acoplamento magnetoelétrico quando obtidos na fase $R3c$.^{7;24} Nesse caso, os titanatos de metais de transição ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) tem atraído elevado interesse científico e tecnológico, uma vez que são isomórficos ao BiFeO_3 – principal material na linha de aplicações multiferróicas e spintrônicas – com comportamentos intrigantes tanto magnéticos quanto ferroelétricos.^{9-11;28}

De forma geral, a estrutura desses materiais é caracterizada por uma simetria trigonal, consistindo de uma célula unitária romboédrica alongada na direção $[111]$, como apresentado na **Figura 2.1**. Dessa forma, os cátions localizados nos sítios A e B formam octaedros $[\text{MO}_6]$ que compartilham suas faces e bordas através de uma distribuição alternada ao longo do eixo z, permitindo a existência da conexão intermetálica A-O-B-O-A dentro do ordenamento A-B-vac-A-B-vac (**Fig. 2.1b**). Esse ordenamento permite o desenvolvimento de uma polarização

espontânea ao longo do plano $[111]$, a qual foi atribuída majoritariamente ao deslocamento dos cátions A em direção aos átomos de oxigênio, localizados em triângulo planar. Essa coordenação de triângulo planar é responsável por reduzir a coordenação efetiva ao redor do cátion A, induzindo uma distribuição assimétrica ou anisotrópica da densidade eletrônica. Além disso, os momentos magnéticos dos átomos A são ferromagneticamente acoplados em um plano pseudocúbico (111) , enquanto os planos adjacentes são ordenados antiferromagneticamente.⁷ Dessa forma, a simetria trigonal permite a desordem das redes antiferromagnéticas induzida pela ferroeletricidade, resultando em uma pequena resultante magnética, tornando esses materiais excelentes candidatos para aplicações multiferróicas.¹⁰⁻¹¹

Figura 4.2. Estrutura cristalina $R\bar{3}c$ para os materiais $ATiO_3$ ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$). (a) Representação da célula primitiva romboédrica e (b) representação da célula convencional hexagonal. As esferas em preto, azul e vermelho correspondem aos átomos de A (Mn, Fe, Ni), Ti e O, respectivamente, enquanto os poliedros em azul e preto representam os *clusters* $[AO_6]$ e $[TiO_6]$, respectivamente.

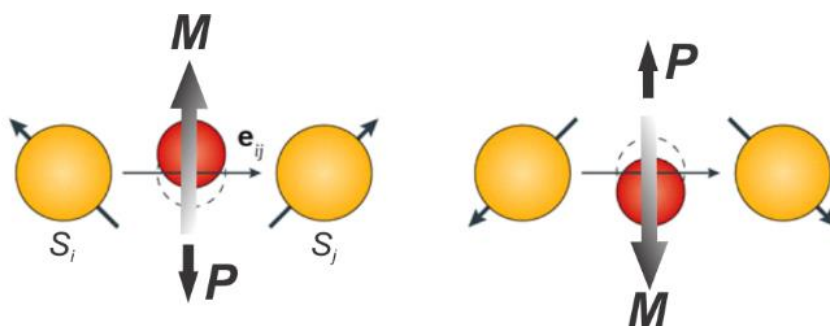


Fonte: O Autor.

A respeito desse acoplamento, um aspecto importante a ser discutido refere-se à interação de Dzyaloshinskii–Moriya comumente encontrada nesses materiais.²⁸⁻²⁹ Na Teoria Quântica do Magnetismo a orientação magnética dos spins de diferentes átomos é controlada por três fatores, sendo dois deles escalares relacionados aos termos de troca e correlação entre os spins e um termo adicional antissimétrico associado a permutação dos spins desenvolvido independentemente por Dzyaloshinskii e Moriya, apresentando uma fórmula geral $E_{DM} = D_{ij} \cdot S_i \cdot S_j$.³⁰⁻³¹ Nessa expressão, o termo mais importante corresponde ao vetor de propagação dos spins (D_{ij}) que em conjunto com as constantes de acoplamento (J_{ij}) dominam a estrutura magnética dos materiais. Enquanto que as J_{ij} definem a orientação colinear dos spins (paralelo ou antiparalelo), D_{ij} favorece o alinhamento ortogonal, possibilitando uma pequena torção, ou inclinação, dos momentos magnéticos, resultando em um magnetismo residual mesmo em materiais antiferromagnéticos.⁷

Dessa forma, Fennie (2008) formulou que a interação Dzyaloshinskii–Moriya é capaz de estabilizar um magnetismo residual nos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) induzidos mediante distorções ferroelétricas.^{7;28} Seu formalismo prediz que a energia desses materiais pode ser descrita como $E = P \cdot (L \times M)$, ou seja, a combinação entre os vetores de polarização (P) e ordenamento magnético (L) com o magnetização do material (M). Assim, para a fase ferroelétrica R3c, o vetor P se torna finito, e a energia só pode ser minimizada com a geração de uma resultante magnética M para um valor fixo de L , sendo os sinais de M e P correlacionados. Dessa forma, a magnetização pode ser trocada invertendo a direção da polarização com um campo elétrico aplicado e o acoplamento magnetoelétrico é obtido, como apresentado na **Figura 2.2**. Essa proposta teórica foi posteriormente verificada experimentalmente, onde diversos autores observaram que amostras de FeTiO_3 , MnTiO_3 e NiTiO_3 apresentam um magnetismo residual (fraco-ferromagnetismo) mesmo em uma matriz antiferromagnética, devido à natureza ferroelétrica da estrutura R3c.⁹⁻¹¹

Figura 4.3. Representação esquemática para a interação Dzyaloshinskii–Moriya em materiais R3c. O acoplamento não-colinear dos spin S_i e S_j resulta em um vetor magnetização resultante (M) que pode ser invertido mediante o controle da polarização (P), originando o acoplamento magnetoelétrico.



Fonte: O Autor.

No contexto teórico, estudos posteriores aos desenvolvidos por Fennie contribuíram para o avanço no entendimento das propriedades multiferróicas desses materiais. Por exemplo, Chen *et al.* (2018) descreveram as condições termodinâmicas mais favoráveis para a síntese dos ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) na fase multiferróica, justificando uma instabilidade frente a condições dinâmicas para a não obtenção do CoTiO_3 .³² Chao *et al.* (2014), por sua vez, descreveram os comportamentos multiferróicos do NiTiO_3 evidenciando os efeitos estruturais e eletrônicos que estabilizam o magnetismo residual induzido pela polarização espontânea.³³ Nesse sentido, Hao *et al.* (2015) confirmaram a presença de efeitos covalentes associados as diferentes ligações químicas como o fator fundamental para indução magnética estabilizada por distorções estruturais.³⁴

Ao mesmo tempo, os estudos experimentais sobre tais materiais buscaram por racionalizar formas usuais de controlar o comportamento multiferróico nessas matrizes, utilizando diferentes mecanismos. Por exemplo, Chen *et al.* (2014) apresentam resultados experimentais para a estrutura eletrônica do MnTiO_3 , confirmando resultados teóricos e apresentado um mecanismo capaz de controlar as matrizes magnéticas e ferroelétricas mediante defeitos estruturais e de deslocalização eletrônica.³⁵ Tais aspectos foram confirmados por Lu *et al.* (2015) em um estudo que relata a função vital das vacâncias de oxigênio para as propriedades multiferróicas.³⁶ Por outra parte, outros autores apontam os efeitos de dopagem e co-dopagem de metais de transição na matriz do NiTiO_3 e a capacidade de favorecer a transição para fase ferroelétrica com magnetismo residual.³⁷

Outra alternativa recentemente investigada consiste na obtenção de filmes finos dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) mediante técnicas de deposição epitaxial em diferentes substratos. Através de técnicas experimentais, Varga *et al.* sintetizaram filmes finos de NiTiO_3 sob diferentes substratos (Al_2O_3 , Fe_2O_3 e LiNbO_3) que induzem variadas tensões epitaxiais na região de interface. Nesse caso, os resultados estruturais e eletrônicos evidenciaram o efeito dos diferentes substratos tanto sobre a qualidade dos filmes quanto em relação à dependência do magnetismo e a polarização espontânea. Além disso, destaca-se a possibilidade de controlar as propriedades ferróicas em filmes finos de NiTiO_3 através da estequiometria e espessura dos filmes.³⁸⁻⁴³ Em contrapartida, para os materiais MnTiO_3 e FeTiO_3 os principais resultados relacionados com a obtenção de filmes finos referem-se à estabilização da fase ilmenita (paraelétrica) sobre diferentes substratos, ampliando o interesse nos efeitos da tensão epitaxial sobre a estrutura multiferróica R3c.⁴⁴⁻⁴⁵

Nos últimos anos, a combinação entre as simulações teóricas e técnicas experimentais permitiu o *design* de materiais funcionais onde a modulação morfológica é considerada uma abordagem fundamental para controlar vários graus de liberdade envolvidos em diferentes processos físicos e químicos. A respeito das propriedades magnéticas, tanto a composição química quanto a morfologia dos materiais são capazes de controlar a natureza do ordenamento dos spins, além das interações das superfícies expostas com o ambiente circundante que permitem a existência de superparamagnetismo, resistência magnética gigante e propriedades multiferróicas superiores.⁴⁶⁻⁴⁷

Recentemente, estudos experimentais reportam a síntese com morfologia controlada para o MnTiO_3 na fase R3c, evidenciando a obtenção de uma arquitetura hexagonal em forma de disco que expõe majoritariamente a superfície (001), apresentando propriedades singulares que permitem a ampliação do seu potencial tecnológico para a remediação ambiental, uma vez

que as amostras obtidas apresentam uma performance catalítica superior.⁴⁸⁻⁴⁹ Entretanto, a síntese controlada para os materiais FeTiO_3 e NiTiO_3 na fase R3c, não foi reportada até o presente momento. Esses fatos justificam o interesse na busca por respostas inovadoras que permitam racionalizar o comportamento multiferróico em dimensões reduzidas uma vez que a modificação estrutural associada às superfícies tende a alterar significativamente as componentes ferróicas. No caso da ferroeletricidade, o arranjo estrutural das diferentes orientações perturba a densidade eletrônica que afeta o balanço entre os efeitos Coulombianos (longo alcance) e covalentes (curto alcance) associados à polarização espontânea. Em contrapartida, o ordenamento magnético é sensível ao campo cristalino resultante da coordenação dos átomos de oxigênio em relação ao metal central, o qual é drasticamente alterado pela existência de ligações incompletas na superfície, resultando em uma anisotropia magnetocristalina.¹⁴

2.2. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

Nos últimos anos a busca por novos materiais tecnológicos tem crescido exponencialmente e, conseqüentemente, inúmeros métodos experimentais têm sido propostos para tais finalidades. Entretanto, a interpretação em nível atômico e molecular requer o uso de técnicas que possibilitem um maior esclarecimento das propriedades dos materiais, permitindo dar um passo adiante no *design* de materiais e revolucionar o campo da Ciência dos Materiais. Atualmente, a principal ferramenta para tal descrição consiste de simulações computacionais baseados na Mecânica Quântica, mais precisamente na resolução da Equação de Schrödinger (ES – Equação 1), que permite o cálculo das propriedades eletrônicas do sistema em questão a partir da obtenção da respectiva função de onda.⁵⁰

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

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

H o operador Hamiltoniano;

E a energia total do sistema.

A aproximação mais popular desses métodos é conhecida como Teoria do Funcional de Densidade (DFT - *Density Functional Theory*). As raízes dessa metodologia datam de 1964 com os teoremas propostos por Hohenberg-Kohn, mas, apenas nos últimos 30 anos os estudos envolvendo o *design* de materiais tem se solidificado, principalmente devido ao tratamento mais

preciso dos efeitos de troca e correlação, recursos computacionais mais poderosos, algoritmos numéricos mais eficientes e a introdução de inúmeros pacotes livres e comerciais para o desenvolvimento de tais simulações.⁵¹

O foco central da DFT é a densidade eletrônica (ρ) que possibilita escrever a ES através de uma equação dependente de ρ . Essa densidade eletrônica não é a base apenas para o desenvolvimento da DFT, mas de todo um conjunto de métodos que estudam átomos e moléculas podendo ser mensurada através de análises experimentais como difração de elétrons ou de raios-X, diferentemente da função de onda. Além de ser um observável experimental, a densidade eletrônica é dependente apenas de 3 variáveis que definem a posição espacial e o volume onde a densidade eletrônica está concentrada, simplificando o complexo problema da resolução da ES para múltiplos corpos (N) baseada, até então, em funções de onda dependente de $4N$ variáveis ($3N$ espaciais e N de spin).¹⁷

Historicamente, os princípios dessa metodologia estão relacionados à Teoria desenvolvida por Thomas-Fermi-Dirac para o gás livre de elétrons, posteriormente aperfeiçoada por Slater nos anos 50. Entretanto, a legitimação do uso da densidade eletrônica foi realizada com a publicação de dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn (HK) em 1964 que implementaram conceitos importantes para a descrição química. O primeiro teorema proposto por HK é definido como:

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

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

$$\rho_0(x, y, z) \rightarrow E_0 \quad (2)$$

$$E_0 \rightarrow F[\rho_0] \rightarrow E[\rho_0] \quad (3)$$

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn pode ser descrito como:⁵¹

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

A importância e o significado desse teorema residem na existência do modelo utilizado para representar o sistema, uma vez que este não pode assumir qualquer energia menor que a do modelo real, ou seja, que este seja sempre mais instável do que a representação real.⁵² A principal dificuldade no trato dos teoremas de Hohenberg-Kohn consiste no funcional que corresponde à descrição do estado de equilíbrio real que não possui uma forma conhecida, sendo necessário o uso de aproximações para a sua correta representação.^{50;53} O teorema variacional prediz que a densidade exata do estado fundamental é encontrada minimizando a Energia com respeito a densidade:

$$\left[\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \right] = 0 \quad (4)$$

2.2.1. Equações de Kohn-Sham

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

$$E_0 = \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{Ne}[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (5)$$

O trato da equação 5 é complexo devido ao desconhecimento dos funcionais referentes a energia cinética e a repulsão elétron-elétron. Partindo dessa demanda, Kohn e Sham introduziram a ideia de aproximar o funcional ($F[\rho]$) pela obtenção da densidade eletrônica a partir de um sistema de referência, correspondente a N elétrons não-interagentes movendo-se em um potencial efetivo (v_{eff}).⁵³ Dessa maneira, a equação 5 pode ser expressa como:

$$E_0 = \int \rho_0(r)v(r)dr + T_r[\rho_0] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \sum \langle T[\rho_0] \rangle + \sum \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (6)$$

Essa aproximação possibilitou o surgimento do termo de troca e correlação (E_{xc}) a partir da somatória dos desvios na energia cinética e potencial ($E_{xc} = \sum \langle T[\rho_0] \rangle +$

$\Sigma < V_{ee}[\rho_0] >)$. O potencial de troca e correlação (v_{xc}) pode ser obtido a partir da derivação do funcional da Energia de troca e correlação em função da densidade eletrônica (Eq. 7). Com o aparecimento dessa entidade a teoria DFT está completa, possibilitando que os elétrons de átomos, moléculas e sólidos possam ser considerados como partículas independentes movendo-se em um potencial.

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (7)$$

A DFT possui uma rotina computacional baseada no princípio variacional partindo da densidade eletrônica do sistema de referência. Essa densidade pode ser obtida a partir das equações de Kohn e Sham pelo conhecimento dos respectivos orbitais desse sistema (ψ_i^{KS}), como representado de modo resumido na Equação 8. Dessa forma é possível variar a Energia Total do sistema em função desses orbitais até uma diferença menor ou igual ao critério de convergência escolhido.^{52;54}

$$h^{KS}(\mathbf{1})\psi_i^{KS}(\mathbf{1}) = \epsilon_i^{KS}\psi_i^{KS}(\mathbf{1}) \quad (8)$$

2.2.2. Funcionais de Troca e Correlação

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

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

O primeiro e mais simplista funcional proposto baseia-se na teoria do gás de elétrons homogêneo para derivar funcionais de troca e correlação aproximados, sendo denominado de Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA). Nesse caso, um sistema não-homogêneo com densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ é tratado pela aproximação de $E_{xc}[\rho]$ pelo valor correspondente ao gás de elétrons homogêneo com densidade eletrônica igual a $\rho(\mathbf{r})$. Nessa suposição tem-se que a densidade eletrônica varia suavemente nas proximidades do ponto $\mathbf{r}$, como propunha

Slater. Apesar da não homogeneidade da densidade eletrônica em átomos ou moléculas as aproximações LSDA/LDA obtiveram grande sucesso na descrição de estruturas em complexos de metais de transição e estado sólido.^{52;54}

2.2.2.2. Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Caso a densidade eletrônica seja fortemente não uniforme, a energia de troca e correlação calculada pela LSDA não é uma boa aproximação. A principal forma de corrigir essa deficiência foi introduzida a partir das correções não-locais baseadas no gradiente da densidade eletrônica. Essa aproximação é importante, principalmente para a previsão energética de reações químicas.

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

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

Os funcionais GGA são divididos em uma parte relativa à energia de troca e a outra à de correlação, sendo que dentre os funcionais de troca mais populares estão PBE (Perdew-Becke-Ernzerhof), PBESol (revisão do funcional PBE para sólidos) e BECKE, enquanto os funcionais de correlação mais comuns são PBE, PBESol, LYP (Lee-Yang-Parr) e PWGGA (Perdew-Wang).⁵⁵⁻⁵⁸

2.2.2.3. Conexão Adiabática e a origem dos Funcionais Híbridos

A principal desvantagem do uso dos Funcionais locais e semi-locais (LDA, LSDA, GGA, m-GGA) consiste em um erro intrínseco denominado de auto-interação. Em linhas gerais, esse erro refere-se à possibilidade de interação dos elétrons com eles mesmos. Para representarmos tal efeito podemos utilizar um sistema monoeletrônico. Nesse caso o termo de troca e correlação da DFT deve cancelar a repulsão Coulombiana, mas o trato das aproximações locais e semi-locais geralmente é insuficiente para produzir esse cancelamento e, conseqüentemente, há um erro na representação desse sistema. Esse efeito também pode ser expandido para sistemas multieletrônicos, onde pode resultar em erros significativos para a correta representação da densidade eletrônica. Dentre as implicações desse erro estão à falha

em prever a linearidade da energia de um sistema com N elétrons em função do número de elétrons (N), bem como a excessiva deslocalização dos elétrons o que dificulta o tratamento de defeitos e superfícies.^{53;59-60}

Dessa forma, os cálculos de primeiros princípios ficam entre dois extremos correspondentes ao método de Hartree-Fock (HF) e a DFT, podendo ser representado pelo símbolo λ que, de maneira geral, define o grau de interação entre os elétrons. Para o primeiro método (HF) o tratamento da energia de troca não-local é perfeitamente tratado, enquanto que os efeitos de correlação são negligenciados, levando a resultados superestimados para as propriedades dos materiais. Já a DFT é uma teoria formalmente exata por tratar os efeitos de correlação, mas, que possui aplicação restrita devido a dependência da correta representação do termo E_{xc} . Como demonstrado acima, os funcionais mais simples para essa representação falham na descrição das propriedades dos materiais, subestimando energias de ligação, barreiras de reação, *band-gap* e outros devido a localidade de E_{xc} . A única forma de corrigir os funcionais semilocais e locais em relação a não-localidade de E_{xc} para $\lambda=0$ (sistema com elétrons não-interagentes) é substituir parte do termo de troca dos funcionais semilocais pelo termo exato proveniente do método HF.^{50;53;61}

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

A aproximação mais simples para E_{xc} baseada na conexão adiabática foi proposta por Becke em 1993, a partir da interpolação linear entre as regiões interagentes e não-interagentes, originando o denominado Funcional Híbrido Meio-a-Meio (*Half-Half*) em alusão a Equação 10.⁶²

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

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

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

Nessa equação a , b e c representam coeficientes semiempíricos que podem ser determinados a partir de uma minimização em relação a dados experimentais, E_X^{exato} a exata energia de troca do sistema (HF), ΔE_X^{B88} a correção de gradiente para a energia de troca proposta por Becke (1988) e ΔE_C^{PW91} a correção de gradiente para a energia de correlação desenvolvida por Perdew e Wang (1992). O segundo termo desse funcional substitui parte do termo de troca obtido do gás de elétrons pelo termo exato oriundo do método HF. Dessa forma, o coeficiente a reflete a importância do sistema de elétrons não-interagentes para a composição do termo E_{XC} . Já o terceiro e o quarto termo permitem uma mistura entre as correções de gradiente para os termos de troca e correlação. Esse funcional foi aplicado para diferentes átomos e moléculas da base de dados G1 de Pople e a partir da minimização da E_{XC} em relação as energias de atomização, afinidades protônicas e eletrônicas, bem como potenciais de ionização os coeficientes semiempíricos foram determinados como $a = 0,2$, $b = 0,72$ e $c = 0,81$, respectivamente.^{50;63}

Frisch *et al.* (1994) propuseram a substituição do gradiente de correlação definido por Perdew e Wang (PW91) do funcional B3PW91 pelo funcional desenvolvido por Lee, Yang e Parr (LYP) em 1988.⁶⁴

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

Os coeficientes semiempíricos possuem os mesmos valores que no funcional B3PW91. A principal diferença está nos dois últimos termos que envolvem a correção de gradiente para o termo de correlação. Como o funcional de LYP não possui uma componente local facilmente separável, o funcional local para a correlação desenvolvido por Vosko, Wilk e Nusair (VWN) foi utilizado para providenciar diferentes contribuições dos termos locais e corrigidos pelo gradiente, visando uma melhor conexão entre o sistema a $\lambda = 0$ e $\lambda = 1$. Esse funcional ficou conhecido como B3LYP e, nos últimos anos, se tornou um dos mais utilizados para o estudo de materiais, principalmente em estado sólido. A principal restrição a esse funcional está na representação de metais onde o limite gás de elétrons uniforme não é corretamente reproduzido. Esse erro ocorre porque o termo local para a correlação usado no B3LYP reproduz superficialmente o lento decaimento da densidade eletrônica no limite do sistema não-interagente.⁵⁰

Esses aspectos foram corrigidos pelo funcional PBE0 proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) e desenvolvido por Adamo e Barone (1999). Esse funcional é baseado no aumento da porcentagem do termo de troca exato para 25% aliado ao termo de troca e correlação PBE. No termo de troca e correlação corrigido pelo gradiente de Perdew, Burke e Ernzerhof o termo referente ao gradiente da correlação é baseado no funcional de Perdew e Wang (PW91), bem como para o B3PW91, possibilitando ao funcional PBE0 a correta predição do limite de gás de elétrons uniforme. A expressão final desse funcional está representada na Equação 13, onde nota-se a inexistência de coeficientes semi-empíricos originando a denominação livre de parâmetros para o funcional PBE0.^{50;61;65}

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

Embora esse funcional seja muito aplicado para sólidos, o custo computacional no seu tratamento é elevado, principalmente devido ao lento decaimento da parte correspondente as interações a longo alcance do termo de troca e correlação. Para corrigir essa limitação Janesko *et al.* propuseram um funcional, denominado HSE, no qual apenas as interações a curto alcance são tratadas a nível HF. Nos últimos anos esse funcional tem ganhado elevada aceitação na comunidade científica.⁵³

2.2.2.4. Correções da Energia de Dispersão

Uma deficiência comum a todos os funcionais representados refere-se as interações de dispersão, descrito como um fenômeno intrínseco a todos os sistemas químicos que resulta de correlações dinâmicas entre as distribuições de cargas flutuantes. A inclusão desse termo é capaz de melhorar a descrição de sistemas periódicos, contribuindo para a racionalização de diferentes comportamentos como magnetismo, efeitos de superfície, adsorção e outros.⁶⁶⁻⁶⁸

A abordagem mais comum para incluir esse efeito na DFT envolve uma abordagem semi-empírica dada pela inclusão de um potencial para interação atômica a longa distância (E_{disp}) proposta por Grimme:

$$E_{XC+D} = E_{XC} + E_{disp} \quad (14)$$

Nesse caso, o potencial de dispersão (DFT-D2) pode ser calculado utilizando a equação:

$$E_{disp} = -s_6 \sum_g \sum_{ij} f_{dmp}(R_{ij,g}) \frac{c_6^{ij}}{R_{ij,g}^6} \quad (15)$$

Para qual o somatório é realizado sobre todos os pares atômicos R_{ij} e vetores de rede g . O fator de escala, s_6 , é um valor pré-definido e dependente do funcional empregado, c_6^{ij} é o coeficiente de dispersão para o par ij calculado a partir da média dos coeficientes individuais, e $R_{ij,g}$ é a distância interatômica entre os átomos i e os vizinhos j a uma distância de $\|g\|$. A função de amortecimento (f_{dmp}) é usada para evitar singularidades a curta distância, sendo obtida a partir do somatório entre os raios de Van der Waals (R_{vdW}) dos átomos envolvidos e uma constante que define o decaimento da função. Esses parâmetros foram determinados por Grimme utilizando uma série de sistemas moleculares.⁶⁷⁻⁶⁸

Embora efetivo na correção da Energia de Dispersão, o método DFT-D2 não trata explicitamente o ambiente químico de materiais em estado sólido, uma vez que utiliza os mesmos valores de R_{vdW} e c_6^{ij} tanto para sólidos como moléculas, sendo necessária uma reparametrização considerando o ambiente cristalino e a coordenação atômica.⁶⁷

Recentemente, Grimme *et al.* propuseram o método DFT-D3, uma nova abordagem que supera as dificuldades do método DFT-D2 pela inclusão de números de coordenação fracionários que explicitam a coordenação local em sólidos.⁶⁶ Esse método foi recentemente implementado no programa CRYSTAL17 mediante uma rotina automatizada que permite a correção de todos os funcionais de troca e correlação.⁶⁹

2.2.3. Conjuntos de Base

O desenvolvimento do campo auto-consistente (SCF – *Self Consist Field*) nas rotinas computacionais requer a descrição do conjunto de funções de base, que serão utilizados para construir os orbitais moleculares que descrevem o sistema. Uma vez que o tratamento mediante as funções de onda obtidas para átomos hidrogenóides é impraticável devido ao custo computacional, soluções aproximadas para os orbitais moleculares podem ser realizadas utilizando bases finitas composta por funções conhecidas.

O exemplo mais simples consiste em funções de Slater que mimetizam as funções hidrogenóides, denominada bases STO. A expressão geral para essas bases é descrita pela equação:

$$STO = N e^{(-\zeta r)} \quad (16)$$

Para qual N corresponde a constante de normalização e α é o expoente orbital de Slater que minimiza a energia atômica.

A aplicação prática das funções tipo STO é restrita a sistemas moleculares com um reduzido número de átomos, uma vez que inúmeras funções são necessárias para descrever os nós da função de onda, resultando em um custo computacional elevado na integração de orbitais centrados em três ou quatros centros.

Em 1950, Frank Boys sugeriu uma modificação na representação das funções de onda, introduzindo funções do tipo Gaussianas (G). Em comparação as funções STO, as funções gaussianas são mais simples, entretanto falham na descrição do comportamento próximo ao núcleo além de apresentar um forte decaimento com respeito a r devido a existência do parâmetro $e^{-\zeta r^2}$. Essas deficiências podem ser superadas combinando diferentes funções gaussianas mediante uma combinação linear, dando origem as funções gaussianas contraídas (GTO). Dessa forma, as funções STO podem ser aproximadas combinando n funções gaussianas, originando a nomenclatura STO-nG.

Ademais, no primeiro momento as bases GTO se aproximavam de única função STO, podendo ser nomeada como *Single- ζ* (SZ – *single zeta*), nomenclatura que faz alusão ao coeficiente de Slater (ζ). Posteriormente, as bases gaussianas começaram a ser combinadas de forma a representar orbitais utilizando mais de uma função STO, resultando nos conjuntos de base denominadas *Double- ζ* (DZ – *double zeta*), *Triple- ζ* (TZ – *triple zeta*) e *N- ζ* (*multiple zeta*).

Outra nomenclatura bastante comum utilizada pelos diferentes códigos computacionais de simulação consiste em funções de base que permitem a separação dos orbitais de valência em duas regiões (*Split-valence basis set*). Dessa forma, um conjunto de base denominado 3-21G pode ser compreendido como um cerne (*core*) descrito por 3 funções gaussianas, enquanto os orbitais de valência são divididos em uma camada interna representada por 2 funções gaussianas e outra externa representa por uma única função gaussiana. Em respeito as funções gaussianas do tipo contraída que representam funções, essa divisão dos orbitais de valência é descrita pela inclusão da letra V nas bases (DZV, TZV)

Com objetivo de melhorar a descrição dos conjuntos de base funções adicionais podem ser utilizadas para descrever efeitos específicos, destacando-se as funções de polarização e difusão. A primeira é comumente empregada para aumentar a flexibilidade na descrição das ligações químicas anisotrópicas uma vez que correspondem a novas funções adicionadas para representar os orbitais de valência. No caso dos metais, funções polarização do tipo d ou f são

adicionadas, enquanto átomos de H e He requerem a utilização de funções p adicionais. Em relação a nomenclatura, essas funções são representadas pelo símbolo (*) em funções do tipo 3-21G*, enquanto funções do tipo Zeta são corrigidas pela inclusão da letra P (DZVP, TZVP). Por outra parte, as funções difusas são necessárias quando os elétrons de valência ocupam níveis muito energéticos, sendo úteis na descrição de interações intermoleculares, estados excitados e outros. Sua nomenclatura é representada pelo símbolo (+) em funções do tipo 3-21+G.

Uma alternativa adicional as bases eletrônicas que representam todos os elétrons (*all-electron basis set*) consiste em tratar os elétrons centrais (*core*) como uma esfera imaginária com uma distribuição de carga densa proporcionando um alto potencial repulsivo, evitando que os elétrons de valência colapsem no orbital interno. Este potencial é referido como o potencial nuclear central efetivo (ECP) ou pseudopotencial. Esse tratamento é bastante comum em Estado Sólido devido a utilização de metais com números atômicos elevados. Além disso, esse formalismo é também empregado quando os orbitais são considerados como ondas planas (*plane-wave basis set*), caso da repetição periódica em sistemas grandes.

2.3.FUNDAMENTOS DA QUÍMICA DO ESTADO SÓLIDO

2.3.1. Estruturas Cristalinas

Um material cristalino pode ser compreendido como um sólido em que os átomos estão arrançados em uma disposição periódica. Essa periodicidade pode efetivamente reduzir a complexidade de uma estrutura cristalina mediante a compreensão das operações de simetria e seus efeitos. Por exemplo, em uma célula unitária um grupo de átomos é invariante quanto à aplicação de uma ou mais operações de simetria do seu grupo espacial, correspondendo a um bloco de construção para a estrutura do material. Nesse contexto, é importante notar que o menor número de átomos capaz de construir todo o sólido mediante as operações de simetria permitidas por seu grupo espacial é denominado unidade assimétrica, correspondendo a um ponto fundamental no entendimento da periodicidade a curto, médio e longo alcance.

A descrição completa da célula unitária envolve os parâmetros a , b e c , que dimensionam o tamanho da mesma, e os ângulos α , β e γ que relacionam os eixos entre si. Esses parâmetros são denominados Parâmetros de Rede e são indispensáveis na descrição de uma estrutura cristalina. A partir do estudo realizado por Bravais em 1848 foi possível observar a presença de 14 possíveis combinações (**Figura 2.3**) entre os arranjos de rede (Parâmetros de Rede e posições atômicas) que compõem os 7 sistemas cristalinos existentes (triclínico,

monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, hexagonal, cúbico e romboédrico). Para cada sistema cristalino, é possível realizar operações de simetria, gerando 32 grupos pontuais. Por sua vez, em cada grupo pontual, podemos aplicar as operações de simetria para os retículos de Bravais, gerando 230 grupos.

Figura 4.4. Representação da célula unitária dos 14 grupos pertencentes a Rede de Bravais e seus respectivos retículos P (primitivo), F (centrado na face), I (centrado no volume) e C (centrado na base).

Sistema cristalino	Retículos de Bravais				Tipos de retículos
Triclínico					P
Monoclínico	 <i>simples</i>	 <i>centrado</i>			P, C
Ortorrômbico	 <i>simples</i>	 <i>centrado no volume</i>	 <i>centrado na base</i>	 <i>centrado na face</i>	P, I, C, F
Hexagonal					P
Romboédrico					R
Tetragonal	 <i>simples</i>	 <i>centrado no volume</i>			P, I
Cúbico	 <i>simples</i>	 <i>centrado na face</i>	 <i>centrado no volume</i>		P, F, I

Fonte: O Autor.

2.3.2. Espaço recíproco e Zona de Brillouin

De forma análoga às redes de Bravais, outras células unitárias primitivas podem ser definidas, como as células de Wigner-Seitz, de especial interesse na cristalografia e descrição eletrônica em sólidos cristalinos. A célula de Wigner-Seitz é constituída pela região em torno do ponto na rede mais próxima.

A construção de redes cristalinas também admite soluções no espaço recíproco, definido como o espaço onde a transformada de Fourier de uma função espacial é representada. Devido as propriedades de simetria e dimensão, se permite a introdução do número quântico k , facilitando a descrição ondulatória em cristais, uma vez que qualquer função com periodicidade da rede de Bravais pode ser escrita como uma transformada de Fourier e estudada em uma porção finita e reduzida do espaço.

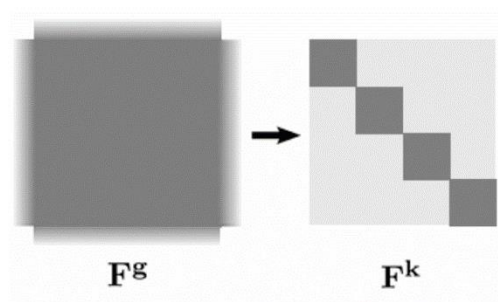
A construção de células unitárias no espaço recíproco é dada de muitas maneiras, porém a construção da célula de Wigner-Seitz recebe o nome de Zona de Brillouin (BZ). A primeira Zona de Brillouin é descrita por um vetor de onda que se desloca no espaço definido por $[-\pi/a; \pi/a]$, contendo todas as soluções de funções de onda de um meio periódico. As zonas subsequentes podem ser similarmente distribuídas, de modo que os pontos k possam ser transformados matematicamente permitindo sua transferência para a primeira Zona de Brillouin.

2.3.3. Estrutura Eletrônica

Como descrito anteriormente, a estrutura cristalina de um sólido é composta por uma rede infinita de átomos distribuídos ordenadamente em uma simetria específica definida pelo respectivo grupo de simetria. Entretanto, grande parte da descrição eletrônica desses sistemas periódicos possui analogia direta com sistemas moleculares discretos, considerando que a Teoria do Orbital Molecular (TOM) possa ser idealizada em uma, duas ou três dimensões.

Primeiramente, precisamos descrever a forma comumente utilizada para representar as funções de onda monoeletrônicas em um cristal. Os fenômenos ondulatórios em sistemas periódicos são descritos mediante o Teorema de Bloch que prediz que um elétron em um cristal está sob um potencial que se torna invariante frente à operação de simetria translacional, ou seja, as funções de onda correspondem a ondas planas periódicas de forma que a função de onda do cristal possa ser representada por uma função definida nos pontos k contidos na célula unitária. A simetria pontual é utilizada para reduzir o número de pontos k a um subconjunto irreduzível onde a matriz do Hamiltoniano é diagonalizada, como apresentado na **Figura 2.4**. Esse conjunto é definido dentro da Zona de Brillouin irreduzível (IBZ), que corresponde à região que contém um membro de cada bloco simétrico relacionado aos pontos k da BZ.

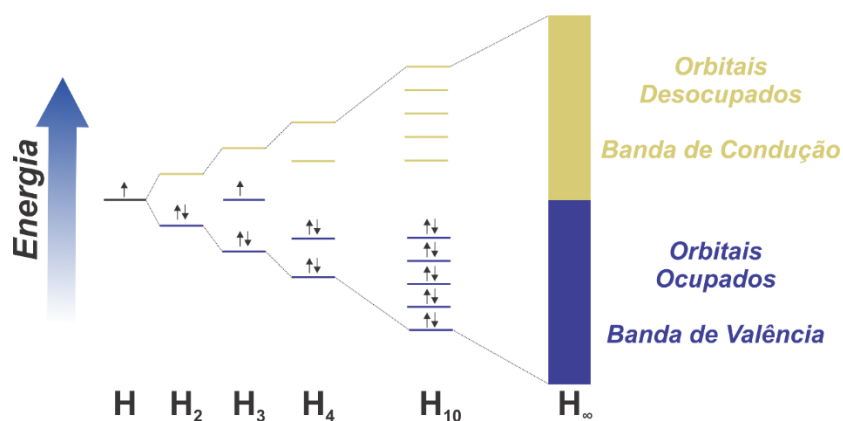
Figura 4.5. Representação da subdivisão da matriz de Fock. F^g representa as funções de base para os orbitais atômicos. F^k representa o uso das funções de Bloch para diagonalização da matriz de Fock.



Fonte: Orlando *et al.*, 2014

Em seguida, utilizamos a combinação linear dos orbitais atômicos (CLOA) de forma a obter a distribuição dos níveis eletrônicos em um sistema cristalino, considerando a premissa de um sistema molecular infinito como representado na **Figura 2.5**. Inicialmente, consideramos a aproximação de dois orbitais atômicos e a formação de dois orbitais moleculares, como por exemplo para a molécula de H_2 . No entanto, à medida que mais átomos (n) são adicionados ao modelo o número de orbitais moleculares aumenta e a diferença de energia entre os mesmos diminui, como hipoteticamente pensado para a molécula de H_{10} . Assim, observa-se que a medida que n tende ao infinito os orbitais atômicos formam n orbitais moleculares com um espaçamento ínfimo de energia, permitindo a sua representação como bandas contínuas formadas por $(n/2)$ níveis ocupados e níveis desocupados denominados como Banda de Valência (BV) e Banda de Condução (BC), respectivamente. Esses princípios formulam a Teoria de Bandas em Sólidos, comumente utilizada para a racionalização da estrutura eletrônica dos materiais cristalinos.⁷⁰

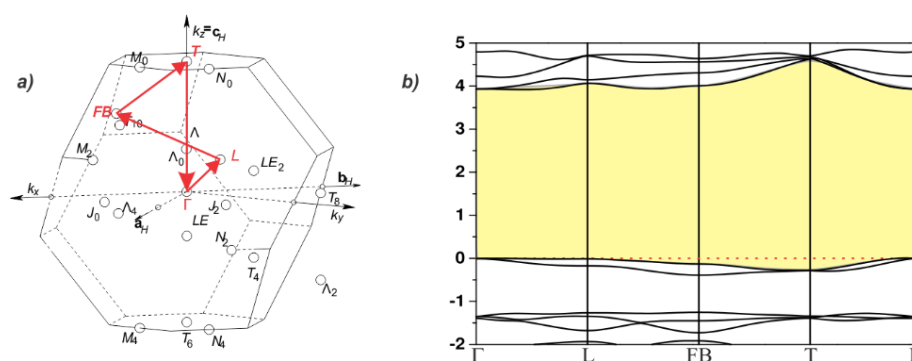
Figura 4.6. Representação da Teoria de Formação de Bandas em Sólidos.



Fonte: O Autor.

A forma mais usual de descrever a distribuição das bandas eletrônicas em um sólido consiste de um diagrama denominado Estrutura de Bandas (EB). Nessa representação, os elétrons são descritos segundo um vetor de onda ($\vec{k}$) e a energia destes (E_k) é dependente não apenas do módulo de $\vec{k}$, mas da direção que este vetor assume na estrutura do cristal. Em um sólido cristalino apenas as principais direções do vetor $\vec{k}$ na primeira Zona de Brillouin são escolhidas, sendo que o módulo do vetor em cada direção é definido por um eixo interligado por pontos que são representados por letras gregas. Assim, esse diagrama permite representarmos as variações dos vetores $\vec{k}$ em relação aos pontos de alta simetria da primeira Zona de Brillouin, como mostrado na **Figura 2.6**.⁷⁰ Nesse caso, as letras representam o caminho da onda $\vec{k}$, como por exemplo os índices Γ (0, 0, 0) e L (π/a , 0, 0), auxiliando na interpretação molecular de como a energia das bandas varia ao longo do diagrama.

Figura 4.7. (a) Zona de Brillouin para um cristal com grupo espacial R3c e respectiva (b) Estrutura de Bandas considerando o caminho Γ -L-FB-T- Γ no espaço recíproco. A região em amarelo corresponde à região de *band-gap*.

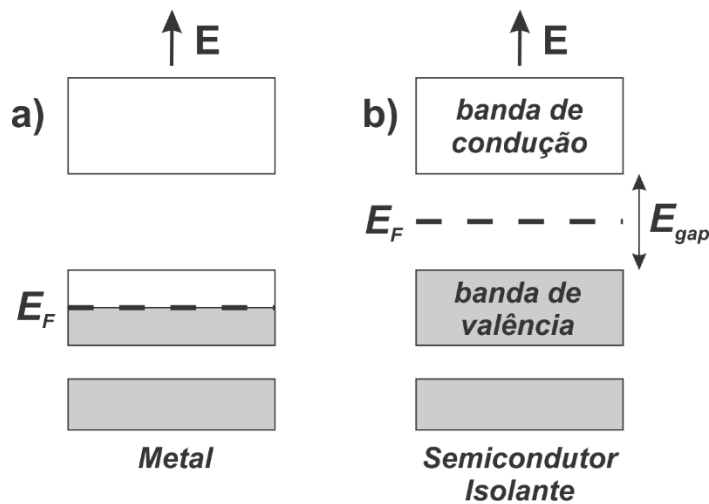


Fonte: O Autor.

A interpretação desse diagrama se faz mediante a compreensão das variações das bandas em respeito aos pontos de simetria. De forma geral, as bandas podem ser visualizadas como uma combinação de orbitais que variam sua fase em função das operações de translação dentro da Zona de Brillouin. Nesse caso, os pontos de simetria em que os orbitais se encontram em fase apresentam maior caráter ligante e menor energia, enquanto que os pontos de simetria caracterizados por um maior número de nós na função de onda apresentam maior caráter antiligante e, conseqüentemente, maior energia devido a aproximação dos orbitais com fases opostas.⁷⁰

Para um cristal multieletrônico o estado fundamental é proposto através do preenchimento dos níveis com menor energia, de modo que cada banda contenha no máximo dois elétrons. Dessa maneira os elétrons ocupam as bandas até o Nível de Fermi (E_F) que representa, a $T = 0$ K, o nível ocupado de maior energia. A diferença de energia entre os níveis ocupados e desocupados (BV e BC) fornece o *band-gap* óptico do material que juntamente a distribuição de E_F permite avaliar a característica elétrica e o tipo de condução de um material cristalino, apresentados na **Figura 2.7**.

Figura 4.8. Representação das Bandas em (a) condutores (metais) e (b) isolante e semicondutores. O sombreamento indica o preenchimento pelos elétrons.



Fonte: O Autor.

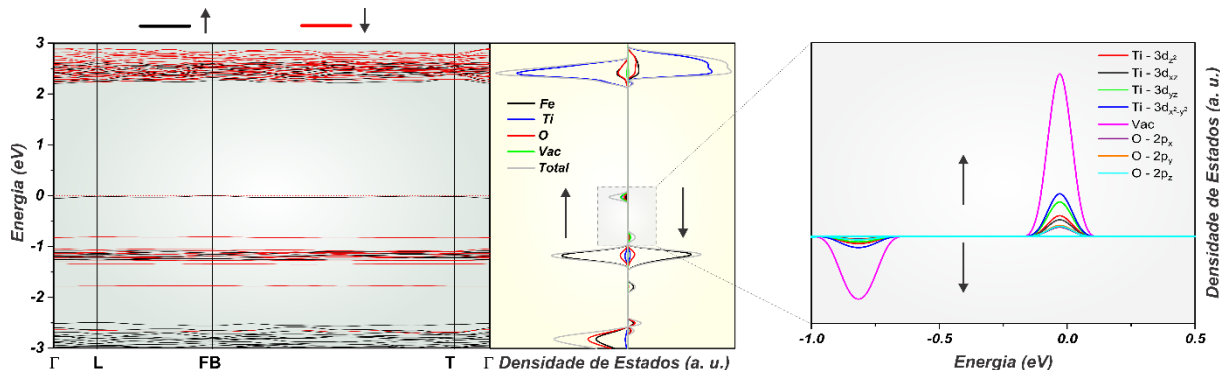
Para os condutores (**Fig. 2.7a**), como metais, a última banda está parcialmente preenchida possibilitando que os estados dos elétrons sejam alterados por ação de um campo elétrico muito baixo, resultando na condução elétrica. Em isolantes ou semicondutores a última banda está completamente preenchida não sendo possível que o *momentum* dos elétrons seja alterado pelo campo elétrico, pois todos os estados disponíveis estão ocupados (**Fig. 2.7b**), e o caráter condutor depende do valor de *band-gap*.

No caso dos materiais isolantes a separação entre as bandas requer um alto custo energético para permitir que os elétrons da banda de valência sejam promovidos para a banda de condução. Por outro lado, para um material semicondutor o valor de *band-gap* corresponde a uma energia acessível que permite a excitação dos elétrons. A condutividade para um semicondutor é dependente da temperatura, pois a 0 K os elétrons estão distribuídos apenas na BV não havendo portadores de carga livres para o processo. Ao passo que aumentamos a temperatura, os elétrons começam a ocupar os níveis de maior energia através da excitação que

os transfere da BV, ocasionando um buraco, para a BC propiciando a formação de um par elétron-buraco responsável pela condutividade elétrica e por importantes propriedades de sólidos.⁷¹

Adicionalmente, outra forma interessante de visualizarmos a concentração dos portadores de carga é através da informação da distribuição da energia dos estados eletrônicos denominados Densidade dos Estados (DOS). Essa projeção relaciona o número de estados quânticos permitidos que os elétrons e buracos possam ocupar por unidade de volume da estrutura cristalina. Essa informação é importante no que diz respeito à análise da contribuição atômica para a formação dos estados moleculares dentro de um intervalo de energia. A principal característica do diagrama de DOS é a conversão da estrutura eletrônica do espaço recíproco (coordenadas em k) para o espaço direto, como apresentado na **Figura 2.8**. Essa projeção pode ser realizada considerando a contribuição dos átomos para a formação das bandas, bem como a contribuição dos orbitais atômicos para a formação desses orbitais moleculares.

Figura 4.9. Representação da distribuição de Densidade de Estados (DOS) considerando a transformação do espaço recíproco (Estrutura de Bandas – painel esquerdo) para o espaço real (painel central e direito). As projeções são baseadas nas contribuições atômicas (painel central) e de seus orbitais (painel direito) para a formação das bandas.



Fonte: O Autor.

2.3.4. Modelos Finitos, Periódicos e Superfícies

No contexto teórico-computacional a definição dos modelos empregados para o entendimento das propriedades dos materiais é de fundamental importância para que as conclusões apontadas a partir dessa representação sejam significativas.

A modelagem molecular estabeleceu a construção de modelos finitos a partir da representação de uma unidade mínima que é capaz de reproduzir grande parte das propriedades do sistema de interesse. Entretanto, esse modelo requer a minimização dos efeitos de superfície

e borda quando aplicados a Química dos Materiais, de forma que a convergência dos resultados depende do tamanho do modelo utilizado.

Dessa forma, para o estudo de sistemas cristalinos é conveniente à utilização de sistemas ditos periódicos para representá-los de forma a compreender a ordem estrutural a longo alcance. Esses modelos surgem da existência de periodicidade na estrutura cristalina que possibilita a sua exploração através de elementos de simetria que definem a sua ordem a longo alcance. A vantagem desse modelo de representação envolve a aplicação de todo e qualquer método químico-quântico, baseado na função de onda ou na teoria do funcional de densidade, para o estudo das propriedades dos estados fundamentais e excitados de um sistema de interesse.

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

O programa CRYSTAL é um dos principais programas utilizados para o estudo de sólidos cristalinos, apresentando 9 versões, sendo a atual denominada CRYSTAL17. Este programa possibilita o estudo da estrutura eletrônica de sólidos em nível Hartree-Fock e DFT, possibilitando o uso de diferentes funcionais e conjuntos de base para melhor representar o material de interesse. Dentre as suas principais características estão as simulações referentes às propriedades estruturais, eletrônicas, dielétricas, vibracionais, magnéticas e elásticas, tornando-o um programa muito versátil na representação de sistemas periódicos.^{69;72-73}

No software CRYSTAL, utilizado nesse trabalho, as funções locais utilizadas para representar os orbitais atômicos (AOs) são usadas na construção das funções de Bloch correspondente ao ponto k da IBZ em cada ciclo do cálculo auto-consistente. Dessa forma, são construídos os orbitais atômicos cristalinos (ACO – *Atomic Crystal Orbitals*) que representam um conjunto de orbitais adaptados pela simetria oriunda dos operadores translacionais da rede cristalina. Estendendo essa projeção para todos os operadores de simetria do grupo espacial característico são criados subconjuntos de funções que são denominadas orbitais moleculares cristalinos adaptados por simetria (SACOs – *Symmetry-Adapted Crystalline Orbitals*). Esses orbitais assumem um papel importantíssimo na redução do custo computacional pela subdivisão dos blocos diagonais da matriz do Hamiltoniano, facilitando a sua resolução.⁷⁴

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

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

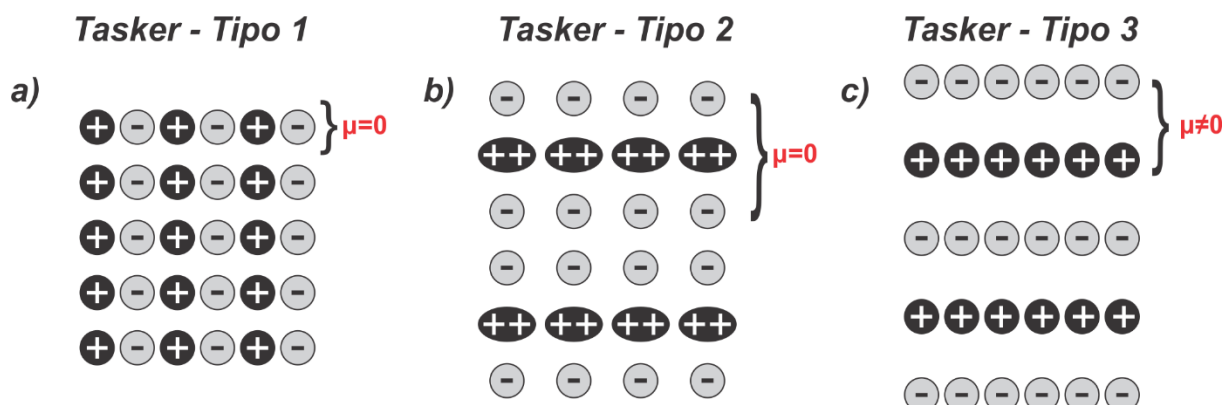
Outro aspecto importante na modelagem de materiais cristalinos corresponde ao estudo de Superfícies, uma vez que essa região representa uma ruptura da simetria translacional resultando em um novo arranjo estrutural capaz de controlar propriedades químicas e físicas dos materiais e, conseqüentemente, suas aplicações, como por exemplo em catálise, sensores de gás, filmes finos óxidos, entre outros.⁷⁵

No contexto computacional, o procedimento necessário para obter um modelo de superfície consiste em uma secção perpendicular do *bulk* em relação aos vetores da direção desejada, formando uma estrutura periódica em duas dimensões, mas com espessura finita (eixo z), de forma que as superfícies são definidas por dois vetores de rede ortogonais à direção $[hkl]$, sendo h , k e l os índices de Miller. Assim, o modelo de superfícies pode ser visualizado mediante uma distribuição de camadas atômicas (*slab*) orientadas *a priori* que apresentam simetria translacional em duas dimensões.

A construção de modelos de superfícies requer a definição de dois parâmetros associados a natureza química das superfícies e sua estabilidade: espessura e simetria vertical. Em relação a espessura, o modelo utilizado deve ser espesso o bastante para que as interações entre as camadas inicial e terminal sejam desprezíveis. Outro aspecto fundamental consiste na avaliação da simetria vertical relacionada com a definição das camadas atômicas inicial e terminal. Nesse caso, as características de simetria podem ou não resultar em momento de dipolo não nulo perpendicular à superfície que afeta sua estabilidade e resultam em diferentes mecanismos como, por exemplo, reconstrução (rearranjo estrutural local referente a coordenação dos metais).⁷⁶

Para analisar a simetria vertical do modelo de superfície e seus efeitos sobre as propriedades dos materiais, utilizamos a classificação proposta por Tasker⁷⁷ que utilizou um modelo iônico onde o cristal pode ser entendido como um aglomerado de camadas compostas por cátions e ânions, resultando em superfícies com diferentes distribuições de carga ao longo de planos paralelos as terminações, como apresentado na **Figura 2.9**.

Figura 4.10. Distribuição de cargas nos planos atômicos que compõem as superfícies classificadas segundo Tasker.⁷⁷



Fonte: O Autor.

Primeiramente, uma superfície caracterizada como Tipo-1 na classificação de Tasker pode ser esquematizada como planos atômicos com carga total zero, uma vez que consiste de ânions e cátions expostos em relação estequiométrica (**Fig. 2.9a**). Por sua vez, uma superfície Tipo-2 é caracterizada por planos formalmente carregados distribuídos de forma que o momento de dipolo (μ_z) obtido a partir da somatória entre as cargas na unidade de repetição seja nulo (**Fig. 2.9b**). A carga desses planos é relacionada com a distribuição não-estequiométrica de cátions ou ânions ao longo dos planos, tornando-se estequiométrica para a unidade de repetição (carga zero). As superfícies do Tipo-3 (**Fig. 2.9c**), assim como as do Tipo-2, apresentam uma distribuição de planos formalmente carregados distribuídos de forma que a unidade de repetição apresenta um momento de dipolo não-nulo.

Dessa forma, segundo a classificação proposta por Tasker às superfícies do Tipo-1 e 2 são potencialmente estáveis, pois não apresentam momento de dipolo perpendicular ao *slab*. Contrariamente, as superfícies do Tipo-3 apresentam uma energia superficial eletrostática divergente resultante do dipolo macroscópico, o que pode ser amenizado mediante mecanismos de compensação de carga como adsorção, reconstrução e outros.^{76;78}

2.3.5. Morfologia e Construção de Wulff

A funcionalidade dos materiais está estritamente relacionada com a sua estrutura em termos da forma e tamanho que as nanopartículas assumem nas diferentes condições de síntese. Desta forma, o controle da morfologia do cristal é um dos desafios atuais no campo da

nanotecnologia e da ciência dos materiais, pois pequenas mudanças no ambiente de crescimento podem afetar a morfologia dos materiais, influenciando diretamente em suas aplicações.⁷⁹⁻⁸¹

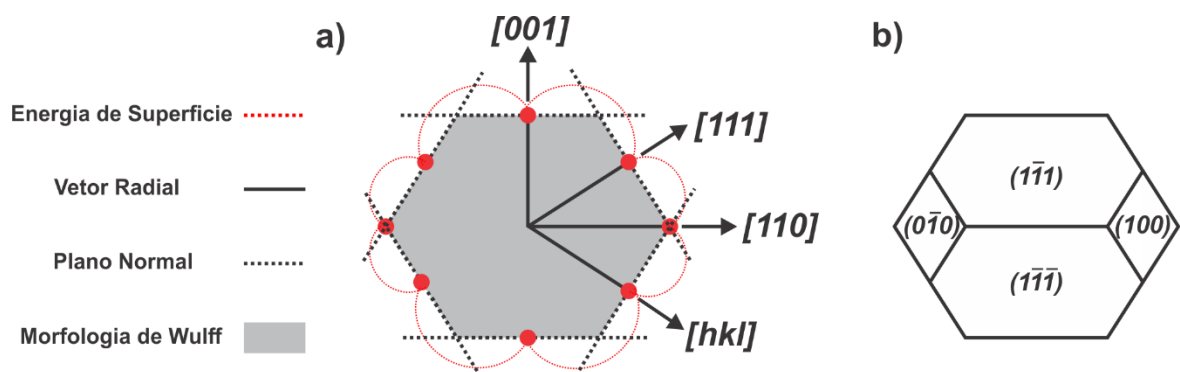
Sob o ponto de vista teórico, os principais avanços no estudo da morfologia dos nanomateriais estão associados ao Teorema de Wulff. No início do século XX, Georg Wulff desenvolveu um modelo sistemático para caracterizar as formas e hábitos cristalinos encontrados em minerais, revolucionando os campos da cristalografia e geologia.⁸² Entretanto, no final do século XX esse método foi redescoberto no campo da Ciência dos Materiais de forma a caracterizar a morfologia das nanopartículas.⁸³ Atualmente, simulações computacionais baseadas no cálculo da Energia de Superfície são empregadas juntamente com a construção proposta por Wulff para explicar e prever comportamentos experimentais.^{75;79;84}

O formalismo desenvolvido por Wulff baseou-se no conceito de minimização da Energia proposto por Gibbs em 1874. Nesse caso, define-se que um nanocristal assume uma determinada morfologia de equilíbrio, quando sua Energia Livre de Gibbs (G) é mínima. Ademais, G , para um nanocristal, pode ser compreendida como a soma entre as energias do *bulk* (G_{bulk}) e suas superfícies (γ). Portanto, para um volume fixo, G encontra um mínimo global quando a Energia de Superfície (γ) é minimizada.⁸⁵

Em um sólido, a Energia de Superfície depende da orientação dos planos cristalográficos devido à anisotropia intrínseca associada aos diferentes arranjos atômicos dos planos. Dessa forma, Georg Wulff propôs que a morfologia de um cristal pode ser representada por um grupo de planos com diferentes índices de Miller $[hkl]$, sendo as suas respectivas Energias ($\gamma_{[hkl]}$) proporcionais à distância do referido plano ($d_{[hkl]}$) em relação à origem, como representado na

Figura 2.10:

Figura 4.11. (a) Distribuição de diferentes planos cristalográficos e seus respectivos valores de Energia de Superfície que originam o (b) poliedro de Morfologia segundo o Teorema de Wulff.



Fonte: O Autor.

Dessa forma, a construção de Wulff combina um arranjo específico entre Energia de Superfícies e orientação do plano, onde o tamanho do vetor ($d_{[hkl]}$) que conecta a origem ao centro da superfície é proporcional a γ (**Fig. 2.10a**). A combinação de todos os vetores representados no plano bidimensional permite a obtenção de um poliedro contendo os diferentes planos cristalográficos (**Fig. 2.10b**).

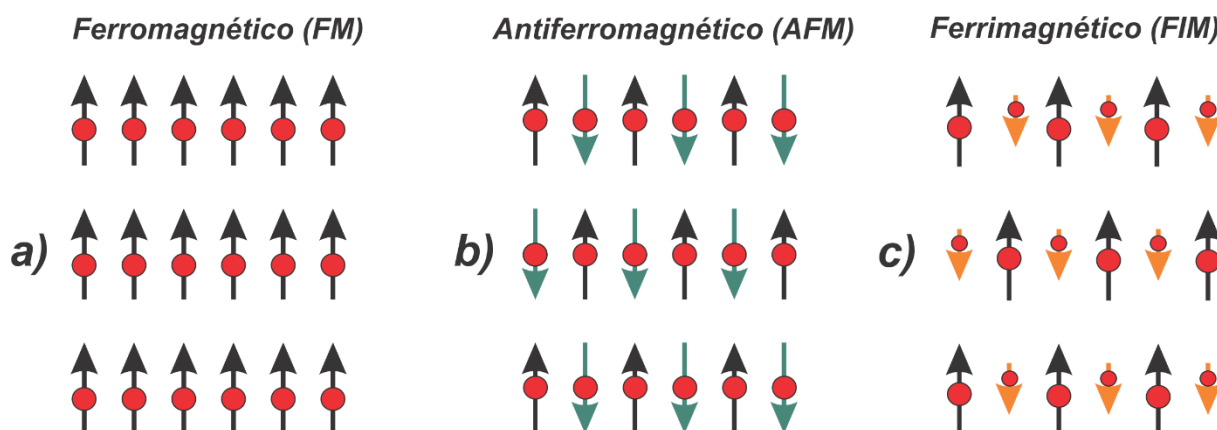
2.4.PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS SÓLIDOS

Nas últimas décadas, o magnetismo assumiu uma importância notável devido ao desenvolvimento de novas tecnologias. Essas tecnologias baseiam-se na capacidade de controlar não apenas a carga dos elétrons, mas também a natureza magnética associada ao número quântico fundamental que parametriza o momento angular intrínseco de uma dada partícula: o *spin*.¹³ Contudo, o magnetismo é um dos mais antigos e fundamentais problemas científicos não completamente esclarecidos até os dias atuais.

Classicamente, o magnetismo foi caracterizado através de pequenos magnetos, presentes em algumas substâncias, que se alinham em determinadas direções em função da vizinhança química. Outra teoria é baseada em domínios, onde um domínio magnético representa uma região com uma magnetização uniforme, separado dos demais domínios por fronteiras bem definidas, sendo que o ordenamento magnético total depende da temperatura. Essa teoria permitiu a observação da Temperatura de Curie (T_c) acima da qual os domínios ferromagnéticos se tornam paramagnéticos.⁸⁶⁻⁸⁷

A teoria moderna do magnetismo está baseada na entidade quântica do *spin* (momento angular do elétron), diretamente relacionada com os elétrons desemparelhados comumente presentes nos orbitais de valência dos Metais de Transição. Desta forma, a origem microscópica do magnetismo é a forte interação elétron-elétron que surge da ligação química. Apesar do caráter itinerante associado aos momentos magnéticos em materiais, o magnetismo coletivo na perspectiva do ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo são as chaves fundamentais para o entendimento do ordenamento magnético dos materiais.⁸⁷ Uma visão esquemática sobre os tipos de ordenamento magnético é apresentada na **Figura 2.11**.

Figura 4.12. Representação esquemática dos diferentes ordenamentos magnéticos coletivos presentes nos materiais. (a) Ferromagnético, (b) Antiferromagnético e (c) Ferrimagnético.



Fonte: O Autor.

Um material ferromagnético (FM) é caracterizado por uma magnetização espontânea mesmo na ausência de um campo magnético. Em $T = 0$ K todos os momentos magnéticos são ordenados paralelamente devido à interação de troca entre eles. Os elementos Mn, Fe, Ni e Co são metais de transição magnéticos com ordenação ferromagnética, sendo que Mn e Fe também podem apresentar ordenamento antiferromagnético dependendo da estrutura cristalina. Adicionalmente, a energia térmica eventualmente supera a troca eletrônica em materiais ferromagnéticos (T_c), produzindo um efeito aleatório onde a magnetização é anulada devido à desordem associada aos momentos magnéticos (paramagnetismo).¹³

Por outro lado, os materiais antiferromagnéticos (AFM) mostram um arranjo antiparalelo entre os momentos magnéticos vizinhos. Neste caso, o ordenamento pode ser atribuído à existência de interação de troca negativa entre os vizinhos mais próximos, sendo intuitivamente visualizada mediante duas sub-redes ferromagnéticas que exibem um ordenamento antiferromagnético entre elas. Esta classe de compostos são os materiais magnéticos mais comuns na natureza, apresentando excelentes perspectivas quanto às aplicações tecnológicas.⁸⁸

O ferrimagnetismo (FIM) representa uma posição intermediária entre os ordenamentos FM e AFM. Neste caso, a representação mais simples corresponde a sobreposição de duas sub-redes magnéticas com orientação antiparalela que diferem entre si pela magnitude da magnetização, resultando em um momento magnético total não nulo. Esse aspecto pode ser exemplificado utilizando a estrutura da magnetita (Fe_3O_4), um material ferrimagnético caracterizado por uma sub-rede centrada em *clusters* tetraédricos de Fe orientada de forma

antiparalela a sub-rede centrada nos *clusters* octaédricos de Fe, originando uma resultante magnética.⁸⁷

Teoricamente, necessitamos introduzir o conceito de interações magnéticas, que são responsáveis pelos ordenamentos magnéticos coletivos apresentados anteriormente. Em Química do Estado Sólido as interações magnéticas são geralmente descritas pelo Hamiltoniano de Heisenberg; no entanto, em simulações computacionais, a abordagem comumente empregada refere-se ao formalismo proposto por Ising (Equações 17 e 18), sendo este caracterizado como um caso particular do Hamiltoniano de Heisenberg onde se assume que a interação *spin-spin* ocorre através de apenas uma componente espacial (S_z), caracterizando o modelo como colinear. A principal vantagem dessa formulação consiste em avaliar as constantes de acoplamento (J) mediante a diferença de energia entre os estados magnéticos AFM/FIM e FM. Assim, o modelo de Ising é descrito pelas equações:⁸⁹

$$\hat{H}_{Ising} = -N \cdot Z \cdot S_1 \cdot S_2 \cdot J \quad (17)$$

$$E_{T_{AFM}} - E_{T_{FM}} = -N \cdot Z \cdot S_1 \cdot S_2 \cdot J \quad (18)$$

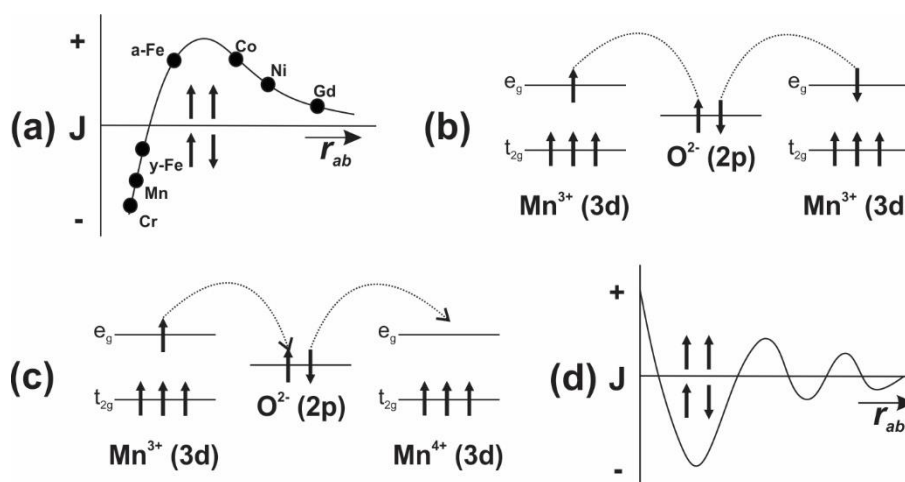
Para qual: N se refere ao número de cátions magnéticos na célula unitária, Z é o número de vizinhos magnéticos e S representa o momento magnético local para cada átomo na célula unitária.

De um ponto de vista geral, os dois principais acoplamentos encontrados em materiais são o direto e indireto. No primeiro caso, os elétrons dos átomos magnéticos vizinhos interagem diretamente por meio de uma sobreposição entre as funções de onda atômicas. O acoplamento direto é caracterizado por variar em função da distância entre as espécies. A curta distância os elétrons tendem a passar maior parte do tempo entre os átomos, originando um acoplamento antiparalelo devido ao Princípio de Exclusão de Pauli. Entretanto, a longas distâncias o recobrimento entre os orbitais é reduzido, induzindo a uma minimização da energia potencial para essa interação, como apresentada na **Figura 2.12a**.^{13;87}

Por outro lado, se a sobreposição das funções de onda envolvidas for pequena, a troca direta não representa o mecanismo dominante para as propriedades magnéticas, uma vez que um átomo adicional atua como uma ponte entre os centros magnéticos, resultando em um acoplamento indireto, **Figura 2.12b**. A força do acoplamento é dependente da quantidade de energia transferida entre os níveis e da repulsão Coloumbiana entre essas partículas. Outra característica importante deste modelo é que os números de oxidação para os cátions

magnéticos devem ser iguais ou ter uma diferença igual a dois, de modo que não haja movimento entre os níveis.^{13;87} Em um caso particular, os materiais que apresentam metais com números de oxidação diferentes permitem que os elétrons desemparelhados do sítio A podem se deslocar ao sítio B, uma vez que há possibilidade de encontrar níveis desocupados com mesma orientação de spin, originando o acoplamento indireto duplo, **Figura 2.12c**.^{13;87}

Figura 4.13. Representações dos Modelos de Acoplamento Magnético. (a) Curva Bethe-Slater para o acoplamento direto. (b) Acoplamento indireto entre íons Mn^{3+} mediados por átomos de Oxigênio no MnO . (c) Acoplamento Indireto duplo para o MnO com íons Manganês em diferentes valências mediados por átomos de Oxigênio. (d) Acoplamento RKKY e a variação em função da distância entre os vizinhos.



Fonte: O Autor.

Alguns materiais também apresentam um tipo específico de acoplamento caracterizado com uma interação a longo alcance. Esse acoplamento foi descoberto por Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida, originando o nome RKKY. Esse tipo de acoplamento é muito comum em metais onde o recobrimento entre os orbitais é mínimo ou nulo, fazendo com que um íon spin polarizado induza um campo sobre os elétrons de condução da vizinhança, possibilitando uma influência magnética sobre um segundo íon polarizado (vizinho). Semelhante ao acoplamento direto, a orientação dos vizinhos é dependente da distância entre esses íons como demonstrado na **Figura 2.12d**. Outra característica importante dessa classe de acoplamentos magnéticos encontra-se sobre a existência de efeitos como Magnetoresistência Gigante e Tunelamento de Spin que podem ser explicados mediante o uso dos Hamiltonianos RKKY.^{13;87;90-92}

A combinação entre os diferentes tipos de acoplamento origina o ordenamento magnético do estado fundamental, sendo que a natureza do sinal dessas constantes pode ser generalizada considerando fatores eletrônicos e estruturais associados a efeitos

magnetocristalinos. Essa generalização foi denominada como as regras de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA), pois esses pesquisadores contribuíram independentemente para estabelecer os principais fatores que controlam o acoplamento entre os *spins*.⁹³⁻⁹⁵

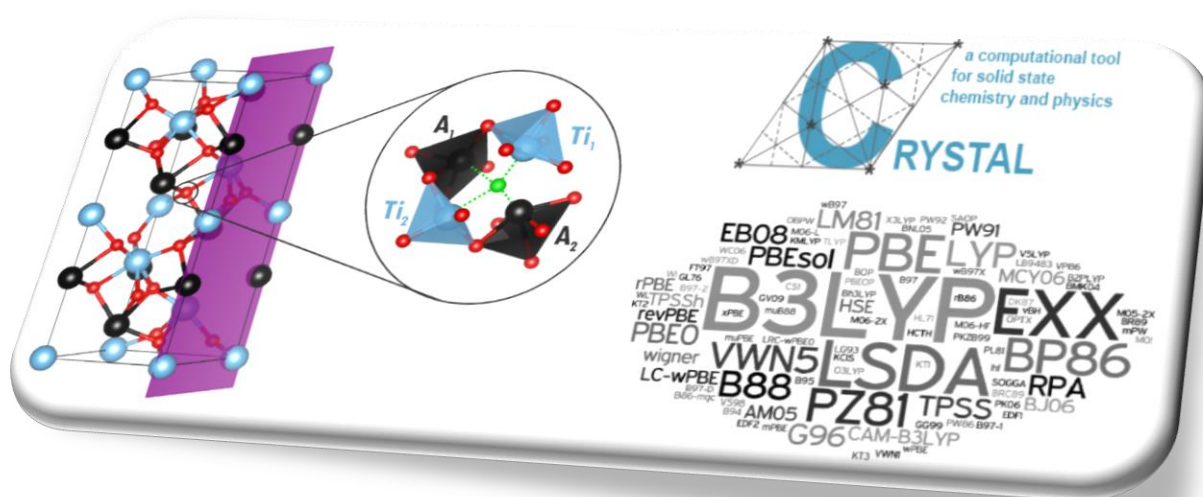
De forma geral, as proposições descrevem as interações *spin-spin* interatômicas considerando a existência de uma transferência eletrônica virtual entre eles, tanto quanto as interações entre um ânion compartilhado entre dois átomos. Como consequência, os átomos com orbitais ortogonais não apresentam sobreposição efetiva de suas funções de onda, reduzindo a repulsão entre os elétrons seguindo a regra do Hund. Portanto, o acoplamento entre os *spins* é positivo, originando um ordenamento FM. Caso contrário, a sobreposição efetiva de orbitais resulta em uma elevada repulsão eletrônica que induz um acoplamento AFM (negativo).

Além disso, a regra da GKA prevê algumas interações que dependem da ocupação relativa dos orbitais que interagem entre si. No primeiro caso, ocorre uma interação antiferromagnética quando a transferência virtual de elétrons é realizada entre orbitais semi-preenchidos. Em oposição, essas interações se tornam ferromagnéticas uma vez que a transferência virtual de elétrons é de um orbital semi-preenchido para um orbital vazio/preenchido.

As regras do GKA são importantes por causa da introdução do caráter de ligação na avaliação das interações magnéticas. É importante ressaltar que o *spin* local é invariante em relação ao caráter de ligação; no entanto, a componente covalente pode estender a função de onda de um cátion sobre o outro uma vez que a interação entre os orbitais é aumentada, permitindo que os acoplamentos variem conforme o caráter de ligação apresentado pelos materiais.⁹⁶

Capítulo 3:

Metodologia Computacional



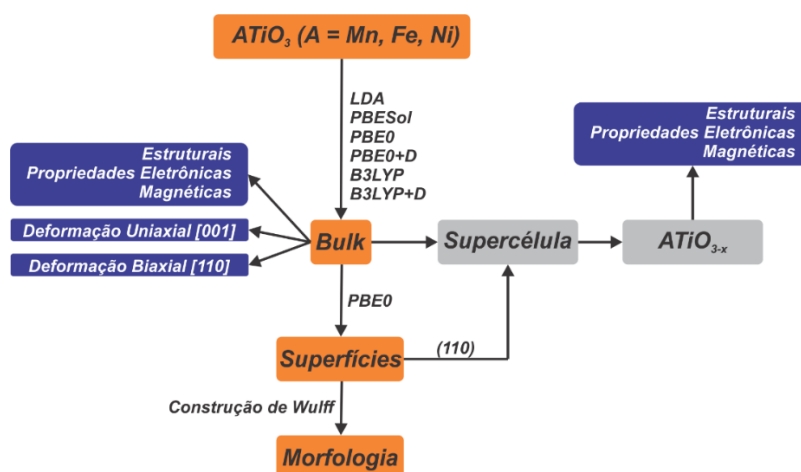
Neste capítulo são descritos os modelos e ferramentas computacionais utilizados na descrição das propriedades dos materiais $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$). Consistentemente, os modelos utilizados para descrever o bulk, superfície, deformação uni- e biaxial, defeitos estruturais e morfologia são apresentados, assim como os recursos computacionais.

A investigação teórica das propriedades físicas e químicas dos materiais cristalinos requer a descrição de modelos robustos que delimitem as condições de contorno e definam os domínios estruturais associados aos fenômenos investigados. Em estado sólido, o bloco de construção corresponde à célula unitária que, sob o ponto de vista teórico-computacional, é capaz de reproduzir as propriedades do *bulk* (3D) mediante operações de simetria translacional. Entretanto, alguns fenômenos ocorrem em regiões não periódicas, como o caso de superfícies e de defeitos pontuais, requerendo a transformação do modelo tridimensional para reproduzir tais comportamentos com um nível aceitável de precisão e confiabilidade. Dentre as ferramentas disponíveis para essa transformação estão a criação de supercélulas (expansão dos vetores de rede da célula unitária) e superfícies (2D) através do modelo de *slab*.

Por outra parte, o nível de teoria utilizado nas simulações computacionais é de fundamental importância para a reprodutibilidade dos resultados em relação às medidas experimentais. Dessa forma, no caso de cálculos DFT, a escolha sistemática dos funcionais de troca e correlação, conjuntos de base e parâmetros de convergência desempenha um papel fundamental na confiabilidade associada ao modelo empregado.

Portanto, a sistemática desse trabalho foi baseada primeiramente na seleção do nível de teoria empregado, permitindo assim obter as melhores condições para descrever as propriedades do *bulk*. A partir desse modelo foram investigados: (i) deformação estrutural mediante tensão mecânica uni- e biaxial; (ii) superfície e morfologia e (iii) defeitos pontuais na forma de vacâncias de oxigênio. Esquematicamente, o delineamento do trabalho pode ser ilustrado na **Figura 3.1**.

Figura 4.14. Representação esquemática das etapas realizadas nesse trabalho.



Fonte: O Autor.

2.5.MODELOS E PARÂMETROS COMPUTACIONAIS

2.5.1. Estrutura *bulk* para os materiais ATiO₃ (A = Mn, Fe, Ni)

A estrutura cristalina do tipo LiNbO₃ para os materiais ATiO₃ é bastante similar a estrutura ilmenita, diferenciando apenas na distribuição dos cátions A e Ti ao longo das camadas localizadas no eixo [001]. Essa fase é caracterizada por um grupo espacial R3c (nº 161) definido pelos vetores de rede $a = b$ e c , contendo 2 unidades de ATiO₃ por célula primitiva. Nesse arranjo, os íons são localizados conforme as coordenadas atômicas: A (0; 0; u), Ti (0; 0; 0) e O (x , y , z). Os modelos computacionais propostos para a investigação das propriedades desses materiais foram baseados nos parâmetros a , b , c , u , x , y , e z obtidos a partir de dados experimentais.^{10;97-98}

Esses modelos requerem, além da determinação do nível de teoria e estrutura molecular, a definição do conjunto de funções de base que representam os átomos na estrutura cristalina. Neste trabalho foram utilizadas funções de base gaussianas do tipo *all-electron*, sendo que os átomos de Mn, Fe e Ni foram descritos por conjuntos de base 86-411d41G,⁹⁹⁻¹⁰⁰ enquanto os átomos de Ti e O por conjuntos 86-411(d31)G e 8-411G, respectivamente.¹⁰¹⁻¹⁰² Esses conjuntos de base foram selecionados devido a estudos previamente publicados na literatura que apresentam boa correlação com resultados experimentais para descrição de propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de diferentes óxidos.¹⁰³⁻¹⁰⁶

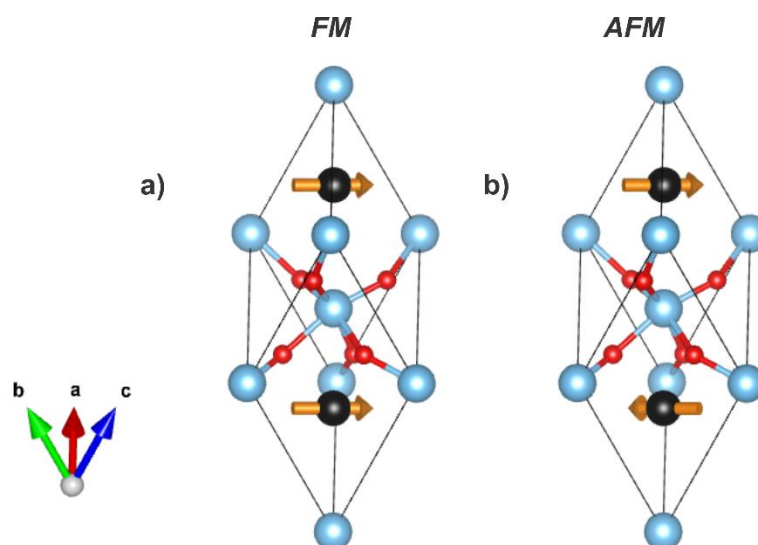
Em relação ao nível de teoria empregado, diferentes funcionais de troca e correlação foram combinados a DFT, com objetivo de investigar sistematicamente o efeito desses funcionais na avaliação das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos materiais ATiO₃ (A = Mn, Fe, Ni). Os funcionais investigados foram: LDA,¹⁰⁷⁻¹⁰⁸ PBESol,⁵⁵ PBE0,⁶⁵ B3LYP,⁶³ PBE0+D e B3LYP+D.⁶⁷⁻⁶⁸

Os modelos construídos a partir dos resultados experimentais foram otimizados em relação à Energia Total considerando uma relaxação total dos parâmetros de rede e posições atômicas, utilizando o software CRYSTAL09.⁷³ O critério de convergência escolhido para a otimização do sistema foi de 10⁻⁸ Hartree, sendo que o espaço recíproco foi integrado considerando uma malha 8 x 8 x 8 (SHRINK) correspondendo a 65 pontos k independentes na Zona de Brillouin de acordo com o método Pack-Monkhorst.¹⁰⁹ O nível de precisão para as séries de Coulomb e de Troca (TOLINTEG) foi controlado por 5 parâmetros (10^{-ITOL}) com valores iguais a 10⁻⁸, 10⁻⁸, 10⁻⁸, 10⁻⁸ e 10⁻¹⁶, como recomendado para materiais magnéticos.

Esses valores indicam que uma vez que o recobrimento entre dois orbitais atômicos é menor que $10^{-\text{ITOL}}$, a integral correspondente é ignorada ou calculada com menor precisão.

Para representação dos modelos magnéticos utilizou-se a função SPINLOCK que define o número de elétrons desemparelhados pela diferença entre o número de elétrons α e β informados *a priori*, bem como a função ATOMSPIN que define a orientação (*up* ou *down*) do momento magnético local. Nesse estudo, modelos colineares foram utilizados para reproduzir o estado fundamental dos diferentes materiais, considerando duas configurações magnéticas: (i) Ferromagnética (FM), onde todos os spins dos átomos A ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) são alinhados paralelamente; (ii) Antiferromagnético tipo G (AFM), onde os spins dos átomos A vizinhos são ordenados antiparalelamente, como apresentado na **Figura 3.2**. O critério de estabilidade em relação ao comportamento magnético é baseado na diferença de energia entre os modelos FM (**Fig. 3.2a**) e AFM (**Fig. 3.2b**).

Figura 4.15. Modelos da orientação de spins FM (a) e AFM (b) para os modelos ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$). As esferas em preto, azul e vermelho representam os átomos de A (Mn, Fe, Ni), Ti e oxigênio, respectivamente.

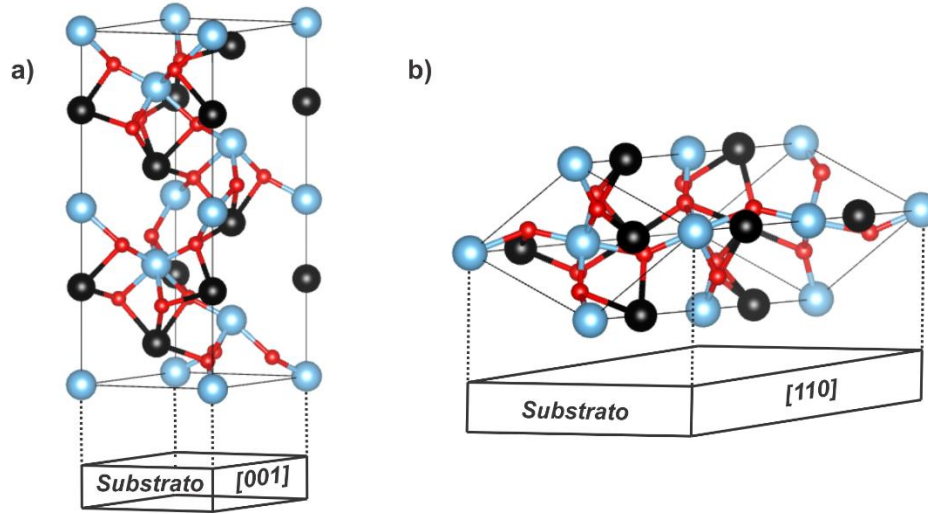


Fonte: O Autor.

2.5.2. Deformação estrutural uni- [001] e biaxial [110]

A partir da otimização da célula unitária e definição do nível de teoria empregado na investigação das propriedades do *bulk*, modelos de deformação estrutural foram estudados considerando os efeitos de tensão uniaxial [001] e biaxial [110] com objetivo de mimetizar os efeitos de crescimento sob um substrato orientado, como representado na **Figura 3.3**.

Figura 4.16. Representação da célula unitária convencional para os materiais $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$) orientada nas direções $[001]$ (a) e $[110]$ (b), respectivamente. As esferas em preto, azul e vermelho representam os átomos de A (Mn, Fe, Ni), Ti e oxigênio, respectivamente.



Fonte: O Autor.

O crescimento de filmes de $ATiO_3$ sob um substrato orientado pode ser simulado mediante otimizações restritas, considerando deformações pontuais nos vetores de rede paralelos a orientação do substrato $[hkl]$ de forma que a tensão mecânica seja redistribuída perpendicularmente. Por exemplo, para um substrato orientado sob o eixo $[001]$ (**Fig. 3.3a**) a deformação uniaxial na célula unitária $ATiO_3$ pode ser descrita a partir de diferentes valores fixos para o parâmetro de rede c , enquanto os parâmetros a , b e as posições atômicas são relaxadas em função da Energia Total. Da mesma forma, a deformação biaxial $[110]$ (**Fig. 3.3b**) é realizada a partir de diferentes valores fixos para os parâmetros a e b , enquanto as posições atômicas e o parâmetro de rede c são relaxados para reduzir a tensão total.¹¹⁰ Em todos os casos foram considerados regiões de expansão e contração dos parâmetros de rede com limite de 5% em relação aos parâmetros de rede previamente otimizados ($a_0=b_0$ e c_0), segundo as expressões:

$$\%_{[001]} = \frac{(c_0 - c)}{c} \times 100 \quad (19)$$

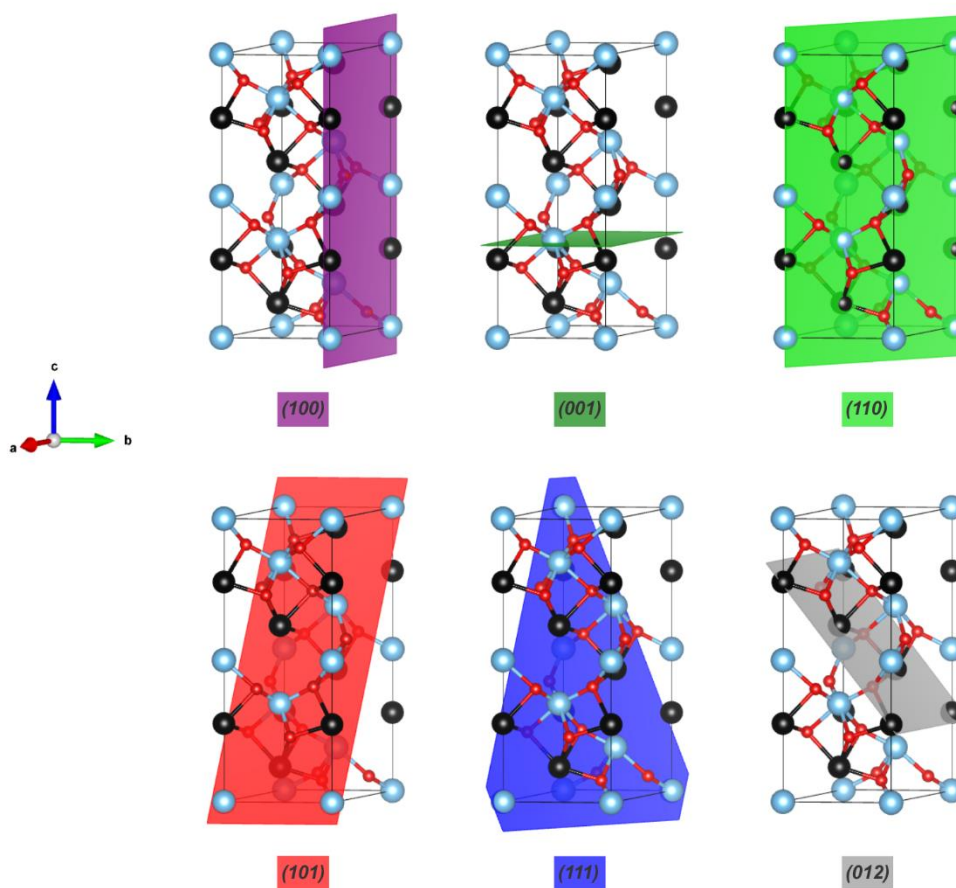
$$\%_{[110]} = \frac{(a_0 - a)}{a} \times 100 \quad (20)$$

Em relação ao comportamento magnético, os modelos FM e AFM (**Fig. 3.2**) foram utilizados para definir o ordenamento magnético do estado fundamental, enquanto os critérios de convergência utilizados nas simulações computacionais seguiram os valores utilizados para o *bulk* (Seção 3.1.1).

2.5.3. Superfície e Morfologia dos Materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$)

O estudo dos efeitos que ocorrem nas regiões de superfície e interface requerem a construção de modelos de *slab*, como previamente descrito na seção 2.3.4. Em geral, as superfícies termodinamicamente mais estáveis são aquelas que apresentam baixos índices de Miller (hkl). No caso dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$), foram considerados seis planos cristalográficos com baixos índices (hkl): (100), (001), (110), (101), (111) e (012), como representado na **Figura 3.4**.

Figura 4.17. Planos cristalográficos com baixos índices de Miller mostrados na célula unitária convencional dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$): (100), (001), (110), (101), (111) e (012). As esferas em preto, azul e vermelho representam os átomos de A (Mn, Fe, Ni), Ti e oxigênio, respectivamente.

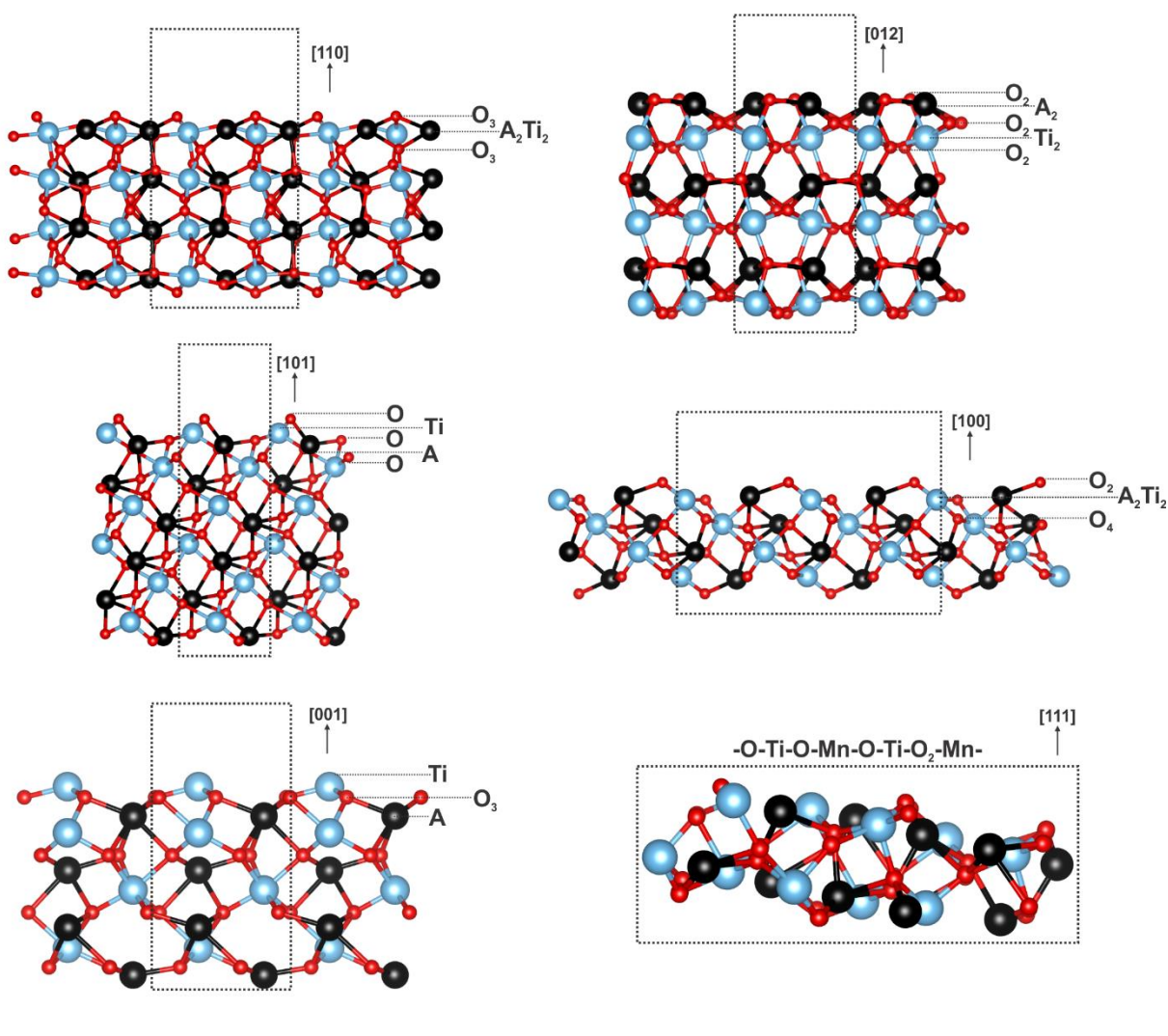


Fonte: O Autor.

Em relação à simetria vertical, a estrutura $R3c$ apresenta um ordenamento ferrítico ao longo da direção (111) de forma que os materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) podem apresentar superfícies polares e não-polares.⁷⁷ Nesse caso, os planos (100), (001), (101), (111) e (012) apresentam uma distribuição assimétrica dos cátions e ânions, originando um momento de

dipolo (μ) ao longo do eixo z, sendo caracterizados como superfícies polares tipo 3. Por outro lado, o plano (110) consiste de uma camada central composta por metais de transição, enquanto as camadas terminais correspondem a átomos de oxigênio, resultando em uma distribuição de planos carregados sem um momento de dipolo perpendicular à superfície. A **Figura 3.5** apresenta as superfícies não-relaxadas, formadas pela secção do *bulk* ao longo dos planos (100), (001), (110), (101), (111) e (012), apresentando a distribuição dos átomos ao longo do plano vertical.

Figura 4.18. Superfícies não-relaxadas dos materiais $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$): (100), (001), (110), (101), (111) e (012). As esferas em preto, azul e vermelho representam os átomos de A (Mn, Fe, Ni), Ti e oxigênio, respectivamente.



Fonte: O Autor.

A espessura dos modelos foi otimizada em relação à Energia de Corte e as unidades de repetição [números de camadas no *slab*] foram selecionados como: $Ti-O_3-Mn$ [18 camadas] para

(001), O₃-Mn₂-Ti₂-O₃ [40 camadas] para (110), O-Ti-O-Mn-O [30 camadas] para (101), O₂-Mn₂-O₂-Ti₂-O₂ [30 camadas] para (012), O₂-Mn₂-Ti₂-O₄ [40 camadas] para (100) e O-Ti-O-Mn-O-Ti-O₂-Mn-O [50 camadas] para (111).

O cálculo da Energia de Superfície para os diferentes planos foi realizado mediante um procedimento teórico para explorar as energias superficiais sem reconstruções superficiais ou adsorções químicas, comumente usadas para cancelar o dipolo macroscópico e estabilizar superfícies do Tipo-3 na classificação de Tasker. Esse método foi reportado por Dai *et al.* que investigaram sistematicamente as propriedades das superfícies (001) para o BiFeO₃.¹¹¹⁻¹¹³ Primeiramente, introduzimos o conceito da Energia de Corte não-relaxada (E_{cleav}^{unrlx}) como a energia requerida para seccionar o *bulk* ao longo do plano selecionado considerando a existência de duas terminações (fator ½) complementares denominadas Z^+ (parte superior do *slab*) e Z^- (parte inferior do *slab*).

$$E_{cleav}^{unrlx} = \frac{(E_{slab}^{unrlx} - nE_{bulk})}{2A} \quad (21)$$

Nessa expressão, E_{slab}^{unrlx} e E_{bulk} correspondem as energias totais para o *slab* não-relaxado e o *bulk*, enquanto n e A representam o número de unidades do *bulk* utilizadas na construção do *slab* e a área da superfície, respectivamente.

A etapa seguinte consiste na relaxação das terminações complementares (Z^+ e Z^-), considerando que apenas as camadas externas de fórmula ATiO₃ se relaxam enquanto as posições internas permanecem fixadas para reproduzir as características do *bulk*, considerando que a Energia de Relaxação das terminações complementares (Z^+ e Z^-) é calculada como a diferença entre as Energias Totais para o *slab* relaxado e não-relaxado:

$$E_{relax}(Z^+|Z^-) = \frac{(E_{slab}^{unrlx} - E_{slab}^{relax})}{2A} \quad (22)$$

Combinando as expressões 21 e 22, calcula-se a Energia de Corte relaxada das terminações complementares (Z^+ e Z^-), considerando a formula:

$$E_{cleav}^{relax}(Z^+|Z^-) = E_{cleav}^{unrlx} - E_{relax} \quad (23)$$

Dessa forma, a Energia de Superfície (E_{surf}) é assumida como a Energia de Corte relaxada (E_{cleav}^{relax}), permitindo que as relaxações superficiais ocorram em uma matriz ferroelétrica sem resultar em reduções drásticas da polarização espontânea total, ou seja, a minimização do momento de dipolo ao longo das superfícies facilita a otimização dos modelos sem alterar o caráter ferroelétrico do *bulk*.

Nessa etapa do trabalho, todas as simulações foram realizadas utilizando o software CRYSTAL14,¹¹⁴ sendo que as relaxações consideraram apenas a movimentação dos átomos frente a um vetor de rede fixo com valor otimizado para o *bulk*. O critério de convergência escolhido para a otimização do sistema foi de 10^{-8} Hartree, sendo que o espaço recíproco foi integrado considerando uma malha 4 x 4 (SHRINK) correspondendo a 4 pontos k independentes na Zona de Brillouin de acordo com o método Pack-Monkhorst.¹⁰⁹ O nível de precisão para as séries de Coulomb e de Troca (TOLINTEG) foi controlado por 5 parâmetros com valores iguais a 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-7} , 10^{-7} e 10^{-14} .

As energias superficiais (E_{surf}) permitem a racionalização da estabilidade termodinâmica das superfícies e podem gerar informações a respeito da morfologia do cristal e das direções de crescimento. Nesse contexto, utilizamos a construção de Wulff (Seção 2.3.5) para obter os poliedros de morfologia nas condições de equilíbrio termodinâmico, considerando que os valores de E_{surf} são diretamente proporcionais às distâncias dos planos (hkl) em relação ao centro do cristal. Além disso, a construção de Wulff pode ser utilizada para prever possíveis caminhos termodinâmicos para alcançar morfologias acessíveis considerando os efeitos de restrições geométricas (ligações faltantes, metais com baixo número de coordenação, etc.) que controlam a E_{surf} .⁸¹

2.5.4. Defeitos pontuais no *bulk* e superfície dos materiais ATiO₃ (A = Mn, Fe, Ni)

Com objetivo de investigar a criação de defeitos pontuais como vacâncias de oxigênio na estrutura dos materiais ATiO₃ (A = Mn, Fe, Ni), considerou-se o modelo de supercélulas tanto para o *bulk* quanto para superfície não-polar (110). O programa CRYSTAL permite a construção de células unitárias (3D) expandidas (supercélulas), mediante a combinação linear dos vetores de rede originais (b_1, b_2, b_3) que originam novos vetores de translação (b'_1, b'_2, b'_3), como mostra a equação:

$$\begin{pmatrix} b'_1 \\ b'_2 \\ b'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{pmatrix} X \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix} \quad (24)$$

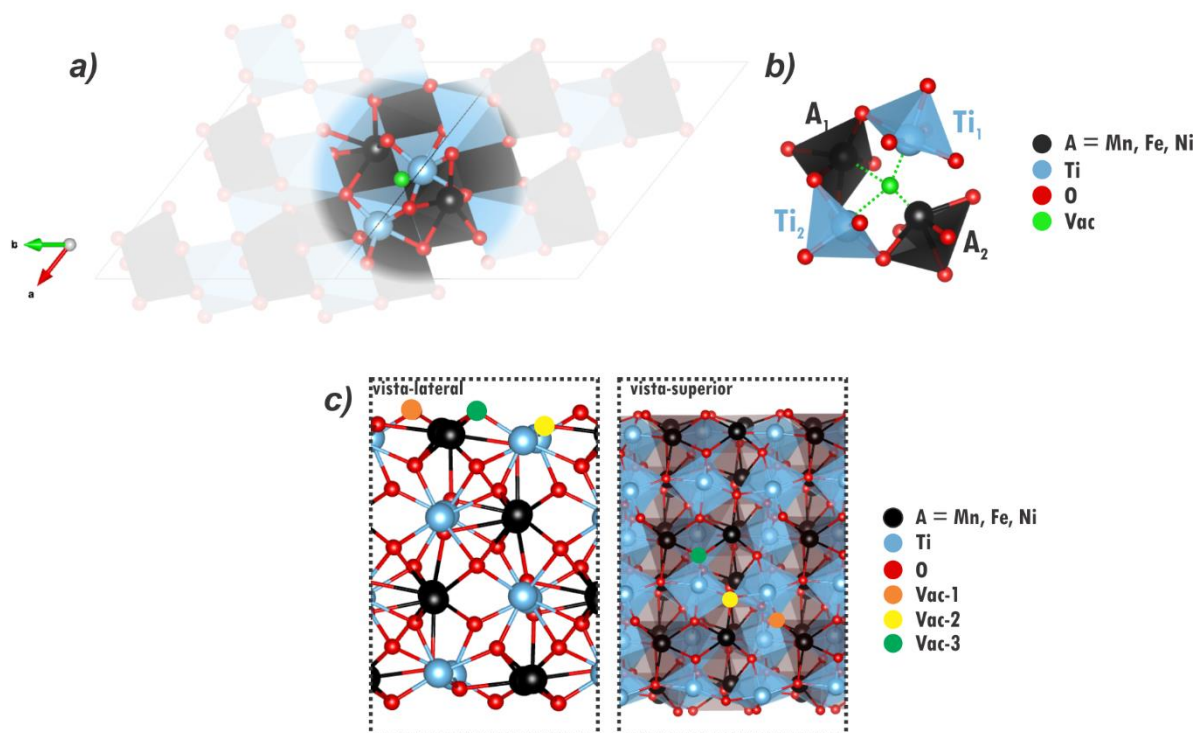
Analogamente, para a expansão de superfícies 2D, utilizamos a expressão:

$$\begin{pmatrix} b'_1 \\ b'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} \\ e_{21} & e_{22} \end{pmatrix} X \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} \quad (25)$$

Nesse estudo, uma supercélula 3D expandida nas direções 2 x 2 x 2 (80 átomos) foi utilizada para representar o *bulk*, enquanto que uma supercélula 2 x 1 contendo a mesma

quantidade de átomos (80) foi utilizada para representar a superfície não-polar (110). Em ambos os casos, a criação da vacância neutra de oxigênio (V_O^x) foi realizada a partir da remoção de um átomo de oxigênio das supercélulas estequiométricas, resultando em materiais reduzidos com uma concentração de defeitos de 2,1%, como representado esquematicamente na **Figura 3.6**. Para o *bulk*, apesar da existência de dois diferentes tipos de ligação M-O (M = Mn, Fe, Ni, Ti) nos octaedros $[MO_6]$, todos os átomos de oxigênio são equivalentes por simetria, de modo que há apenas uma possibilidade para geração de V_O^x (**Fig. 3.6a**). No entanto, para a superfície (110) três configurações (V_1 , V_2 e V_3) não-equivalentes são possíveis devido as diferentes coordenações dos cátions A e Ti ao longo do plano (**Fig. 3.6c**). A primeira configuração (V_1) corresponde a um oxigênio superficial de coordenação 2 sendo uma ligação A-O e outra Ti-O, enquanto as demais configurações (V_2 e V_3) correspondem a átomos de oxigênio superficiais de coordenação 3, sendo que V_2 corresponde a um átomo de oxigênio coordenado a 2 Ti e um A, ao passo que V_3 apresenta um oxigênio com duas ligações A-O e uma Ti-O.

Figura 4.19. (a) Representação esquemática da supercélula $ATiO_3$ (A = Mn, Fe, Ni) considerando a criação de uma V_O^x . (b) Estrutura local na vizinhança de V_O^x destacando os clusters constituintes. (c) Vista lateral e superior para as configurações de vacância equivalentes no plano de superfície (110).



Fonte: O Autor.

Todos os modelos foram otimizados (parâmetros de rede e posições atômicas) em função da Energia Total do sistema utilizando o software CRYSTAL14.¹¹⁴ O critério de

convergência escolhido para a otimização do sistema foi de 10^{-8} Hartree, sendo que o espaço recíproco foi integrado considerando uma malha $2 \times 2 \times 2$ (SHRINK) correspondendo a 8 pontos k independentes na Zona de Brillouin de acordo com o método Pack-Monkhorst.¹⁰⁹ O nível de precisão para as séries de Coulomb e de Troca (TOLINTEG) foi controlado por 5 parâmetros com valores iguais a 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-8} e 10^{-16} .

A criação de um centro V_O^x deixa dois elétrons no modelo, possibilitando a criação de diferentes estados magnéticos. As otimizações realizadas consideram a configuração FM, devido ao menor custo computacional. Simulações adicionais foram realizadas para determinar o estado fundamental magnético das supercélulas com defeito de oxigênio. Para isso, consideramos duas configurações magnéticas colineares: (i) AFM tipo G com dois elétrons remanescentes de V_O^x em uma configuração singlete (AFM-S); (ii) configuração AFM tipo G com dois elétrons remanescentes de V_O^x em uma configuração triplete (AFM-T). Além disso, a constante de acoplamento de troca magnética entre os dois cátions magnéticos A^{2+} adjacentes (A_1 e A_2 – **Fig. 3b**) a V_O^x foi analisada por meio de um modelo adicional onde os spins dos centros A_1 e A_2 assumem uma orientação paralela (Ferrimagnética - FIM), mantendo os elétrons remanescentes de V_O^x no estado fundamental previamente determinado (AFM-S ou AFM-T).

2.5.5. Análises das Propriedades Eletrônicas

A investigação das propriedades eletrônicas dos materiais é de fundamental importância na compreensão dos mecanismos envolvidos com a estrutura molecular e eletrônica, permitindo esclarecer e/ou prever diferentes aplicações tecnológicas para os materiais.

Nesse trabalho, as propriedades eletrônicas foram avaliadas mediante os diagramas de Estrutura de Bandas (EB), Densidade de Estados (DOS) e ferramentas de análise da distribuição da densidade eletrônica.

Para os diagramas de EB e DOS os 10 últimos níveis da BV e os 10 primeiros níveis da BC foram considerados. A integração do espaço recíproco para os materiais $ATiO_3$ foi realizada acompanhando os pontos Γ -L-FB-T- Γ . Os diagramas de DOS foram obtidos considerando a contribuição dos átomos e seus orbitais atômicos na formação dos orbitais moleculares cristalinos.

Com respeito às ferramentas de análise da distribuição da densidade eletrônica, dois métodos foram empregados nesse trabalho: análises baseadas no esquema de Hirshfield-I e Análises Topológicas utilizando a Teoria Quântica dos Átomos em moléculas (QTAIM).

A QTAIM foi desenvolvida por Richard Bader *et al.* com objetivo de analisar teoricamente as densidades eletrônicas e as propriedades de átomos que constituem uma molécula ou cristal, proporcionando a compreensão física dessas propriedades.¹¹⁵ A análise topológica da densidade eletrônica $\rho(r)$ proporciona indícios a respeito da estrutura molecular, sendo uma ferramenta fundamental para investigar as propriedades eletrônicas associadas com as ligações M-O presente nos materiais cristalinos.

Nessa análise cada ponto crítico (PC) tem associado a ele uma propriedade topológica de $\rho(r)$, isto é, um ponto em r , em que o gradiente da densidade desaparece ($\nabla\rho(r) = 0$). O comportamento da densidade ao redor do PC é obtido através de um conjunto de 3 autovalores (λ_{1-3}) diagonalizados a partir da matriz Hessiana de ρ , que correspondem às três principais curvaturas de $\rho(r)$ no PC. Assim, o PC é classificado pelos vetores (r, s) , sendo que r é o número de curvaturas não nulas e s a soma dos sinais algébricos. Os PCs de $\rho(r)$ com $r = 3$ correspondem aos seguintes elementos da estrutura química: núcleos (3, -3), ligações (3, -1), anel (3, +1), gaiolas (3, +3).

Nesse estudo, apenas os pontos críticos associados às ligações M-O (3, -1) foram avaliados, sendo esses caracterizados como um ponto de sela onde duas curvaturas são negativas e $\rho(r)$ é um máximo no ponto médio do plano definido por dois eixos associados. A terceira curvatura é positiva e $\rho(r)$ é um mínimo em r ao longo do eixo perpendicular ao plano.

Uma discussão simples para interações de ligação dentro da estrutura do QTAIM pode ser costumeiramente executada em termos das propriedades do Laplaciano da densidade eletrônica $\nabla^2\rho(r)$, uma vez que a concentração de carga é dada por valores negativos $\nabla^2\rho(r)$ enquanto a depleção local é dada por valores positivos para $\nabla^2\rho(r)$. O Laplaciano é dado pela soma das três principais curvaturas da densidade de elétrons, onde $\lambda_{1,2}$ são as curvaturas negativas e definem, através de seus autovetores associados, um plano perpendicular ao caminho da ligação, enquanto λ_3 é positivo e seu autovetor associado é tangente ao caminho da ligação.

Resumidamente, para o caso de uma interação compartilhada, como em uma ligação covalente, a densidade eletrônica é acumulada e concentrada ao longo do caminho da ligação entre os núcleos, $\nabla^2\rho(r) < 0$, sendo que o Laplaciano e seus autovalores são grandes em magnitude e a concentração de densidade de carga produz um grande valor de ρ . Ao contrário, para uma interação compartilhada de dois sistemas fechados, como em uma ligação iônica, pontes de hidrogênio, van der Waals, e interações repulsivas, todos os autovalores são relativamente pequenos em magnitude, mas os autovalores positivos de $\rho(r)$ são dominantes e $\nabla^2\rho(r) > 0$.

Uma deficiência nessa classificação dicotômica baseada no sinal do laplaciano consiste na ausência de alguns termos que definem a descrição atômica do Laplaciano para a série Sc-Ge, de forma que os valores $\nabla^2\rho(r)$ sejam sempre positivos para os elementos de transição (incluindo Ti, Mn, Fe, Ni), requerendo análises adicionais para o real entendimento da distribuição eletrônica.

Dois aspectos adicionais podem ser dados pela elipiticidade (ϵ) que indica como a densidade eletrônica é localizada ao longo do plano e também pela magnitude de $\rho(r)$ sobre os BCP's. Assim, uma ligação cilíndrica ($\epsilon \cong 0$), indica uma densidade eletrônica localizada, contribuindo para descrever ligações iônicas ou ligações covalente polares. Ao contrário, uma ligação elíptica ($\epsilon \cong 1$) indica um espalhamento na densidade eletrônica entre dois centros como observado em uma ligação covalente não polar. Adicionalmente, um acúmulo de $\rho(r)$ sobre os BCP's indica um mecanismo de compartilhamento da densidade eletrônica característico de uma ligação covalente, enquanto que a redução dessa magnitude indica um maior caráter iônico para tais interações.

Por outro lado, a integração da densidade de carga sobre os átomos oferece informações adicionais, como o volume dos íons, cargas atômicas de Bader e a partição da energia em contribuições atômicas, contribuindo para uma visão atômica dos processos moleculares relacionados à densidade eletrônica.¹¹⁵⁻¹¹⁷

Outra ferramenta para análise da distribuição da densidade eletrônica em sistemas cristalinos e moleculares é baseada no esquema de partição denominado Hirshfield-I. Esse método é alternativo ao proposto por Bader, considerando que o conceito de átomos em moléculas não tem um limite preciso e que a densidade eletrônica em cada ponto é distribuída entre todos os átomos (densidade promolecular).¹¹⁸ Anos mais tarde, Bultinck *et al.* revisaram o esquema original proposto por Hirshfield de forma a corrigir as principais dificuldades do método, originando a denominação Hirshfield-I (HI-I).¹¹⁹ Em relação as cargas atômicas, os resultados obtidos pelo método HI-I são bastante semelhantes ao obtidos pelo método de Bader, mas a um custo computacional significativamente menor.⁶⁹

As versões mais recentes do programa CRYSTAL (09, 14 e 17) possuem rotinas implementadas, permitindo a avaliação da densidade eletrônica ao longo das ligações M-O utilizando a função de onda.^{69;114}

2.5.6. Recursos Computacionais

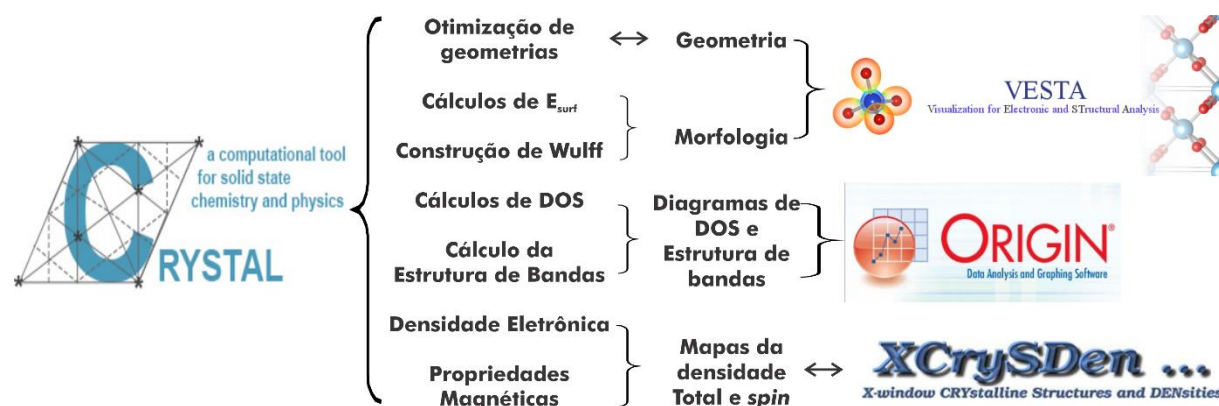
As simulações computacionais desenvolvidas no presente trabalho foram realizadas com o programa CRYSTAL utilizando as versões 09 e 14. Esse código computacional é um dos principais programas utilizados para o estudo de sólidos cristalinos, apresentando 9 versões, sendo a atual denominada CRYSTAL17. Este programa possibilita o estudo da estrutura eletrônica de materiais uni- (moléculas e *clusters*), bi- (*slabs*) e tridimensionais (cristais) em nível Hartree-Fock e DFT, considerando que os orbitais cristalinos são expressos como uma combinação linear de produtos de funções Gaussianas. Dentre as suas principais características estão às simulações referentes às propriedades estruturais, eletrônicas, dielétricas, vibracionais, magnéticas e elásticas, tornando-o um programa muito versátil na representação de sistemas periódicos.

As figuras usadas na criação de mapas morfológicos foram construídas de acordo com o teorema de Wulff e auxílio do programa VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*),¹²⁰ que possibilitou uma maneira de criar nano-morfologia (cristais) por meio das distâncias dos planos ao centro do cristal. Essa distância é diretamente proporcional à modulação da energia superficial.

Ademais, utilizou-se o programa XCrysDen (*X-Window Crystalline Structures and Densities*) para auxiliar a compilação de dados estruturais e eletrônicos (EB e DOS), bem como a representação de mapas de contorno para a distribuição da densidade eletrônica na estrutura cristalina (carga total e *spin*).¹²¹ Os demais gráficos foram gerados a partir do programa OriginLab.

Um diagrama representativo da relação entre os cálculos periódicos realizados com o programa CRYSTAL e os programas de visualização utilizados nesse trabalho é mostrado na **Figura 3.7**.

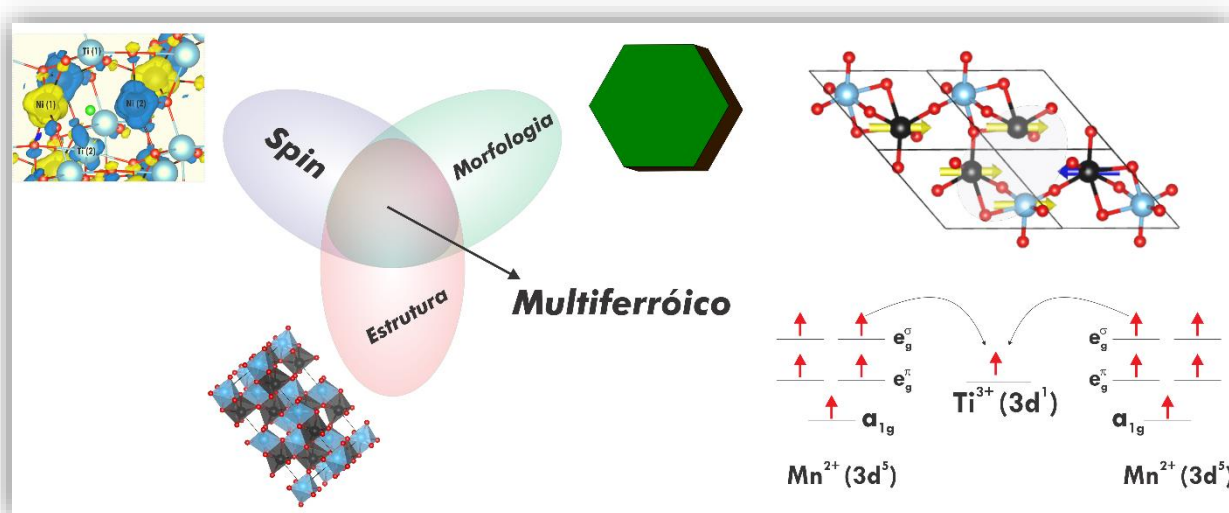
Figura 4.20. Esquema que representa as propriedades calculadas com o programa CRYSTAL e exibidas nos diferentes programas VESTA, ORIGINLab e XCrysDen.



Fonte: O Autor.

Capítulos 4-8:

Resultados & Discussões



Nos capítulos 4-8 são apresentados os principais resultados obtidos nesse trabalho, bem como sua discussão voltada, principalmente, para as aplicações tecnológicas. No capítulo 4 apresenta-se o efeito dos funcionais de troca-correlação na avaliação das propriedades multiferroicas dos materiais $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$). O capítulo 5 descreve os resultados para os modelos distorcidos e a relação com a arquitetura de filmes-finos. O capítulo 6 apresenta os resultados obtidos para as superfícies polares e não-polares, enquanto o capítulo 7 discute a relação entre morfologia e magnetismo. Por fim, o capítulo 8 apresenta o potencial dos defeitos pontuais no controle das propriedades multiferroicas.

4. ESTUDO SOBRE O EFEITO DO FUNCIONAL DE TROCA E CORRELAÇÃO NA AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MULTIFERRÓICAS DOS MATERIAIS ATiO_3 (A = Mn, Fe, Ni)

Nos últimos anos, cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade têm assumido um papel importante no estudo de materiais cerâmicos, apresentando resultados confiáveis para propriedades mecânicas (*Bulk Modulus*, constantes elástica), vibracionais (Infravermelho, Raman), elétricas (constantes dielétricas e piezoelétricas, polarizabilidade), espectroscópicas (UV-Vis), magnéticas (constantes de acoplamento, efeitos spin-orbital), entre outros. Entretanto, a classe de materiais multiferróicos corresponde a um desafio para a modelagem computacional devido a elevada correlação eletrônica oriunda dos elétrons desemparelhados. Nesses sistemas, o preenchimento parcial dos orbitais d ou f induz alta localização espacial, baixa dispersão das bandas de energia e elevada repulsão Coulombiana. Em cálculos DFT esses efeitos são estritamente relacionados aos funcionais de troca e correlação, responsáveis por descrever os termos eletrônicos não clássicos no Hamiltoniano de Kohn-Sham, de forma que a precisão na descrição desses comportamentos depende da escolha desses funcionais. Por exemplo, resultados obtidos para os funcionais LDA e GGA apresentam incoerências na estrutura eletrônica que resultam em *band-gap* subestimados, elétrons deslocalizados e falhas na descrição magnética. Tais incoerências ocorrem devido ao Erro da Auto-interação (SIE - *Self-Interaction Error*) que em linhas gerais refere-se à possibilidade de interação dos elétrons com eles mesmos.¹²²⁻¹²³

Inúmeras abordagens têm sido propostas com objetivo de corrigir o SIE, sendo os métodos baseados na Função de Green (GW), correção da auto-interação (SIC) e DFT+U os mais reportados. Nos métodos GW e SIC, o SIE é corrigido a partir de um procedimento formal para calcular a energia de auto-interação, utilizada na separação entre as bandas ocupadas e virtuais.¹²⁴⁻¹²⁵ Em contrapartida, o formalismo DFT+U introduz uma correção local ao DFT baseado no tratamento do campo médio desenvolvido por Hubbard, caracterizado por dois parâmetros: (i) o potencial coulombiano local (U) e (ii) o potencial de troca (J). Esse método tem sido amplamente empregado para materiais multiferróicos e apresenta uma notória descrição da estrutura eletrônica de óxidos de metais de transição (TMO).¹²⁶ Entretanto, seu desempenho é dependente dos parâmetros U e J que variam conforme a classe de materiais investigados, tornando a escolha arbitrária. Além disso, resultados obtidos recentemente apontam que o método DFT+U apresenta falhas na descrição de sistemas tensionados e em transições de fase.¹²⁷

Uma abordagem alternativa e largamente empregada nas últimas décadas corresponde aos Funcionais Híbridos. Entretanto, diferentes formalismos são propostos para balancear as porcentagens entre esses termos conforme as propriedades dos materiais, originando inúmeros funcionais, dos quais destacam-se PBE0, B3LYP, B3PW, HSE06.¹²⁸ Os resultados obtidos com esses funcionais superam os funcionais locais e não-locais através de uma significativa melhoria na descrição do *band-gap* de semicondutores, assim como a correta localização dos elétrons desemparelhados. Por exemplo, Goffinet *et al.* (2009) reportaram um estudo sistemático de diferentes funcionais de troca-correlação, evidenciando a capacidade dos funcionais híbridos em descrever as propriedades estruturais, magnéticas, eletrônicas e dinâmicas do BiFeO₃.¹²⁹ Tais argumentos foram confirmados por Stroppa e Picozzi (2010) a partir do estudo DFT/HF de diferentes materiais multiferróicos, como BiFeO₃ e HoMoO₃.¹³⁰ Em contrapartida, Heifets *et al.* (2015), estudando a estabilidade termodinâmica do BiFeO₃ através do funcional híbrido B3PW, evidenciaram resultados subestimados para a energia de formação, sugerindo a necessidade por estudos mais aprofundados sobre o desempenho dos funcionais híbridos disponíveis.¹³¹

Dentro dessa perspectiva, esta etapa do trabalho buscou racionalizar o efeito dos funcionais de troca e correlação (LDA, PBESol, PBE0, B3LYP, PBE0+D e B3LYP+D) na avaliação das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos materiais multiferróicos ATiO₃ (A = Mn, Fe, Ni) com estrutura R3c.

4.1. PARÂMETROS ESTRUTURAIS

Inúmeras propriedades dos materiais cristalinos são determinadas a partir da dinâmica de rede das estruturas, tais como: Infravermelho, Raman, Calores específicos, Expansões térmicas, Supercondutividade, propriedades derivadas de interações elétron-fônon, entre outras. Dessa forma, a precisão das metodologias computacionais para a descrição das propriedades estruturais corresponde a uma etapa fundamental no real entendimento do comportamento dos materiais. Os resultados estruturais obtidos para os materiais ATiO₃ (A = Mn, Fe, Ni) em função dos diferentes funcionais investigados são apresentados na **Tabela 4.1**.

Tabela 4.1. Resultados teóricos e experimentais para os parâmetros estruturais (a e c em Å, V em Å³) dos materiais MnTiO₃, FeTiO₃ e NiTiO₃ em função dos funcionais de troca e correlação investigados.

		<i>LDA</i>	<i>PBESol</i>	<i>PBE0</i>	<i>PBE0+D</i>	<i>B3LYP</i>	<i>B3LYP+D</i>	<i>DFT+U</i>		<i>Experimental</i>
MnTiO₃	<i>a</i>	5,120	5,173	5,209	5,203	5,242	5,238	5,245 ^a	5,127 ^b	5,205 ^c
	<i>c</i>	13,499	13,624	13,632	13,452	13,866	13,536	13,985	13,630	13,700
	<i>V</i>	306,434	315,779	320,371	315,394	330,025	320,426	333,18	310,28	321,400
FeTiO₃	<i>a</i>	5,009	5,061	5,156	5,148	5,191	5,176	5,050 ^b		5,127 ^d
	<i>c</i>	13,617	13,734	13,612	13,458	13,801	13,534	13,520		13,723
	<i>V</i>	295,830	304,632	313,394	308,902	322,058	313,952	298,600		312,420
NiTiO₃	<i>a</i>	4,936	4,992	5,039	5,030	5,077	5,061	4,985 ^e	4,930 ^b	5,021 ^f
	<i>c</i>	13,569	13,692	13,710	13,564	13,869	13,618	13,778	13,650	13,840
	<i>V</i>	286,295	295,484	301,423	297,210	309,614	302,070	296,550	287,310	302,167

Notas: ^aHAO, *et al.* (2015). ^bFENNIE (2008). ^cKO & PREWITT (1988). ^dLEINENWEBER, *et al.* (1991). ^eXIN, *et al.* (2014). ^fVARGA, *et al.* (2013).

Fonte: O Autor.

Os resultados evidenciam diferenças significativas na descrição teórica das propriedades estruturais em função dos diferentes termos de troca e correlação investigados. Em relação aos parâmetros de rede a , os funcionais híbridos puros (B3LYP e PBE0) e corrigidos pela dispersão de Grimme (B3LYP+D e PBE0+D) apresentaram valores teóricos superestimados em relação aos dados experimentais, enquanto os funcionais locais (LDA) e não-locais (PBEsol) subestimam tais medidas. Entretanto, os resultados obtidos para o parâmetro de rede c mostram que apenas o funcional B3LYP superestima a medida experimental, enquanto os demais funcionais apresentam resultados subestimados. Dentre os funcionais investigados, o funcional híbrido PBE0 apresentou os menores desvios em relação aos resultados experimentais, seguido por B3LYP+D, PBE0+D, B3LYP, PBEsol e LDA. Adicionalmente, observou-se que a inserção do termo referente à Energia de Dispersão (D) proposto por Grimme para os funcionais B3LYP e PBE0 resulta em melhores descrições para os parâmetros de rede a , ao passo que descrevem com maior imprecisão o parâmetro de rede c e o volume da célula unitária. Tais imprecisões estão estritamente associadas aos parâmetros R_{vdW} e C_{ij}^6 utilizado nas simulações computacionais, uma vez que esses valores parametrizados não explicitam o ambiente químico, pois são utilizados em diferentes sistemas químicos (moléculas, sólidos), como discutido na seção 2.2.2.4.

Em comparação aos demais resultados teóricos reportados na literatura (**Tabela 4.1** - DFT+U) para os materiais $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$), os resultados obtidos com o funcional PBE0 apresentaram melhor concordância quando comparados aos resultados experimentais. Tais resultados são importantes do ponto de vista teórico, pois evidenciam falhas na descrição estrutural do método DFT+U, largamente empregado para o estudo de materiais multiferróicos.

A origem do comportamento ferroelétrico em Titanatos com estrutura $R3c$ é associada ao deslocamento dos cátions A somado a distorção Jahn-Teller de segunda ordem oriunda do recobrimento entre orbitais atômicos preenchidos e não-preenchidos para os íons O^{2-} (2p) e Ti^{4+} (3d), respectivamente. Portanto, a descrição correta dos comprimentos de ligação envolvendo os octaedros $[AO_6]$ e $[TiO_6]$ é fundamental na investigação teórica dos materiais $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$). A **Tabela 4.2** apresenta os dados teóricos para as distâncias de ligação e o grau de distorção dos *clusters* ($\Delta = 1/6 \sum [\frac{d-d_{av}}{d_{av}}]^2$) em função dos diferentes funcionais de troca e correlação investigados. Em particular, os funcionais híbridos apresentaram menores desvios em relação aos resultados experimentais quando comparados aos funcionais locais e não-locais, destacando-se o funcional PBE0 como o mais aproximado. Além disso, foi possível observar que a inclusão do termo referente à dispersão de Grimme para os funcionais híbridos

influenciou negativamente sobre as medidas de distância de ligação A-O (A = Mn, Fe, Ti) e Ti-O, resultando em octaedros [AO₆] mais distorcidos quando comparados aos funcionais híbridos não-corrigidos (PBE0 e B3LYP).

Tabela 4.2. Resultados teóricos e experimentais para as distâncias de ligação A-O e Ti-O dos materiais ATiO₃ (A = Mn, Fe, Ni) em função dos funcionais de troca e correlação investigados. Os termos d_s e d_l correspondem as ligações M-O curtas (3) e longas (3), enquanto Δ corresponde a distorção dos octaedros MO₆ (M = Mn, Fe, Ni, Ti).

		A-O			Ti-O		
		d _s	d _l	Δ x 10 ⁻⁴	d _s	d _l	Δ x 10 ⁻⁴
MnTiO₃	<i>B3LYP</i>	2,132	2,300	14,369	1,876	2,142	43,827
	<i>B3LYP+D</i>	2,093	2,352	33,951	1,873	2,099	32,374
	<i>PBE0</i>	2,116	2,299	17,181	1,873	2,093	30,771
	<i>PBE0+D</i>	2,095	2,329	27,977	1,870	2,072	26,258
	<i>PBESol</i>	2,072	2,275	21,808	1,884	2,088	26,378
	<i>LDA</i>	2,042	2,243	22,003	1,876	2,065	22,999
	<i>Experimental^a</i>	2,118	2,289	15,056	1,866	2,110	37,661
FeTiO₃	<i>B3LYP</i>	2,103	2,209	6,043	1,873	2,148	46,773
	<i>B3LYP+D</i>	2,062	2,240	17,120	1,864	2,126	43,118
	<i>PBE0</i>	2,087	2,196	6,477	1,866	2,111	37,951
	<i>PBE0+D</i>	2,065	2,212	11,813	1,861	2,099	36,121
	<i>PBESol</i>	2,019	2,150	9,874	1,896	2,084	22,313
	<i>LDA</i>	1,994	2,124	9,966	1,885	2,064	20,546
	<i>Experimental^b</i>	2,121	2,159	0,788	1,832	2,133	57,630
NiTiO₃	<i>B3LYP</i>	2,059	2,120	2,131	1,865	2,150	50,387
	<i>B3LYP+D</i>	2,027	2,123	5,351	1,853	2,135	50,002
	<i>PBE0</i>	2,040	2,102	2,241	1,857	2,119	43,422
	<i>PBE0+D</i>	2,023	2,103	3,759	1,850	2,110	43,108
	<i>PBESol</i>	2,006	2,081	3,368	1,869	2,099	33,598
	<i>LDA</i>	1,976	2,057	4,034	1,860	2,073	29,330
	<i>Experimental^c</i>	2,052			1,954		

Notas: ^aHAO, *et al.* (2015). ^bFENNIE (2008). ^cWu, *et al.* (2011).

Fonte: O Autor.

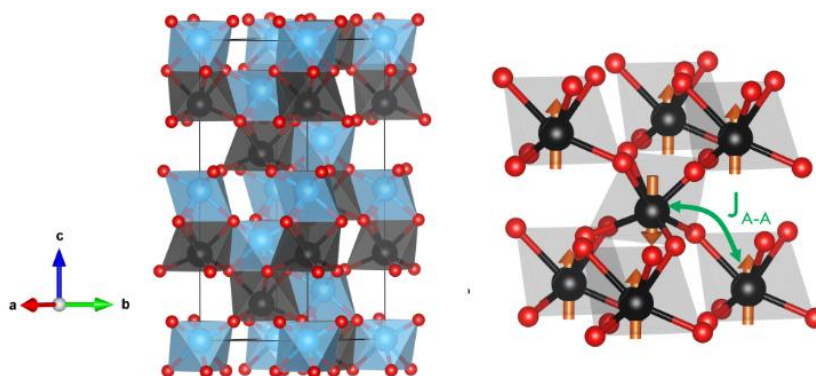
A última investigação nesta seção envolve o efeito dos cátions A sobre as propriedades estruturais dos materiais ATiO₃ na estrutura do tipo LiNbO₃. Para este propósito, os parâmetros de rede, volume de célula unitária (**Tab. 4.1**) e comprimentos de ligação (**Tab. 4.2**) obtidos com o funcional PBE0 foram selecionados, com objetivo de tornar a discussão mais objetiva, levando em consideração a maior precisão na reprodução de resultados experimentais.

Os resultados estruturais apresentados na **Tabela 4.1** revelam que o volume da célula unitária dos materiais ATiO_3 decresce ao longo da série dos metais de transição ($\text{MnTiO}_3 > \text{FeTiO}_3 > \text{NiTiO}_3$), acompanhando a tendência dos raios iônicos para os cátions A^{2+} . Essa contração é acompanhada pelo encurtamento das ligações A-O, resultando em octaedros $[\text{AO}_6]$ mais ordenados, como apresentado na **Tabela 4.2**. Esse efeito pode ser atribuído ao aumento da ocupação dos orbitais 3d, onde o preenchimento progressivo dos níveis t_{2g} induz uma contração dos orbitais 3d, além de aumentar o desdobramento do campo cristalino para as configurações de spin-alto: $\text{Mn}^{2+} (t_{2g}^3 - e_g^2) < \text{Fe}^{2+} (t_{2g}^4 - e_g^2) < \text{Ni}^{2+} (t_{2g}^6 - e_g^2)$. Em contrapartida, a distorção dos octaedros $[\text{TiO}_6]$ aumenta ao longo da série indicando a existência da conexão intermetálica A-O-Ti-O-A, a qual permite o compartilhamento das faces e bordas dos octaedros, de forma que o efeito da substituição dos cátions A seja distribuído ao longo de toda a estrutura cristalina. Essas tendências são similares aos resultados teóricos e experimentais obtidos para materiais ATiO_3 derivados de ilmenita.¹³⁴⁻¹³⁵

4.2.PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Nesta seção do trabalho, investigamos o efeito do funcional de troca e correlação sobre as propriedades magnéticas dos materiais ATiO_3 ($\text{A} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$). Os resultados experimentais para esses materiais sugerem um antiferromagnetismo do tipo G, onde o acoplamento entre os spins de átomos vizinhos A^{2+} são orientados antiparalelamente entre planos (111) adjacentes. Nessa geometria, cada cátion A^{2+} é conectado a seis vizinhos através de uma constante de acoplamento A-O-A que é controlada pela população dos orbitais 3d e pelo ângulo de ligação A-O-A (**Figura 4.1**), conforme o modelo de Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA).

Figura 4.1. Célula unitária hexagonal ($R3c$) para os materiais ATiO_3 ($\text{A} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$) e a representação do ordenamento antiferromagnético tipo G (vetores em laranja). Os poliedros em preto representam os octaedros $[\text{AO}_6]$ que formam o complexo magnético $[\text{AO}_6]_7$, caracterizado pelo acoplamento J_{AA} .



Fonte: O Autor.

Os resultados obtidos a partir dos cálculos DFT para os diferentes funcionais investigados são apresentados na **Tabela 4.3**. Tais valores evidenciam que todos os funcionais foram capazes de reproduzir o ordenamento antiferromagnético como estado fundamental para os materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) com estrutura LiNbO_3 , exceto para o NiTiO_3 onde os funcionais LDA e PBEsol predizem um ordenamento ferromagnético, em desacordo com os resultados experimentais. Além disso, foi observado que os funcionais LDA e PBEsol apresentam os menores valores de momento magnético local dentre os funcionais investigados. Considerando um arranjo puramente iônico, as cargas formais atribuídas aos átomos A (Mn, Fe, Ni), Ti e O são 2+, 4+ e 2-, respectivamente. Dessa forma, as configurações eletrônicas de valência para os cátions Mn^{2+} ($3d^5$), Fe^{2+} ($3d^6$) e Ni^{2+} ($3d^8$) sugerem momentos magnéticos locais iguais a 5, 4 e 2 μ_B , respectivamente. Os resultados apresentados na **Tabela 4.3** evidenciam que os funcionais híbridos puros e corrigidos pela dispersão de Grimme apresentam os menores desvios em relação aos valores esperados (constantes antiferromagnéticas), enquanto o formalismo local (LDA) e semilocal (PBEsol) induzem uma maior deslocalização de *spin*. Em relação aos ângulos de ligação A-O-A, observou-se que os funcionais híbridos apresentam os menores desvios frente aos resultados experimentais, sugerindo que as constantes de acoplamento obtidas com esse formalismo reproduzam com maior eficiência o caráter antiferromagnético dos materiais ATiO_3 investigados.

Tabela 4.3. Resultados teóricos para as constantes de acoplamento ($J - K$), momento de spin local ($S - \mu_B$) e ângulo de ligação A-O-A (Θ) dos materiais MnTiO_3 , FeTiO_3 e NiTiO_3 em função dos funcionais de troca e correlação investigados.

	MnTiO₃			FeTiO₃			NiTiO₃		
	<i>S</i>	<i>J_{AA}</i>	$\Theta_{\text{Mn-O-Mn}}$	<i>S</i>	<i>J_{AA}</i>	$\Theta_{\text{Fe-O-Fe}}$	<i>S</i>	<i>J_{AA}</i>	$\Theta_{\text{Ni-O-Ni}}$
<i>B3LYP</i>	4,755	-8,74	118,44	3,762	-13,87	122,35	1,719	-9,30	126,56
<i>B3LYP+D</i>	4,748	-6,62	115,80	3,754	-10,45	120,90	1,716	-5,13	126,13
<i>PBE0</i>	4,788	-6,89	117,19	3,791	-11,34	121,82	1,751	-10,06	126,49
<i>PBE0+D</i>	4,785	-5,90	115,72	3,787	-10,08	121,05	1,749	-6,99	126,26
<i>PBEsol</i>	4,597	-28,62	119,27	3,672	-7,83	125,82	1,528	21,30	128,21
<i>LDA</i>	4,524	-43,53	120,09	3,607	-12,49	126,43	1,480	6,16	128,85
<i>Experimental</i>	-	-	118,10 ^a	-	-	123,64 ^b	-	-	127,38 ^c

Notas: ^a HAO, *et al.* (2015). ^b FENNIE (2008). ^c Wu, *et al.* (2011).

Fonte: O Autor.

Ademais, foi observado que as constantes de acoplamento J_{AA} obtidas com os funcionais híbridos corrigidos pela dispersão de Grimme são menores do que as obtidas com

os funcionais híbridos puros. Esses resultados são atribuídos à relação entre as propriedades estruturais e magnéticas, pois o formalismo DFT+D superestima a distorção dos octaedros [AO₆] de forma que o comprimento de ligação aumente (**Tabela 4.2**), enquanto o ângulo de ligação A-O-A diminua, refletindo em uma menor sobreposição dos orbitais do metal com os átomos de oxigênio. A constante de acoplamento J_{AA} pode ser racionalizada a partir de uma transferência eletrônica virtual entre os orbitais 3d dos cátions A^{2+} que ocorre através de um orbital molecular originado da sobreposição entre os orbitais 3d e 2p dos átomos A e oxigênio, respectivamente. Portanto, o caráter iônico/covalente das ligações A-O possui um papel importante na estabilização do estado magnético fundamental, pois um aumento do caráter covalente nas interações A-O pode ser entendido como uma extensão dos orbitais 3d sobre o complexo A-O-A, de forma que a transferência eletrônica a partir dos orbitais 3d seja facilitada e, conseqüentemente, o ordenamento antiferromagnético seja estabilizado.

Em relação ao efeito da substituição dos cátions A sobre as propriedades magnéticas dos materiais ATiO₃ (A = Mn, Fe, Ni), foi possível observar que o acoplamento antiferromagnético aumenta conforme o preenchimento dos orbitais 3d, assim como observado para a série de óxidos simples dos metais de transição (TMO).¹³⁶ Essa tendência é atribuída aos diferentes comportamentos químicos associados as ligações química A-O (A = Mn, Fe, Ni) que alteram seu caráter covalente ao longo da série de metais investigados. Nesse caso, o aumento do número de elétrons nos orbitais 3d favorece o caráter covalente que assume a ordem: Mn-O < Fe-O < Ni-O. Assim, o recobrimento entre os orbitais 3d dos cátions A (Mn, Fe, Ni) e 2p dos átomos de oxigênio age como uma ponte entre os cátions A de forma a favorecer a transferência eletrônica, aumentando o antiferromagnetismo.

4.3.PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

A análise dos parâmetros eletrônicos dos materiais (*band-gap*, concentração de portadores de carga, dispersão e larguras das bandas, entre outros) é comumente utilizada em estudos relacionados à descrição dos funcionais de troca-correlação devido ao esclarecimento das principais falhas presentes nos diferentes Hamiltonianos. Nesse trabalho, investigamos seis diferentes formalismos para a descrição da estrutura eletrônica associada aos perfis de Estrutura de Bandas dos materiais ATiO₃ (A = Mn, Fe, Ni), considerando o estado fundamental antiferromagnético e as densidades eletrônicas otimizadas para cada modelo. Em particular, os valores de *band-gap* obtidos a partir dos diferentes funcionais de troca e correlação investigados estão apresentados na **Tabela 4.4**.

Tabela 4.4. Resultados Teóricos de *band-gap* (eV) para os materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) em função dos funcionais de troca-correlação investigados.

	MnTiO₃	FeTiO₃	NiTiO₃
<i>B3LYP</i>	3,89 (L- Γ)	2,79 (T- Γ)	4,42 (L- Γ)
<i>B3LYP+D</i>	3,95 (Γ - Γ)	2,77 (T- Γ)	4,43 (L- Γ)
<i>PBE0</i>	4,48 (Γ - Γ)	3,30 (T- Γ)	5,12 (L- Γ)
<i>PBE0+D</i>	4,51 (Γ - Γ)	3,30 (T- Γ)	5,13 (L- Γ)
<i>PBESol</i>	1,37 (L- Γ)	Metal	1,78 (FB- Γ)
<i>LDA</i>	1,12 (L- Γ)	Metal	1,57 (FB- Γ)
<i>DFT+U</i>	1,79 ^a ; 0,85 ^b	-	2,35 ^c

Notas: ^a XIN, *et al.* (2014). ^b DENG, *et al.* (2012). ^c HAO, *et al.* (2015).

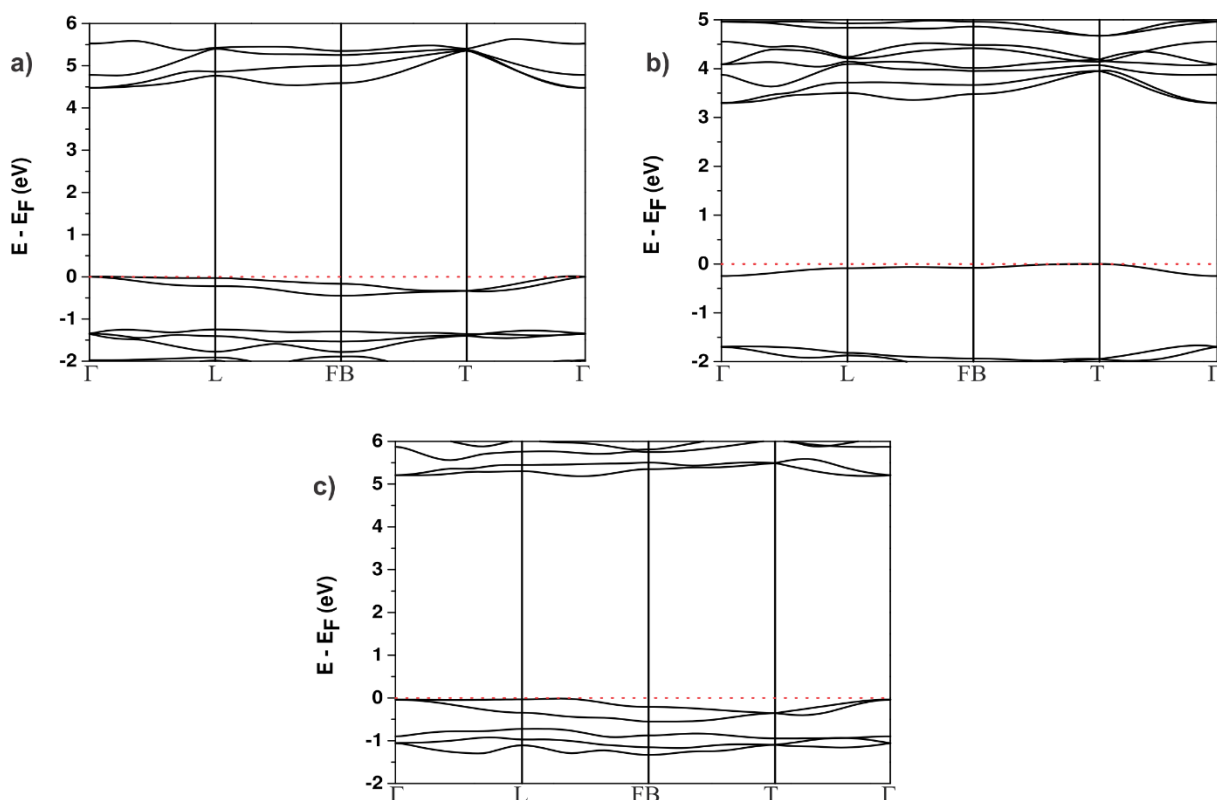
Fonte: O Autor.

Os resultados apresentados evidenciam que os funcionais locais (LDA) e semilocais (PBESol) subestimam o comportamento de semicondutor dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$), apresentando valores de *band-gap* entre 0,0 e 1,8 eV. Em contrapartida, os funcionais híbridos puros e corrigidos pela dispersão de Grimme apresentam resultados (3 - 5 eV) mais coerentes com as observações experimentais. Nesse caso, observamos que as falhas associadas aos funcionais LDA e PBESol são similares aos dados relacionados ao SIE,¹³⁷⁻¹³⁸ uma vez que tanto o comportamento de semicondutor (**Tabela 4.4**) quanto a tendência ao antiferromagnetismo (**Tabela 4.3**) são subestimados em relação aos funcionais híbridos. Esses por sua vez, não apresentam diferenças significativas entre os formalismos puro (B3LYP e PBE0) e corrigido pela dispersão de Grimme (B3LYP+D e PBE0+D), evidenciando que a diferença obtida entre os resultados estruturais para esses funcionais (**Tabela 4.1 e 4.2**) não afeta sensivelmente a descrição da estrutura eletrônica. Ademais, foi possível observar que os resultados de *band-gap* reportados com o formalismo DFT+U são similares aos valores obtidos com os funcionais LDA e PBESol e inferiores aos funcionais híbridos. Entretanto, uma comparação sistemática entre os resultados teóricos e experimentais para os valores de *band-gap* não foi realizado devido a inexistência de resultados experimentais reportados até o momento.

Em relação ao efeito dos cátions A sobre a estrutura eletrônica dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$), foi possível observar que os valores de *band-gap* aumentam na ordem: $\text{FeTiO}_3 < \text{MnTiO}_3 < \text{NiTiO}_3$. Essa tendência pode ser atribuída a ocupação eletrônica dos orbitais 3d na série dos metais de transição, onde os elétrons adicionais são inseridos no nível t_{2g} (t_{2g}^3 , t_{2g}^4 , t_{2g}^6), enquanto o nível e_g permanece inalterado (e_g^2), resultando em um maior

desdobramento do campo cristalino. Dessa forma, a distribuição das bandas na região próxima ao máximo da Banda de Valência (VBM) é significativamente diferente ao longo da série Mn-Ni. Para observar esse efeito os diagramas de EB obtidos com o funcional PBE0 são apresentados na **Figura 4.2**.

Figura 4.2. Resultados de Estrutura de Bandas para os materiais a) MnTiO_3 , b) FeTiO_3 e c) NiTiO_3 obtido com o funcional híbrido PBE0. Em todos os casos o nível de Fermi foi definido como zero.



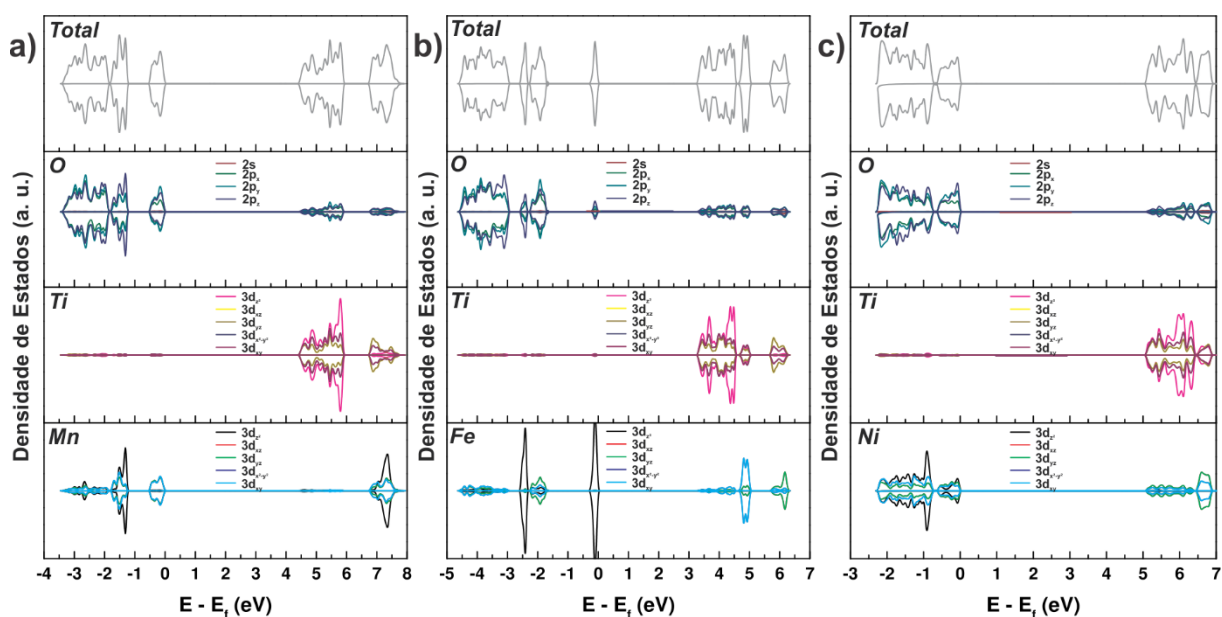
Fonte: O Autor.

Nesse caso, observou-se que o VBM para o NiTiO_3 é caracterizado por uma maior degenerescência quando comparado aos materiais MnTiO_3 e FeTiO_3 que apresentam *band-gap* interno referente ao desdobramento dos orbitais igual a 1,0 e 1,5 eV, respectivamente. Esse efeito pode ser melhor compreendido a partir da análise do desdobramento do campo cristalino para os orbitais 3d na presença de um campo trigonal associado ao grupo espacial $R3c$. Nesse caso, o *band-gap* interno corresponde à diferença de energia entre os níveis t_{2g} originada a partir da perturbação de um campo trigonal que distorce a distribuição dos orbitais 3d em relação ao arranjo octaedro esperado para os clusters $[\text{AO}_6]$. A diferença entre a distribuição das bandas para o MnTiO_3 e FeTiO_3 pode ser entendida a partir da distribuição eletrônica dos níveis t_{2g} , uma vez que a inserção de elétrons nos orbitais 3d resulta em uma sucessiva dupla ocupação

desses níveis que, invariavelmente, reduzem sua energia de forma a modificar a contribuição dessa respectiva banda para a região mais interna da BV, como observado na **Figura 4.2a e b**. No caso do MnTiO_3 essa região é composta por duas bandas que apresentam degenerescência ao longo dos diferentes pontos de simetria, enquanto para o FeTiO_3 tal região é descrita por única banda que apresenta uma distribuição uniforme ao longo da respectiva Zona de Brillouin. Todavia, as naturezas das excitações eletrônicas evidenciaram os resultados com funcionais híbridos, tais como, um *band-gap* direto entre os pontos G-G para o MnTiO_3 e *band-gap* indiretos entre os pontos T-G e L-G para FeTiO_3 e NiTiO_3 , respectivamente.

As distribuições dos estados eletrônicos ao longo das BV e BC correspondem a uma ferramenta fundamental na avaliação das propriedades eletrônicas dos materiais. Essa análise permite um profundo entendimento da forma com que os orbitais atômicos são combinados e permite a elucidação de diferentes comportamentos. Com objetivo de esclarecer a composição eletrônica das BV e BC, tanto quanto as propriedades das ligações A-O e Ti-O, a projeção de Densidade de Estados Total (DOS) mostra-se parcialmente distribuída sobre os orbitais de valência dos átomos A (Mn, Fe, Ni), Ti e O e estão apresentados na **Figura 4.3**. Nesse caso, os resultados foram obtidos a partir da densidade eletrônica otimizada utilizando o PBE0 como funcional de troca e correlação, uma vez que tal funcional apresentou os menores desvios frente aos resultados experimentais.

Figura 4.3. Projeção de Densidade de Estados (DOS) spin-polarizado Total e Parcial para os materiais MnTiO_3 (a), FeTiO_3 (b) e NiTiO_3 (c). Em todos os casos o nível de Fermi foi definido com zero.



Fonte: O Autor.

A partir desses resultados foi possível observar que a BV é composta majoritariamente por estados atômicos 2s e 2p dos átomos de oxigênio combinados com os orbitais de valência parcialmente preenchidos dos cátions A (Mn, Fe, Ni), enquanto os orbitais vazios dos cátions A e Ti contribuem para a formação da BC. Além disso, notou-se que a contribuição dos cátions A para a formação da BC aumenta ao longo da série dos metais de transição devido ao preenchimento sequencial dos orbitais 3d, sugerindo uma possível transferência eletrônica entre os níveis t_{2g} e e_g . Ademais, esses resultados indicam que a degenerescência dos orbitais 3d para os cátions A e o Titânio é perturbada pelo campo cristalino trigonal, originando um desdobramento $t_{2g}-e_g$ tanto para a BV quanto para a BC, em acordo com as distorções dos octaedros $[AO_6]$ e $[TiO_6]$ (**Tabela 4.2**). Dessa forma, nota-se que de forma similar ao polimorfo ilmenita, os materiais $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$) com estrutura $LiNbO_3$ apresentam a conexão intermetálica $A-O-Ti-O-A$, induzindo que as desordens locais sejam distribuídas ao longo da estrutura cristalina.¹³⁹ Dentre esses materiais, observou-se que o $FeTiO_3$ apresenta o maior desdobramento para os orbitais 3d (Fe) devido a ocupação parcial dos níveis t_{2g} , os quais na presença de um campo trigonal são divididos em um nível a_{1g} e dois níveis e_g^π , enquanto o nível e_g torna-se e_g^σ . A configuração eletrônica $3d^6$ induz um emparelhamento de elétrons nos orbitais a_{1g} , enquanto os níveis e_g^π permanecem parcialmente ocupados, permitindo um desdobramento interno que resulta em uma elevada distorção dos orbitais 3d. Ademais, as configurações eletrônicas dos orbitais 3d modificam a ocupação eletrônica da região de maior energia da BV que para o $(Mn/Ni)TiO_3$ é composta por estados $3d_{xy/yz}$ combinados com os orbitais $2p_{y/z}$ (**Figura 4.3a,c**), enquanto que para o $FeTiO_3$ tal região é predominantemente composta por orbitais $3d_{z^2}$ (**Figura 4.3b**), em acordo com a tendência observada para os valores de *band-gap* (**Tabela 4.4**) e acoplamento magnético (**Tabela 4.3**).

Em relação às ligações A-O e Ti-O, as contribuições atômicas em uma mesma faixa de energia correspondem à formação das ligações químicas entre esses átomos. Esse comportamento pode ser avaliado a partir da modificação dos níveis próximos ao máximo da BV e do mínimo da BC. Dessa forma, as ligações A-O para os materiais $MnTiO_3$, $FeTiO_3$ e $NiTiO_3$ são caracterizadas por um recobrimento entre os orbitais de valência do metal e oxigênio localizados entre 2-0 eV, 3-0 eV, 2-0 eV, respectivamente. Em contrapartida, as ligações Ti-O são concentradas ao longo da BC entre 4-6 eV, 3-5 eV, 5-7 eV ao longo da série Mn, Fe, Ni. Nesse caso, o deslocamento para regiões de maior energia pode ser atribuído a ocupação dos orbitais 3d para os cátions A que permite a existência de uma desordem estrutural distribuída ao longo da direção $[111]$ devido a conexão intermetálica $A-O-Ti-O-A$, responsável pela origem das propriedades ferroelétricas em tais materiais. Sendo assim, a

conexão intermetálica permite que o recobrimento entre os orbitais 3d dos cátions magnéticos seja aumentado resultando em uma maior interação magneto-estrutural que permite modificar as propriedades magnéticas conforme as alterações estruturais originadas por vacâncias, deslocamentos e estresse mecânico. Assim, tais materiais apresentam elevado potencial multiferróico, pois o acoplamento magnetoelétrico é estritamente associado à presença das interações intermetálicas, permitindo que o deslocamento dos cátions ao longo da polarização ferroelétrica resulte em uma modificação do comportamento magnético.

4.4. ANÁLISES TOPOLÓGICAS

A análise topológica da densidade eletrônica (ρ) é uma ferramenta útil na investigação das propriedades eletrônicas associadas como as ligações químicas M-O presentes em materiais cristalinos. Nesse estudo, as propriedades de $\rho(r)$ foram avaliadas ao longo dos pontos críticos de ligação (BCP's) A-O (A = Mn, Fe, Ni) e Ti-O, como apresentado na **Tabela 4.5**.

Primeiramente, avaliamos a distância do ponto crítico em relação aos átomos que compõem a ligação química M-O (R_x/d_{M-O} - **Tabela 4.5**), onde observou-se que as interações Mn-O e Fe-O apresentam pontos críticos equidistantes dos átomos envolvidos, enquanto que para a interação Ni-O tal quantidade é deslocado em relação aos átomos de oxigênio, sugerindo uma concentração de carga negativa sobre os átomos de Ni. Em contrapartida, os valores de R_x/d_{M-O} para as ligações Ti-O são invariantes ao longo da série dos metais de transição, esclarecendo que a modificação dos cátions A induz uma desordem eletrônica localizada nos octaedros $[AO_6]$ dos materiais $ATiO_3$ (A = Mn, Fe, Ni). Além disso, foi observado que a densidade eletrônica (ρ) sobre os pontos críticos aumenta para as ligações A-O movendo-se ao longo da série Mn, Fe, Ni; enquanto que para as ligações Ti-O tal propriedade é reduzida, indicando que os átomos de oxigênio preferem localizar seus elétrons de valência nos octaedros $[AO_6]$ removendo parte da densidade eletrônica que deveria ser alocada nos octaedros $[TiO_6]$, em acordo com o aumento da eletronegatividade ao longo da série dos metais de transição.

Tabela 4.5. Resultados teóricos para densidade eletrônica ($\rho \times 100$), Laplaciano ($\nabla^2\rho \times 100$), Auto-valores Hessianos ($\lambda_{1-3} \times 100$), Elipticidade (ε) e Cargas Atômicas de Bader para os materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) obtidos através de análises topológicas baseadas na Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM). Todos os resultados são apresentados em unidades atômicas. R_x corresponde a distância do ponto crítico de ligação (d_{BCP}) para as interações M-O (x-y).

		MnTiO₃		FeTiO₃		NiTiO₃	
		Mn-O	Ti-O	Fe-O	Ti-O	Ni-O	Ti-O
<i>Propriedades Topológicas</i>	d_{M-O}	2,116	1,873	2,087	1,867	2,042	1,856
	R_x	1,047	0,942	1,031	0,939	0,988	0,934
	R_x/d_{M-O}	0,495	0,503	0,495	0,503	0,517	0,503
	ρ	6,2	7,2	6,5	6,9	6,6	6,8
	$\nabla^2\rho$	30,0	31,2	32,3	29,6	38,4	28,7
	λ_1	-7,7	-10,3	-8,5	-9,7	-7,3	-9,6
	λ_2	-7,6	-10,2	-8,2	-9,7	-6,8	-9,5
	λ_3	45,3	51,7	49,1	48,9	52,5	47,8
	ε	0,009	0,010	0,031	0,007	0,078	0,01
<i>Cargas Atômicas</i>	<i>A</i>	1,559		1,493		1,376	
	<i>Ti</i>	2,402		2,400		2,411	
	<i>O</i>	-1,322		-1,297		-1,260	

Fonte: O Autor.

Além das propriedades relacionadas aos pontos críticos das interações M-O, as propriedades atômicas calculadas através da QTAIM são fundamentais para o entendimento da distribuição dos elétrons ao longo da estrutura cristalina, assim como permitem avaliar o caráter das ligações químicas quanto ao compartilhamento/localização de ρ . Os resultados obtidos para as cargas atômicas, utilizando a metodologia desenvolvida por Bader, mostram que a carga total dos cátions A reduz ao longo da série Mn, Fe, Ni, em acordo como a maior localização de ρ ao longo dos BCP, sugerindo um maior caráter covalente para as ligações químicas A-O ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) também comprovado pela maior elipticidade que localiza esse excesso de densidade eletrônica no eixo de ligação A-O. Por outro lado, a concentração de carga positiva ao redor

dos átomos de Ti permanece aproximadamente constante ao longo da série, permitindo destacar que a substituição catiônica do sítio A tem um efeito primário sobre os átomos de oxigênio que compartilham um número constante de elétrons com os átomos de Ti. Essa afirmação permite interpretar o efeito da substituição catiônica como uma desordem local no balanço entre as forças atrativas e repulsivas que definem as ligações A-O, sendo responsável por inúmeras propriedades dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$), tais como o aumento do acoplamento antiferromagnético ao longo da série dos metais de transição.

Analogamente a descrição dicotômica do sinal de $\nabla^2\rho$ na avaliação das ligações A-O e Ti-O, propomos neste trabalho a utilização de um parâmetro alternativo baseado nas propriedades atômicas (cargas totais) calculadas a partir da QTAIM. Nessa proposta, utilizamos um parâmetro independente determinado a partir de uma escala de transferência de carga, como proposto por Mori-Sanchez *et al.*¹⁴⁰ Esse método pressupõe que as cargas obtidas através de análises topológicas em materiais cristalinos aproximam-se dos valores de estados de oxidação para cada átomo considerando um caráter predominantemente iônico das ligações. Dessa forma, a razão entre a carga topológica e o estado de oxidação fornece uma medida da separação do modelo iônico ideal para um determinado par de átomos envolvidos em uma ligação química. Essa proposta é descrita a partir da equação:

$$c = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{q_b(\Omega)}{q_o(\Omega)} \quad (26)$$

Nessa equação, N representa o número de átomos envolvidos, q_b e q_o correspondem as cargas atômicas obtidas através da análise de Bader e o estados de oxidação em um arranjo iônico ideal (A^{2+} , Ti^{4+} e O^{2-}), respectivamente. Nesse caso, o parâmetro c pode ser interpretado quanto a sua magnitude, sendo que os valores mais próximos de 1 correspondem a um aumento do caráter iônico. Mori-Sanchez *et al.* desenvolveram e aplicaram essa ferramenta para classificar as ligações químicas em um alto número de materiais cristalinos, apresentando excelentes resultados para sistemas iônicos, covalentes e metálicos.¹⁴⁰ Nesse estudo, comparamos o parâmetro de transferência de carga (c) com a tendência geral observada para a distribuição de ρ ao longo das ligações A-O e Ti-O (**Tabela 4.5**). Os parâmetros c obtidos para as ligações A-O foram 0,68 (Mn), 0,66 (Fe) e 0,64 (Ni), sugerindo um aumento do caráter covalente das ligações ao longo da série dos metais de transição, em acordo com os resultados apresentados na **Tabela 4.5**. Esse efeito pode ser atribuído à existência das conexões intermetálicas A-O-Ti-O-A, sendo que a carga atômica calculada para o Ti é estável para os diferentes materiais investigados e o efeito da substituição catiônica reflete primariamente em

uma menor localização de carga negativa sobre os átomos de oxigênio. De modo geral, a constante de transferência de carga calculada para os diferentes materiais (0,64 - 0,67) comprovam a existência de uma componente polar ao longo das interações M-O, indicando a existência de comportamentos ferroelétricos e multiferróicos em tais materiais.

4.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo revisou-se o comportamento dos funcionais de troca e correlação na avaliação das propriedades multiferróicas dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$), validando a combinação entre a DFT e os funcionais híbridos como principal ferramenta na elucidação e predição de novos materiais inteligentes. Em particular, para os materiais investigados, observou-se que o funcional híbrido não parametrizado PBE0 apresenta os menores desvios para os resultados estruturais, eletrônicos e magnéticos, corrigindo as descrições propostas pelo método DFT+U.

Em relação ao efeito da substituição catiônica sobre as propriedades multiferróicas dos materiais ATiO_3 , a combinação entre os resultados estruturais, magnéticos e eletrônicos permitiu observar que as desordens locais são oriundas da ocupação sucessiva dos orbitais 3d e que esse efeito é distribuído ao longo da estrutura cristalina a partir da existência da conexão intermetálica A-O-Ti-O-A que permite, através de deslocamentos iônicos, o controle dos ordenamentos magnéticos e ferroelétricos. Esses resultados foram confirmados a partir das análises topológicas de ρ baseadas em QTAIM que indicaram alterações nos pontos críticos A-O como efeito importante das substituições catiônicas, sendo essas as principais responsáveis pelo controle de inúmeras propriedades de materiais R3c.

5. ESTUDO SOBRE O EFEITO DE DEFORMAÇÕES UNI-AXIAL [001] E BIAXIAL [110] SOBRE AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS ELETRÔNICAS E MAGNÉTICAS DOS MATERIAIS $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$)

Os avanços no desenvolvimento de dispositivos tecnológicos estão intrinsicamente relacionados ao aperfeiçoamento das técnicas experimentais, sobretudo nas técnicas de deposição que permitem a criação de arquiteturas avançadas como os filmes finos. Dentre essas, destacam-se as técnicas de deposição por laser pulsado (PLD), epitaxia por feixe molecular (MBE), deposição química em fase vapor (CVD), e outras. Embora o crescimento bem-sucedido de filmes finos seja a base de quase todas as aplicações de dispositivos, tais técnicas introduzem efeitos extrínsecos, como deformação induzida pelo substrato, regiões de superfície e interface, fases de impureza, defeitos estruturais e assim por diante.¹²

Em particular, as deformações estruturais induzidas pelo substrato têm atraído elevado interesse científico e tecnológico devido à capacidade de originar fenômenos não usuais no ramo dos materiais ferroelétricos, supercondutores e multiferróicos. Nesse caso, a arquitetura do filme origina uma tensão mecânica na região de interface entre a nanopartícula e o substrato, devido à incompatibilidade dos parâmetros de rede entre as estruturas cristalinas, resultando em desordens na estrutura eletrônica de vários materiais.¹⁴¹

Por exemplo, destaca-se o efeito da tensão epitaxial sobre a polarização espontânea e a Temperatura de Curie, sendo capaz de induzir propriedades ferroelétricas em materiais outrora paraelétricos, como para o $SrTiO_3$ e $CaTiO_3$.¹⁴² Em outros casos, a estrutura magnética dos materiais é estritamente associada com a dinâmica de rede através de um acoplamento *spin-fônon*, que permite, a partir da tensão epitaxial, o fortalecimento de uma instabilidade polar capaz de estabilizar um estado ferromagnético-ferroelétrico. Assim, a tensão epitaxial auxilia no desenvolvimento de propriedades multiferróicos, como observado para o $EuTiO_3$ e $NaMnF_3$.¹⁴³⁻¹⁴⁴ Além disso, a tensão epitaxial pode afetar a competição entre as fases magnéticas, originando domínios com diferentes propriedades eletrônicas (semicondutores, isolantes e meio-metais) e magnéticas (anti- ou ferromagnético) que influenciam na estabilização da Magnetoresistência Gigante, possibilitando inúmeras aplicações tecnológicas.¹⁴⁵ Outros estudos evidenciam os potenciais da tensão epitaxial sobre as propriedades eletrônicas, supercondutividade, ordenamentos ferróicos, transporte iônico, propriedades catalíticas, entre outros.¹⁴⁶⁻¹⁴⁹

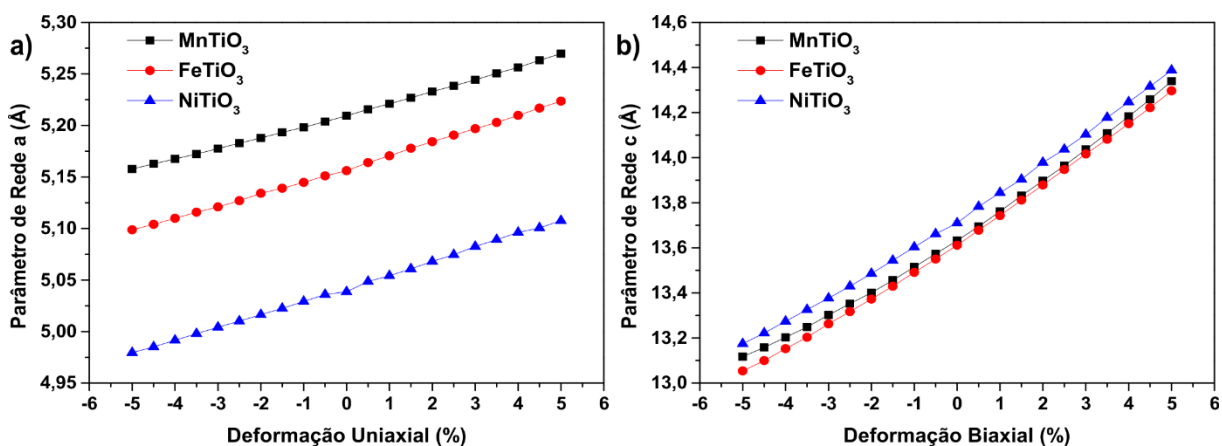
Para os materiais multiferróicos $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$), resultados experimentais obtidos para o $NiTiO_3$ relatam efeitos eletrônicos e magnéticos intrigantes quando depositados sobre diferentes substratos, embora os aspectos fundamentais que originam as mudanças

permaneçam incertos.³⁸⁻⁴¹ Dessa forma, as simulações computacionais podem contribuir para racionalizar as propriedades físicas e químicas desses materiais quando submetidos a deformação uniaxial e biaxial, mimetizando as condições de crescimento de filmes finos, permitindo uma visão atômica e molecular dos processos estruturais, eletrônicos e magnéticos. Nesse capítulo, apresentamos os principais resultados obtidos nas simulações dos efeitos de deformação uni- [001] e biaxial [110] dos materiais $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$).

5.1. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Os resultados estruturais obtidos para os materiais $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$) em função das deformações uni- e biaxial são apresentados na **Figura 5.1**. Nessas simulações, os valores positivos para as deformações correspondem à contração da célula unitária, enquanto as regiões com valores negativos denotam a expansão conforme a Equações 19 e 20 (**Capítulo 3**). É importante salientar que nesses casos a expansão/contração refere-se a direção da deformação realizada, ou seja, uma célula contraída/expandida para a deformação uniaxial [001] apresenta parâmetros de rede c menores/maiores em comparação ao sistema sem deformação.

Figura 5.1. Resultados Teóricos para os parâmetros de rede (a e c) dos materiais $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$) em função da deformação (a) uni- [001] e (b) biaxial [110].



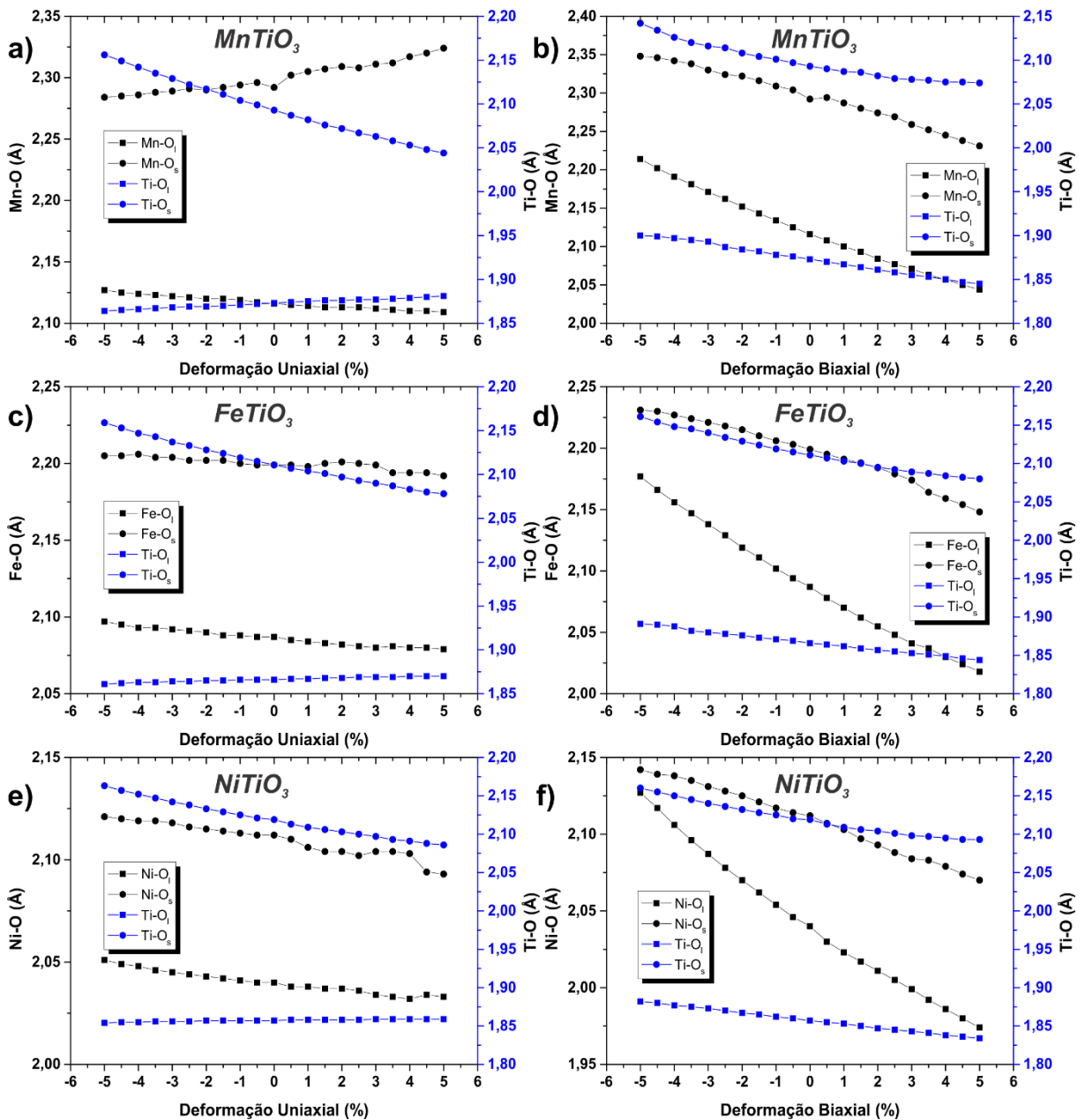
Fonte: O Autor.

Os resultados obtidos para os parâmetros de rede em função das deformações uni- e biaxial indicam um comportamento linear dos parâmetros estruturais em função dos graus de deformação da célula unitária, ou seja, a medida que a célula unitária é contraída/expandida em uma direção, os parâmetros de rede perpendiculares a esse plano de deformação expandem/contraem para equilibrar a tensão estrutural. Além disso, observou-se que o

parâmetro de rede c apresenta maior compressibilidade em comparação aos parâmetros a e b , indicando uma anisotropia elástica em acordo com resultados experimentais.^{8;97;132}

Com objetivo de identificar as deformações locais causadas pela tensão uni- e biaxial, investigou-se os comprimentos de ligação A-O e Ti-O nos *clusters* $[AO_6]$ e $[TiO_6]$, respectivamente, como apresentado na **Figura 5.2**.

Figura 5.2. Resultados Teóricos para as distâncias de ligação A-O e Ti-O dos materiais $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$) em função da deformação (a, c, e) uni- $[001]$ e (b, d, f) biaxial $[110]$. As legendas $M-O_s$ e $M-O_l$ correspondem as ligações curtas e longas que formam os octaedros $[MO_6]$.



Fonte: O Autor.

Em relação a deformação uniaxial [001] (**Fig. 5.2a, c, e**), observou-se que as ligações mais longas do octaedro $[\text{TiO}_6]$ variam conforme o grau de distorção da célula unitária, enquanto as ligações curtas permanecem aproximadamente invariantes para os materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$). Dessa forma, para as regiões de expansão da célula unitária o octaedro $[\text{TiO}_6]$ torna-se mais distorcido, uma vez que as ligações curtas e longas se diferenciam em maior grau, enquanto que para região de contração esse *cluster* torna-se mais ordenado. Essas características afetam diretamente as propriedades ferroelétricas dos materiais ATiO_3 , pois, a polarização espontânea é estritamente associada a distorção Jahn-Teller de segunda ordem referente aos cátions Ti^{4+} . Assim, as regiões de compressão induzem uma menor polarização espontânea para tais materiais, enquanto as regiões de expansão estabilizam a desordem ferroelétrica.

Em contrapartida, o octaedro $[\text{AO}_6]$ mantém seu grau de distorção para o FeTiO_3 e NiTiO_3 , uma vez que as ligações curtas e longas variam de forma similar em função da deformação uniaxial (**Fig. 5.2b, c**). Entretanto, para o MnTiO_3 (**Fig. 5.2.a**), notou-se que as ligações longas Mn-O são mais sensíveis a deformação uniaxial em comparação as ligações curtas, induzindo um aumento da distorção para as regiões de compressão da célula unitária. Essa variação está associada ao equilíbrio da deformação elástica ao longo da estrutura cristalina, pois, o encurtamento pronunciado das ligações longas Ti-O induz o deslocamento dos cátions A ao longo do eixo z. Para o MnTiO_3 a menor densidade possibilita um maior deslocamento do cátion Mn^{2+} , resultando em ligações Mn-O_l com maior comprimento em relação as ligações Fe-O e Ni-O, onde o maior empacotamento da estrutura cristalina impossibilita um maior deslocamento iônico.

Em contrapartida, para a deformação biaxial [110] (**Fig. 5.2b, d, f**), observou-se que para o octaedro $[\text{TiO}_6]$ as ligações longas e curtas variam linearmente com a deformação estrutural mantendo o grau de distorção do *cluster*. Entretanto, para os octaedros $[\text{AO}_6]$ foi observada uma elevada variação das ligações curtas e longas com relação a deformação biaxial. Nesse caso, as regiões de expansão reduzem sensivelmente a diferença entre as ligações, resultando em octaedros mais regulares, enquanto as regiões de compressão resultam em octaedros mais distorcidos, principalmente para os materiais FeTiO_3 e NiTiO_3 . Esse efeito está associado às diferentes ocupações dos orbitais 3d para os cátions A^{2+} , sobretudo para o nível t_{2g} que apresenta um preenchimento progressivo ao longo da série dos metais de transição investigados. Com a expansão/contração da célula unitária no plano (110), os parâmetros de rede perpendiculares a esse plano relaxam para equilibrar a tensão elástica afetando sensivelmente os orbitais orientados com o parâmetro c. Uma vez que a anisotropia elástica

garante uma maior sensibilidade dos parâmetros de rede c quanto à deformação, as ligações A-O e Ti-O variam em maior grau para a deformação biaxial em comparação a uniaxial, em concordância com os parâmetros de rede (**Fig. 5.1**).

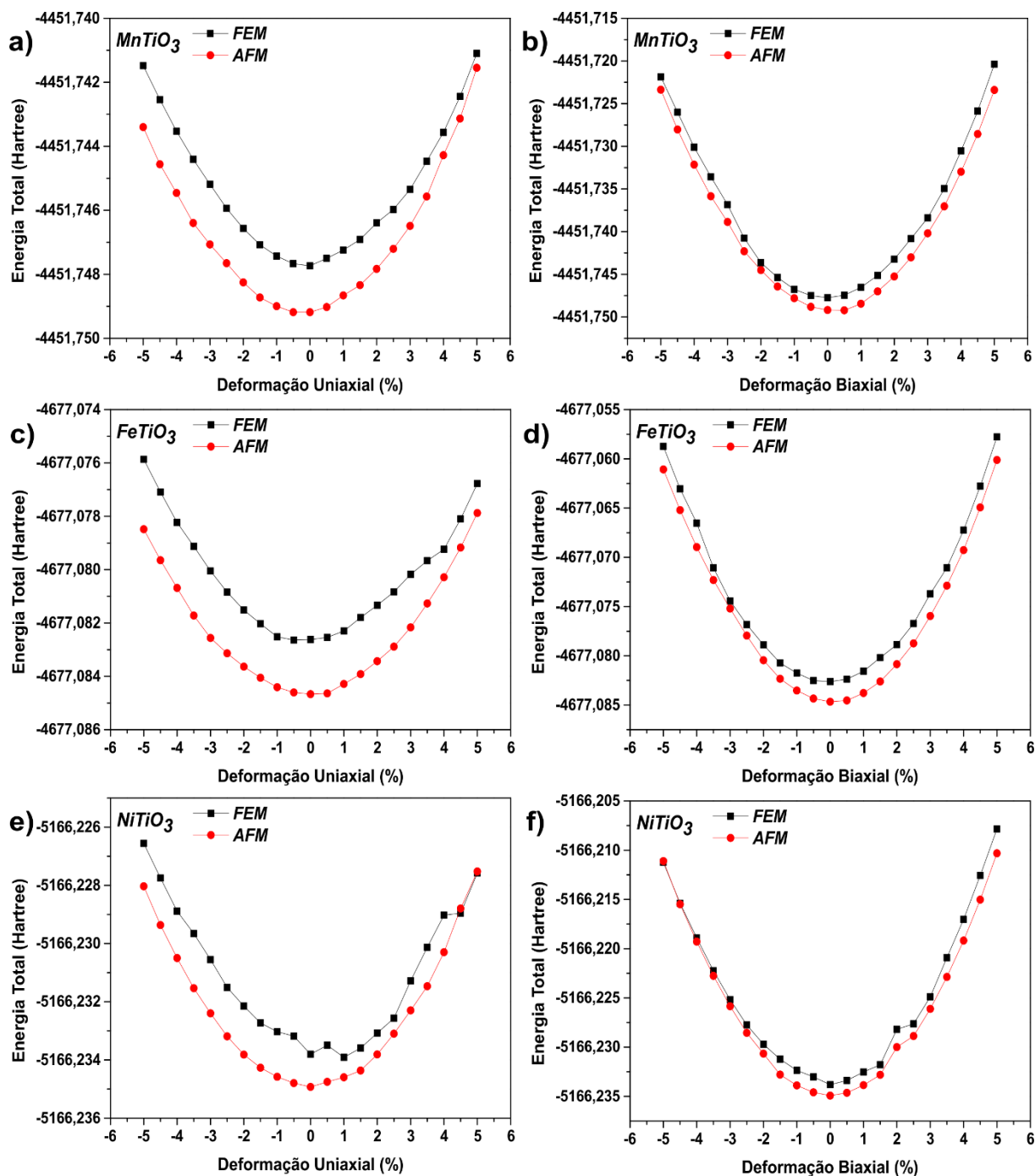
5.2. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Para investigar o efeito das deformações estruturais sobre o acoplamento magnético presente na estrutura R3c dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$), avaliou-se a diferença de energia entre os modelos Ferromagnético (FM) e Antiferromagnético (AFM), como apresentado na **Figura 5.3**.

Primeiramente, para a deformação uniaxial [001] (**Fig. 5.3a, c, e**), observou-se que a região de compressão da célula unitária induz um enfraquecimento do antiferromagnetismo para os materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) uma vez que a diferença de energia entre os modelos diminui. Em particular, para o NiTiO_3 observou-se que ocorre uma inversão da estabilidade acima de 4,5 %, onde o estado fundamental torna-se ferromagnético, enquanto que para os materiais MnTiO_3 e FeTiO_3 o estado AFM permanece estável nas regiões de deformação investigadas. Por outro lado, a expansão mantém aproximadamente constante a diferença de energia entre os estados magnéticos, mantendo a configuração AFM.

Para a deformação biaxial [110] (**Fig. 5.3b, d, f**), observou-se que ambas as regiões de compressão e expansão da célula unitária mantém aproximadamente constante a diferença de energia entre os estados magnéticos para o MnTiO_3 e FeTiO_3 . Contudo, para o NiTiO_3 , notou-se que a região de expansão da célula unitária reduz sensivelmente a diferença de energia entre as configurações AFM e FM, de modo que ocorra uma inversão da estabilidade em -4,5 %, estabilizando o ordenamento FM. Esses resultados confirmam as observações experimentais que sugerem uma dependência do comportamento magnético em relação a deformação epitaxial oriunda da formação de filmes finos de NiTiO_3 sobre um substrato Al_2O_3 .^{39;41-43}

Figura 5.3. Resultados teóricos para a Energia Total das configurações Ferromagnética (FEM) e Antiferromagnética (AFM) em função da deformação (a, c, e) uni- [001] e (b, d, f) biaxial [110] para o MnTiO_3 (a, b), FeTiO_3 (c, d) e NiTiO_3 (e, f).

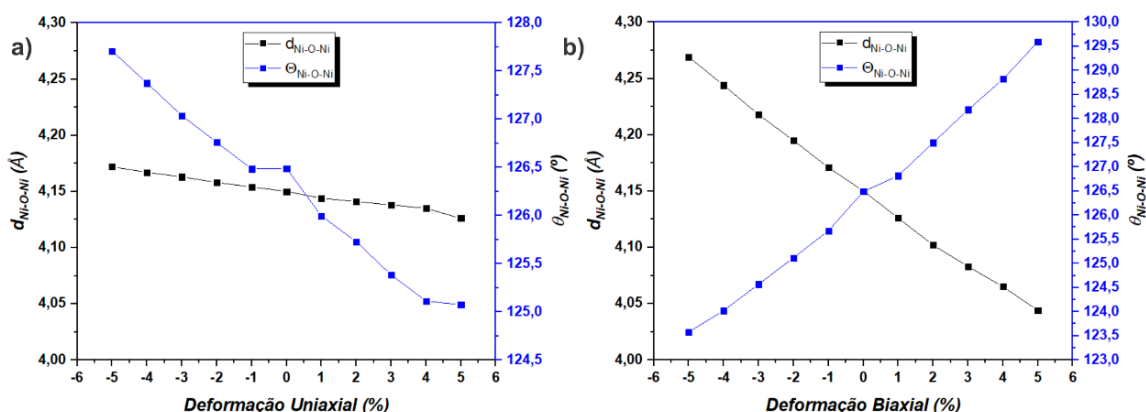


Fonte: O Autor.

A estabilização do estado ferromagnético para o NiTiO_3 pode ser racionalizada a partir da relação entre as propriedades magnéticas (**Fig. 5.3e-f**) e as distâncias e ângulos de ligação nos octaedros $[\text{NiO}_6]$, apresentados na **Figura 5.4**. Para a deformação uniaxial [001] (**Fig. 5.4a**) foi observado que a partir de 4,5 %, os valores para distância e ângulos de ligação Ni-O-Ni

assumem os menores valores. Embora ocorra um encurtamento da distância entre os átomos de Ni, esses se tornam mais ortogonais em relação ao *bulk* sem distorção. Seguindo as regras propostas por Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) esse efeito pode induzir uma menor sobreposição entre os orbitais envolvidos na transferência virtual dos elétrons desemparelhados, resultando em um ordenamento FM.

Figura 5.4. Resultados Teóricos para a distância (d em Å) e ângulo (Θ em °) de ligação Ni-O-Ni em função da deformação (a) uni- [001] e (b) biaxial [110].



Fonte: O Autor.

Em contrapartida, para a deformação biaxial [110] (**Fig. 5.4b**), foi observado que para a expansão da célula (valores positivos) a distância Ni-O-Ni aumenta com o grau de deformação, enquanto o ângulo Ni-O-Ni é reduzido. Combinando esses efeitos é possível assumir que a sobreposição dos orbitais atômicos 3d do Ni e 2p do oxigênio ao longo da conexão Ni-O-Ni é reduzida devido a maior separação entre os cátions e maior ortogonalidade entre os orbitais, resultando em um ordenamento paralelo dos *spins*. Dessa forma, as deformações estruturais uni- e biaxial permitiram a estabilização do estado FM para o NiTiO_3 a partir de um critério magneto-estrutural.

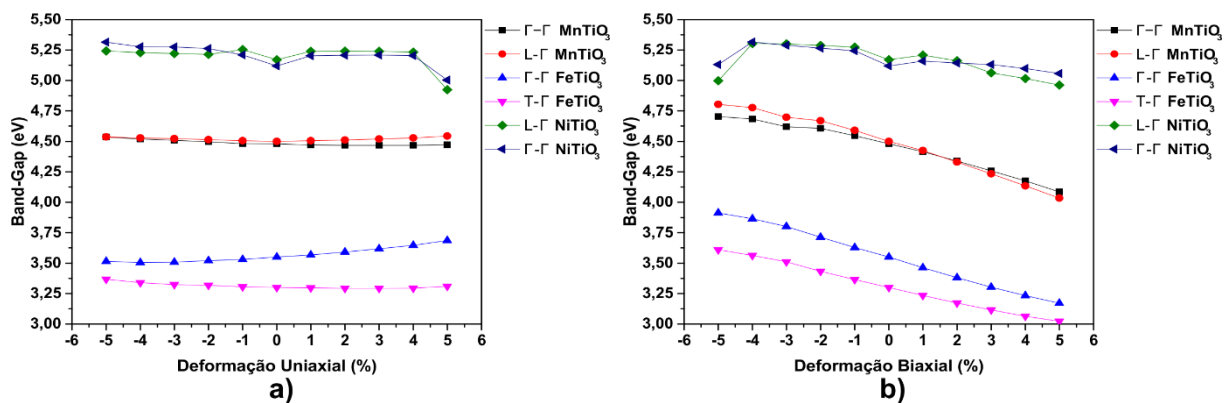
Em relação aos materiais MnTiO_3 e FeTiO_3 , os resultados apresentados na **Figura 5.3** sugerem, mediante a extrapolação das curvas obtidas, uma possível inversão da estabilidade dos estados magnéticos para as regiões de compressão uniaxial e expansão biaxial. Entretanto, espera-se que essa transição ocorra em regiões de alta deformação estrutural, em acordo com as condições utilizadas na síntese desses materiais. Diferentemente do NiTiO_3 , o caráter ferromagnético observado experimentalmente para o MnTiO_3 e FeTiO_3 requer sínteses sob altas pressões (8 - 18 GPa), sugerindo que o estado AFM seja estável em uma maior faixa de deformação estrutural.¹⁵⁰⁻¹⁵¹

5.3.PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

O estudo da estrutura eletrônica dos materiais é fundamental na racionalização das possíveis aplicações tecnológicas que podem ser associadas a esses candidatos. Frente a deformação estrutural, as ligações químicas e os parâmetros de rede variam, constituindo um novo equilíbrio entre as forças atrativas e repulsivas que denotam as propriedades eletrônicas dos materiais. Dessa forma, com objetivo de investigar o efeito das deformações uni- [001] e biaxial [110] sobre as propriedades eletrônicas dos materiais $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$) analisamos a Estrutura de Bandas e a projeção de Densidade dos Estados (DOS) a partir da função de onda otimizada em cada uma das deformações.

A **Figura 5.5** apresenta os valores de *band-gap* direto e indireto dos materiais $ATiO_3$ em função das deformações uni- e biaxial. Para a deformação uniaxial (**Fig. 5.5a**) observou-se que, para o $FeTiO_3$, a compressão da célula unitária induz uma maior diferença entre os valores de *band-gap* indireto e direto, enquanto a região de expansão resulta em uma menor diferença entre essas energias de excitação. Entretanto, o *band-gap* para o $FeTiO_3$ permanece indireto com valor aproximadamente constante (3,30 eV) nas regiões de deformação investigadas. Para a deformação biaxial (**Fig. 5.5b**), o *band-gap* do $FeTiO_3$ apresentou maior mudança em comparação a deformação [001], diminuindo para as regiões de compressão e aumentando para a expansão da célula unitária. Nesse caso, o limite investigado para a compressão resulta em um *band-gap* próximo a 3,00 eV, enquanto o limite de expansão induz um valor próximo a 3,60 eV, evidenciando que a deformação biaxial corresponde a uma ferramenta útil no controle dos valores de *band-gap* para o $FeTiO_3$.

Figura 5.5. Resultados Teóricos para o *band-gap* (eV) direto e indireto dos materiais $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$) em função da deformação (a) uni- [001] e (b) biaxial [110].



Fonte: O Autor.

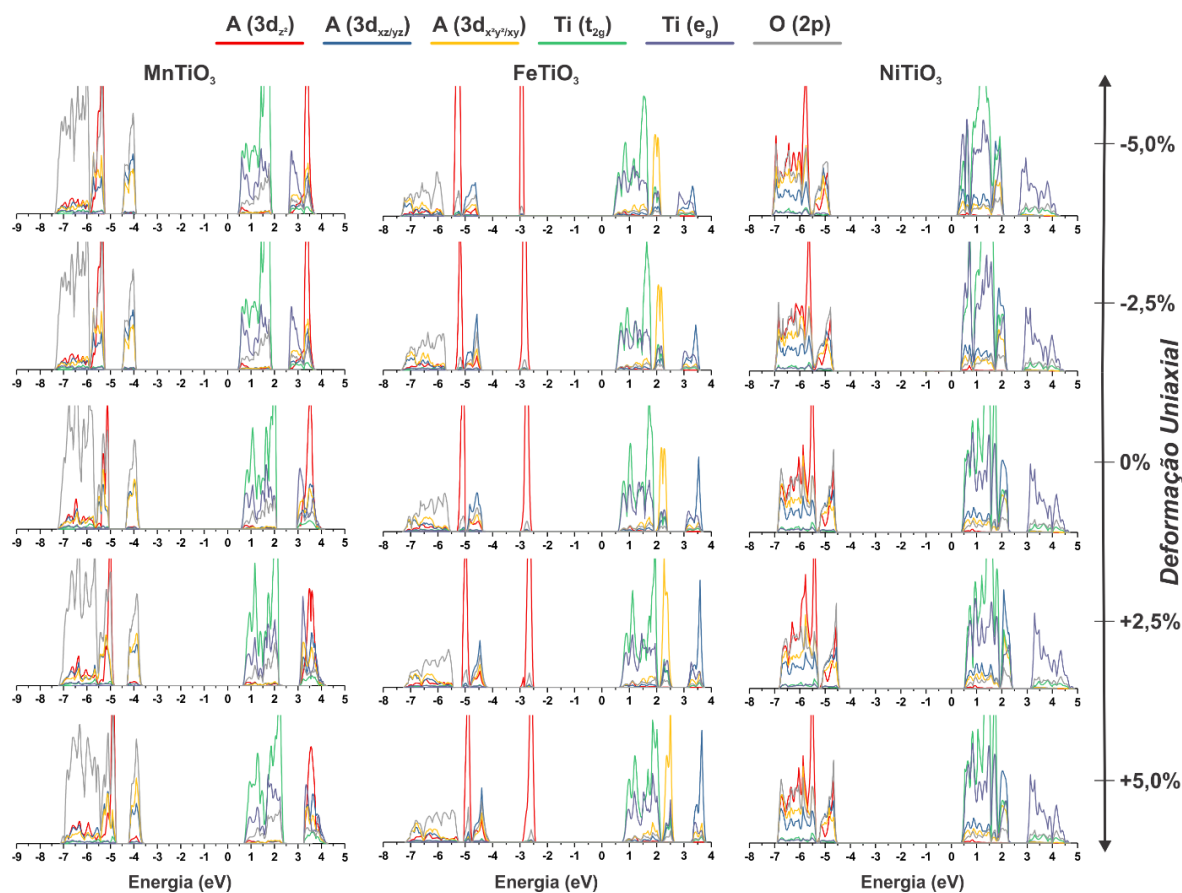
Para o MnTiO_3 , notou-se que em todas as regiões de deformação uni- e biaxial a diferença entre os valores de *band-gap* direto e indireto são inferiores a 0,1 eV, devido ao comportamento linear do máximo da banda de valência (VBM). Além disso, observou-se que para a expansão uniaxial e a compressão biaxial o *band-gap* direto (Γ - Γ) do MnTiO_3 torna-se indireto (L- Γ). Esse resultado indica uma mudança do comportamento eletrônico para esse material, devido à necessidade do acoplamento de fônons nos processos de relaxação do par elétron-buraco. Assim como observado para o FeTiO_3 , a compressão biaxial reduz o valor de *band-gap* para aproximadamente 4,15 eV, enquanto a deformação uniaxial apresenta um valor aproximadamente constante (4,50 eV).

As principais alterações para o *band-gap* em função da deformação uni- e biaxial foram observados para o NiTiO_3 . Nesse caso, ambos mecanismos de deformação induzem uma inversão da natureza do *band-gap* que se torna indireto (L- Γ). Esses resultados explicitam o comportamento linear do topo da banda de valência para esse material, já que a diferença entre os valores de *band-gap* direto e indireto são próximas a 0,1 eV. Além disso, observou-se que os limites de compressão uniaxial e expansão biaxial reduzem sensivelmente os valores de *band-gap*, devido a estabilização do estado FM que perturba a distribuição das bandas induzindo uma maior anisotropia em relação às diferentes regiões de simetria do material.

O comportamento dos máximos e mínimos das BV e BC foram investigados a partir das projeções de Densidade dos Estados em função das deformações uni- [001] (**Figura 5.6**) e biaxial [110] (**Figura 5.7**).

A partir desses resultados foi possível observar que a estrutura eletrônica dos materiais ATiO_3 sem deformação é formada por uma BV composta majoritariamente por estados atômicos 2s e 2p dos átomos de oxigênio combinados com os orbitais de valência dos cátions A (Mn, Fe, Ni), enquanto os orbitais vazios dos cátions A e Ti contribuem para a formação da BC. Além disso, notou-se que a contribuição dos cátions A para a formação da BC aumenta ao longo da série dos metais de transição devido ao preenchimento sequencial dos orbitais 3d, sugerindo uma possível transferência eletrônica entre os níveis t_{2g} e e_g .

Figura 5.6. Densidade de Estados projetada para o MnTiO_3 (Esquerda), FeTiO_3 (Centro) e NiTiO_3 (Direita) em função da deformação uniaxial.



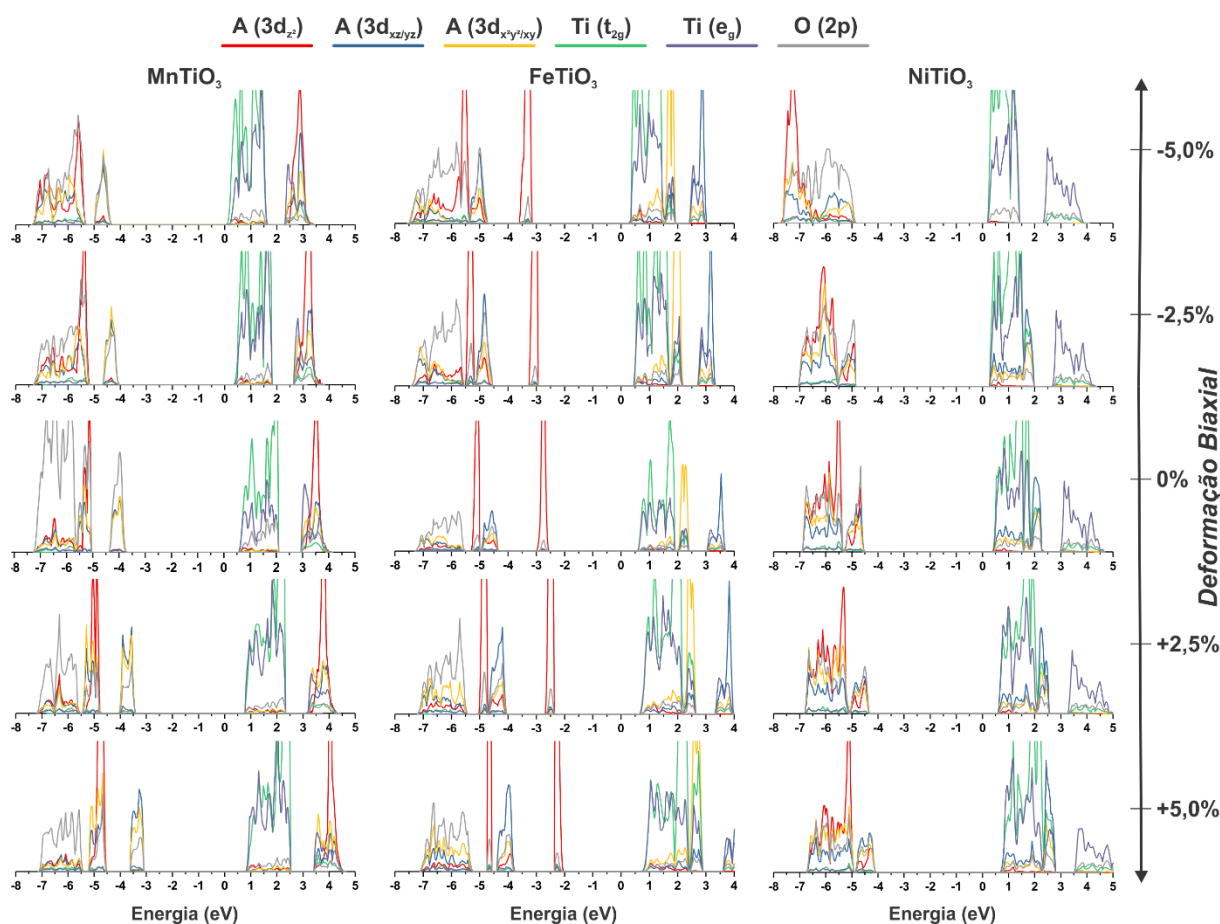
Fonte: O Autor.

Sob o efeito da deformação uniaxial [001] (**Figura 5.6**) as principais modificações foram observadas nas regiões de fronteira da BV e BC devido a variação nos comprimentos de ligação A-O e Ti-O. Nesse caso, a região de compressão induz um deslocamento, principalmente, da BV para uma região de mais alta energia devido ao encurtamento das ligações A-O, ao passo que as ligações Ti-O se tornam mais longas e enfraquecidas. De forma geral, a BV apresenta uma variação de aproximadamente 0,5 eV, enquanto a BC varia em uma taxa menor, uma vez que as deformações estruturais tende a afetar diretamente os orbitais cristalinos ligantes. Dentre os materiais investigados, a maior estabilidade frente a deformação [001] foi observada para o FeTiO_3 , onde as regiões de fronteira mantêm aproximadamente a mesma energia para as regiões de contração e expansão da célula unitária.

Particularmente para o NiTiO_3 , observou-se que a estabilização do estado FM para a contração uniaxial modifica drasticamente a fronteira da BV, de forma que a contribuição majoritária para essa região seja oriunda dos estados eletrônicos do átomo de O (2p), indicando

uma possível transferência eletrônica O(2p)-Ti(3d). Essa alteração na região de fronteira da BV indica que os orbitais $3d_{z^2}$ reduzem sua energia quando comprimidos na direção [001], devido a maior ortogonalidade da conexão Ni-O-Ni que estabiliza um ordenamento paralelo dos *spins*.

Figura 5.7. Densidade de Estados projetada para o MnTiO_3 (Esquerda), FeTiO_3 (Centro) e NiTiO_3 (Direita) em função da deformação biaxial.



Fonte: O Autor.

Em contrapartida, os resultados obtidos para a deformação biaxial [110] (**Figura 5.7**) indicam uma maior sensibilidade das regiões de fronteira, principalmente para BV, em função da compressão/expansão. Nesse caso, a fronteira da BV é perturbada por até 1,0 eV devido ao drástico encurtamento/alongamento das ligações A-O, enquanto a BC apresenta uma menor taxa de variação devido ao menor efeito sobre os octaedros $[\text{TiO}_6]$. Além disso, nota-se que a separação de energia entre os orbitais 3d dos cátions A varia linearmente com a deformação biaxial, em acordo com os resultados apresentados na **Figura 5.1**. Nas regiões de expansão biaxial o encurtamento das ligações A-O aumenta a regularidade dos octaedros $[\text{AO}_6]$ aumentando a degenerescência dos níveis eletrônicos, enquanto a compressão biaxial induz

uma elevada distorção desses cluster resultando em uma maior diferença de energia para esses níveis. Dessa forma, a deformação biaxial é capaz de perturbar a estrutura cristalina dos materiais ATiO_3 de forma que as regiões de fronteira na BV e BC caracterizem o novo balanço entre as forças atrativas e repulsivas que dominam as ligações químicas, funcionando como um mecanismo de controle para os valores de *band-gap* desses materiais.

5.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os modelos de distorção permitiram investigar os efeitos da tensão epitaxial oriunda do crescimento de filmes finos, considerando que as diferenças estruturais filme/substrato resultam em uma deformação uniaxial [001] ou biaxial [110] sob a estrutura dos óxidos multiferróicos ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$). De fato, os modelos propostos foram capazes de reproduzir os resultados experimentais reportados para o NiTiO_3 , bem como prever o comportamento dos materiais MnTiO_3 e FeTiO_3 em função das deformações, servindo como um guia para exploração experimental dessas condições.

Nesse contexto, destaca-se que a deformação epitaxial controla as propriedades ferroelétricas dos materiais investigados, uma vez que o grau de distorção dos *clusters* $[\text{MO}_6]$ varia conforme as regiões de compressão e expansão da célula unitária. Essa desordem resulta, também, em modificações na estrutura eletrônica, sobretudo para as regiões de fronteira das Bandas de Valência e Condução que aumentam e diminuem de energia conforme o alongamento/encurtamento das ligações químicas nos *clusters* $[\text{MO}_6]$, permitindo o controle dos valores de *band-gap*.

Em particular, os resultados magnéticos confirmam as previsões experimentais de um fraco ferromagnetismo observado para filmes finos de NiTiO_3 crescidos sob um substrato de Al_2O_3 , indicando uma competição entre as configurações magnéticas que variam conforme as deformações estruturais.

6. SUPERFÍCIES DOS MATERIAIS ATiO_3 ($A = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$): PROPRIEDADES ENERGÉTICAS, ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS

Óxidos polares, como materiais ferroelétricos, têm sido amplamente investigados devido ao potencial tecnológico no desenvolvimento de dispositivos avançados. Ademais, inúmeros estudos exploram o efeito do campo elétrico aplicado em superfícies ferroelétricas, indicando que a polaridade das superfícies varia sensivelmente em função da perturbação elétrica controlando a polarização espontânea da estrutura cristalina.¹⁵²⁻¹⁵³ Nesse caso, a natureza química associada as superfícies pode ser controlada, resultando em aplicações interessantes, tais como no controle dinâmico de catálises, fotocatalise, fotosíntese artificial, assim como em sensores químicos.¹⁵³⁻¹⁵⁶

Nesse contexto, a investigação relacionada as superfícies de materiais multiferróicos - promissores candidatos para o desenvolvimento da spintrônica - se tornou um tópico interessante devido ao acoplamento dos ordenamentos magnéticos e ferroelétricos. Nesse caso, o nível molecular pode ser descrito por uma combinação entre os efeitos de superfícies e interface que, em comparação ao *bulk*, apresentam diferentes arranjos estruturais e propriedades eletrônicas que induzem inúmeros comportamentos físicos e químicos.

Assim sendo, inúmeros estudos teóricos e experimentais têm sido desenvolvidos para diferentes materiais, destacando o BiFeO_3 como o candidato mais reportado. O primeiro estudo relacionado as superfícies do BiFeO_3 foi desenvolvido por Zhu *et al.*, onde investigou-se a estabilidade termodinâmica e a natureza eletrônica da superfície polar (111) através de cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), evidenciando as diferenças com respeito ao *bulk*.¹⁵⁷ Mais recentemente, Shimada *et al.* reportaram o estudo das superfícies não polares (110) para o BiFeO_3 , sugerindo que o acoplamento magnetoelétrico singular observado para as superfícies é associada ao padrão de rotação da polarização ferroelétrica oriundo da quebra de simetria superficial.¹⁵⁸ Ademais, Dai *et al.* realizaram estudos sistemáticos para elucidar a natureza química, estabilidade termodinâmica e mecanismos de adsorção relacionados a superfície polar (001) do BiFeO_3 . As principais observações relatam que as diferentes terminações ao longo do eixo-z exibem uma polarização espontânea superior a do *bulk*, somado a existência de um ferromagnetismo resultante.¹¹²⁻¹¹³

Apesar do interesse científico e tecnológico sobre os materiais multiferróicos ATiO_3 ($A = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$), as propriedades das superfícies permanecem não esclarecidas devido à dificuldade no tratamento das superfícies polares. Neste estudo, fornecemos informações detalhadas sobre as energias superficiais das superfícies (100), (110), (101), (001), (111) e (012)

dos materiais ATiO_3 obtido dos cálculos de DFT. Em segundo lugar, uma interpretação microscópica das mudanças nos valores das energias superficiais buscou relacionar essas mudanças com o número de elétrons desemparelhados por superfície e coordenação dos metais.

6.1. ENERGIAS DE SUPERFÍCIE E RELAXAÇÃO ESTRUTURAL

A **Tabela 6.1** apresenta os valores de Energia de Superfície para os planos (001), (100), (101), (110), (111) e (012) para os materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$).

Tabela 6.1. Energia de Superfície (E_{surf}) e Coordenações locais para os planos (001), (100), (101), (110), (111) e (012) dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$). Todos os valores de Energia são reportados em J/m^2 .

Superfícies	Energia de Superfície (E_{surf})			Coordenação Local	
	MnTiO_3	FeTiO_3	NiTiO_3	A	Ti
(100)	2,07	2,00	2,43	4	4
(001)	2,64	2,23	2,46	3	3
(110)	0,70	1,57	1,92	5	5
(101)	2,02	2,25	2,78	4	4, 5
(012)	1,98	1,85	2,38	5	5
(111)	3,46	3,89	5,64	5, 3, 2	5, 3

Fonte: O Autor.

Para esclarecer a estrutura das superfícies após o relaxamento, devemos considerar as superfícies complementares resultantes do corte (Z^+ e Z^-). Em materiais polares, cada terminação superficial exibe um ambiente químico singular que permite diferentes graus de relaxamento superficial e, conseqüentemente, diferentes redistribuições da densidade eletrônica.

Primeiramente, consideramos a superfície não-polar (110). Nesse caso, as terminações complementares são iguais, eliminando o momento de dipolo perpendicular à superfície. O arranjo da superfície foi descrito por uma coordenação local com coordenação cinco para os átomos A/Ti, isto é, *clusters* $[\text{AO}_5]$ e $[\text{TiO}_5]$, respectivamente. Após a otimização, observou-se que os átomos de oxigênio superficiais e sub-superficiais se deslocaram em direção aos cátions

A e Ti para estabilizar a configuração atômica, através de um pequeno encurtamento das distâncias de ligação Ti-O e A-O.

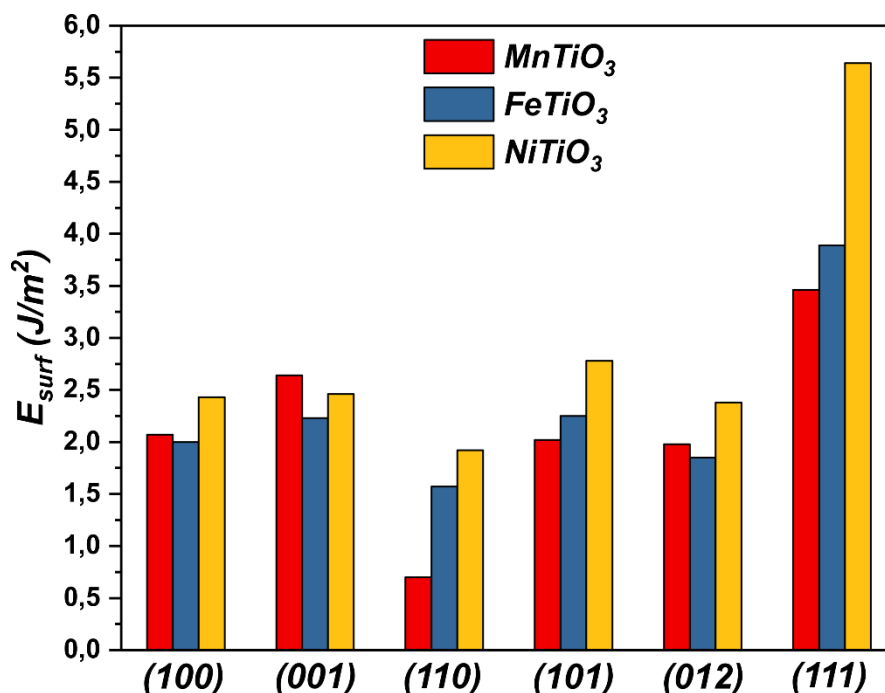
A superfície (012) também apresentou *clusters* $[AO_5]$ e $[TiO_5]$, mas em terminações opostas devido à polaridade na superfície. Em ambas as terminações, os átomos de O se movem em direção aos metais para estabilizar o efeito da ligação clivada, reduzindo o comprimento das ligações A-O e Ti-O.

Para as superfícies (101) e (100), observou-se um grau de coordenação mais baixo para os cátions A e Ti. No primeiro caso, a terminação positiva da superfície (101) exibiu *clusters* $[AO_4]$ e $[TiO_4]$, enquanto que a terminação oposta apresentou *clusters* $[AO_4]$ e $[TiO_5]$, respectivamente. Para a superfície (100), a terminação positiva apresentou *clusters* $[AO_3]$ e $[TiO_4]$, respectivamente, enquanto que a terminação oposta exibiu *clusters* $[AO_4]$ e $[TiO_4]$. O valor mais baixo do número de coordenação observado para a superfície (100) em relação à (101), resultou em uma leve instabilidade para esta orientação (**Tab. 6.1**). Além disso, essa disposição atômica implicou maiores deslocamentos dos íons O e Ti após a otimização.

A superfície (001) foi terminada por *clusters* $[AO_3]$ e $[TiO_3]$ com a terminação positiva (negativa) composta por cátions Ti (A). Os valores mais baixos de coordenação para essa superfície resultaram em um maior grau de relaxação em relação às demais, uma vez que um maior deslocamento atômico se faz necessário para reduzir o efeito das ligações clivadas na superfície. A superfície (111) apresentou os maiores valores de E_{surf} (**Tab. 6.1**) em acordo com as coordenações A_{5c} , Ti_{5c} , Ti_{3c} e A_{2c} para a terminação positiva, enquanto que ao longo da direção oposta foi descrita por átomos de A_{5c} , Ti_{5c} , Ti_{3c} , e A_{3c} . Este arranjo requer os maiores deslocamentos atômicos na redistribuição da densidade eletrônica, resultando em um maior grau de instabilidade energética.

De um ponto de vista termodinâmico, a comparação entre os valores de E_{surf} permite descrever a ordem de estabilidade dos planos. Nesse caso, observou-se que a ordem de estabilidade termodinâmica das superfícies investigadas varia em função das modificações químicas na estrutura R3c dos materiais $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$), indicando que as propriedades das superfícies são dependentes das características químicas associadas as ligações químicas A-O e Ti-O. O gráfico apresentado na **Figura 6.1** apresenta os valores de E_{surf} para os diferentes planos em função dos materiais investigados.

Figura 6.1. Energia de Superfície (E_{surf} em J/m^2) para os planos (100), (001), (110), (101), (012) e (111) em função dos diferentes materiais $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$).



Fonte: O Autor.

Primeiramente, observou-se que o plano (110) corresponde a superfície mais estável dentre os investigados em todos os materiais, confirmando que as superfícies não-polares correspondem aos planos mais estáveis devido ao caráter neutro associado a distribuição dos átomos ao longo do eixo vertical, como demonstrado pela classificação de Tasker Tipo-1. Por outro lado, a superfície polar (111) corresponde ao plano mais instável para todos os materiais devido à baixa coordenação dos cátions ao longo dos planos associado ao alto momento de dipolo perpendicular à superfície (Tipo-3 Tasker).

Ademais, para o $MnTiO_3$ observou-se que a ordem decrescente de estabilidade é dada como $(110) > (012) > (101) > (100) > (001) > (111)$, enquanto que os materiais $FeTiO_3$ e $NiTiO_3$ a ordem de estabilidade é $(110) > (012) > (100) > (001) > (101) > (111)$. Dessa forma, notou-se que ocorre uma inversão da ordem de estabilidade para as superfícies (100), (001) e (101), uma vez que a superfície (101) corresponde ao 3º plano mais estável para o $MnTiO_3$ enquanto que para os materiais $FeTiO_3$ e $NiTiO_3$ corresponde ao 2º mais instável. Esse resultado pode ser explicado pelo comportamento químico das ligações A-O e Ti-O que varia ao longo da série dos titanatos de metais de transição investigados. Embora a coordenação dos metais ao longo desse plano seja maior, o deslocamento iônico permitido é menor devido a maior densidade para os materiais $FeTiO_3$ e $NiTiO_3$.

Em um aspecto geral, observou-se que os valores de E_{surf} aumentam conforme a série dos metais de transição (**Fig. 6.1**) devido ao maior caráter covalente das ligações A-O, como discutido no **Capítulo 4**.

6.2. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DAS SUPERFÍCIES

A compreensão das propriedades eletrônicas nas superfícies dos materiais possibilita um maior entendimento da distribuição da densidade eletrônica ao longo dos planos, permitindo a explicação de resultados obtidos para diferentes arquiteturas de um mesmo material (morfologia, filmes finos e etc.). Nessa seção os resultados de EB e DOS são discutidos separadamente para cada material ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) com objetivo de esclarecer as propriedades eletrônicas em cada uma das superfícies investigadas.

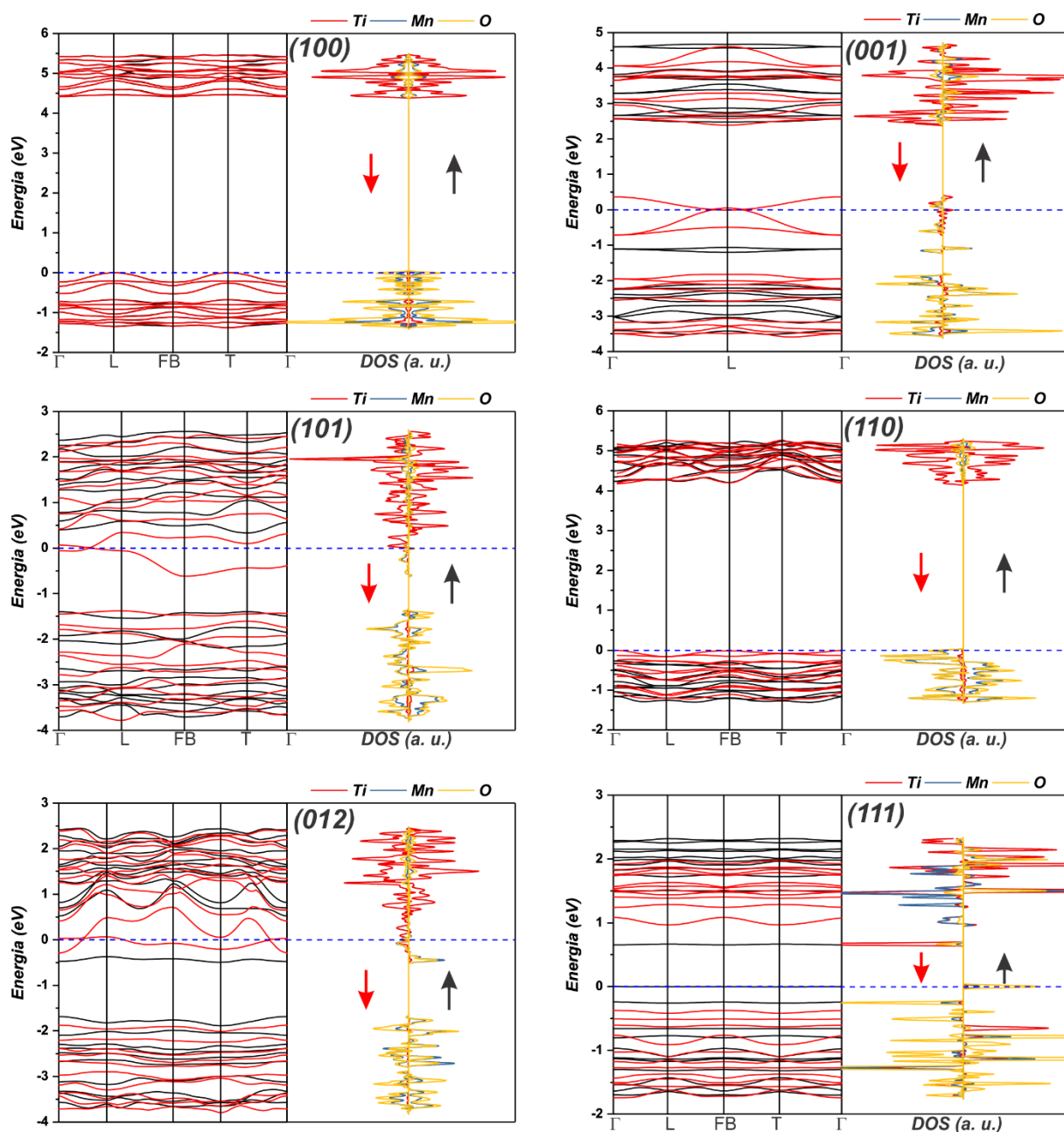
A **Figura 6.2** apresenta os resultados de EB e DOS para as superfícies (001), (100), (101), (110), (111) e (012) do MnTiO_3 . Nesse caso, foi possível observar que as superfícies (110) e (100) mantêm o caráter semicondutor observado no *bulk* do material (**Capítulo 4**), com valores de *band-gap* iguais a 4,18 e 4,41 eV, respectivamente, sendo que a pequena diminuição no valor de energia (4,48 $\Gamma - \Gamma$ no *bulk*) pode ser correlacionado com a menor coordenação dos cátions expostos nessas superfícies. Em relação a natureza das excitações eletrônicas, observou-se que a superfície (100) altera o *band-gap* para uma transição indireta entre os pontos L-FB, enquanto que a superfície (110) mantém a natureza direta entre os pontos $\Gamma - \Gamma$. Esse aspecto é importante do ponto de vista das aplicações tecnológicas que se baseiam nas transições ópticas como a fotocatalise, uma vez que a transição eletrônica é facilitada para as excitações que ocorrem nos mesmos pontos de simetria, enquanto que a separação das cargas nos portadores (e^- e h^+) ocorre mais espontaneamente em materiais com *band-gap* indireto.

Ademais, em relação aos diagramas de DOS para essas superfícies, observou-se o mesmo padrão de distribuição relatado para o *bulk*, sendo que o topo da BV é majoritariamente formada por orbitais cristalinos formados pela sobreposição dos orbitais 2p e 3d dos átomos de O e Mn, respectivamente, enquanto a BC é predominantemente composta pelos orbitais 3d dos átomos de Ti.

Em contrapartida, os diagramas obtidos para as superfícies (001), (101), (012) e (111) mostram modificações importantes na estrutura eletrônica do MnTiO_3 que passa a apresentar um comportamento meio-metálico, uma vez que as bandas para uma orientação de *spin* possuem um comportamento de semicondutor, enquanto a banda com orientação inversa apresenta um comportamento metálico (condutor) com 100% de polarização de *spin*. Essa

natureza semi-metálica é importante tecnologicamente, pois o desempenho dos dispositivos spintrônicos depende da polarização de *spin* da corrente e, portanto, materiais altamente spin-polarizados são requeridos.¹⁵⁹

Figura 6.2. Estrutura de Bandas e DOS projetado sobre os átomos para as superfícies (100), (001), (110), (101), (012) e (111) do MnTiO_3 . Em todos os casos o nível de Fermi foi definido como zero.



Fonte: O Autor.

A perturbação do nível de Fermi nessas superfícies mostrou que os planos (001), (101) e (012) são semicondutores em relação aos canais de *spin* majoritário e condutores (metais)

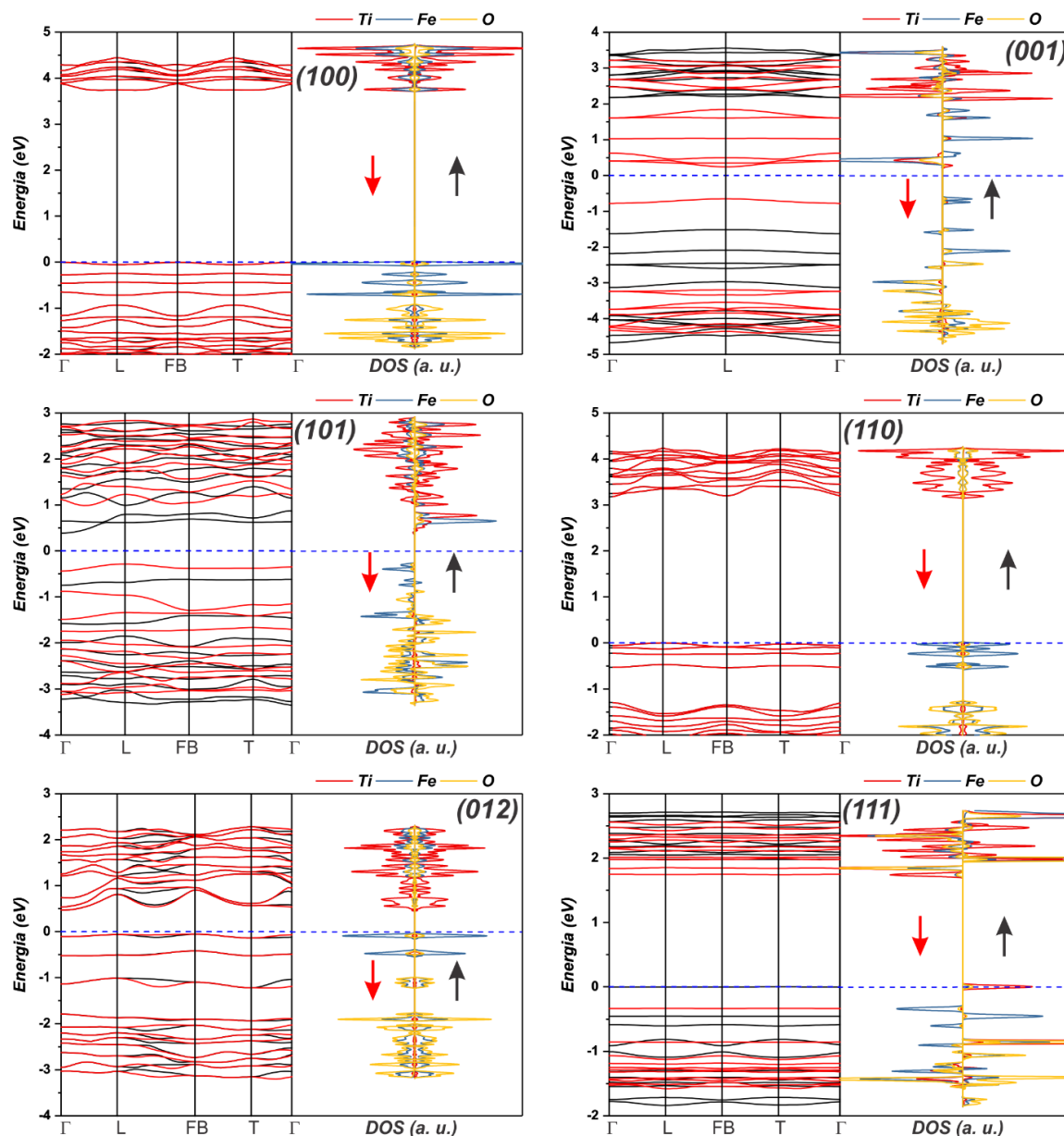
quanto a orientação oposta do spin (*spins* minoritários), enquanto a superfície (111) apresenta um caráter metálico para a orientação de *spin* majoritário. Nesses planos, a alteração na estrutura eletrônica pode ser compreendida a partir do número de coordenação dos cátions Mn e Ti nos clusters que compõem as superfícies (**Tab. 6.1**), uma vez que a clivagem ao longo dessas direções reduz sensivelmente a esfera de coordenação dos metais centrais favorecendo os processos de transferência de carga entre as espécies metálicas com objetivo de redistribuir a densidade eletrônica. De fato, os diagramas de DOS para tais superfícies indicam que o comportamento meio-metálico é diretamente associado a presença de orbitais 3d dos átomos de Ti que passam a ocupar a região de fronteira entre a BV e BC, indicando um mecanismo de redução para gerar espécies Ti^{3+} e, conseqüentemente, níveis intermediários na região do *band-gap*.

A **Figura 6.3** apresenta os resultados de EB e DOS para as superfícies (001), (100), (101), (110), (111) e (012) do $FeTiO_3$. Nesse caso, observou-se que o comportamento meio-metálico foi encontrado apenas para a superfície (111) que, assim como para o $MnTiO_3$ (**Fig. 6.2**), possui um caráter metálico para a orientação de *spin* majoritário e semicondutor para o canal minoritário. O diagrama de DOS reforça a distribuição observada para o $MnTiO_3$, onde os orbitais 3d dos átomos de Ti passam a ocupar a região de fronteira na BV indicando um possível mecanismo de transferência de carga.

Para as demais superfícies, foi possível observar a existência de um valor reduzido de *band-gap* em comparação ao modelo de *bulk* (3,30 T- Γ – **Tab. 4.4**). Especificamente, os valores de *band-gap* calculados foram iguais a 0,47 (L- Γ), 0,89 (L-L), 1,00 (FB- Γ), 3,18 (L- Γ) e 3,74 (FB-L) para as superfícies (012), (001), (101), (110) e (100), respectivamente. Assim sendo, as superfícies (012), (001) e (101) apresentam uma redução significativa do valor de *band-gap* o que pode ser associado ao baixo número de coordenação nas superfícies. Por outro lado, a superfície (100) resultou num aumento do valor de *band-gap* em comparação ao *bulk* indicando que a exposição desse plano deve resultar em transições eletrônicas mais energéticas do que as envolvidas na matriz, reduzindo a geração de espécies portadoras de carga (e^-h^+).

Embora os valores de *band-gap* sejam alterados em comparação ao *bulk*, o padrão de distribuição dos estados eletrônicos permaneceu inalterada, sendo a BV majoritariamente composta por orbitais 3d preenchidos do Fe hibridizados com os orbitais 2p dos átomos de O, enquanto a BC é formada particularmente por estados eletrônicos disponíveis 3d do Ti.

Figura 6.3. Estrutura de Bandas e DOS projetado sobre os átomos para as superfícies (100), (001), (110), (101), (012) e (111) do FeTiO_3 . Em todos os casos o nível de Fermi foi definido como zero.



Fonte: O Autor.

Em relação a natureza das excitações, notou-se que as transições permanecem indiretas, sendo que a fronteira da BV apresenta uma distribuição singular para cada superfície, resultando em transições que ocorrem a diferentes regiões de simetria do sólido. Esse aspecto, favorece a separação dos portadores de carga (e^-h^+) que, juntamente aos valores reduzidos de *band-gap*, indicam um interessante potencial tecnológico em dispositivos baseados em transições ópticas como fotocatalisadores.

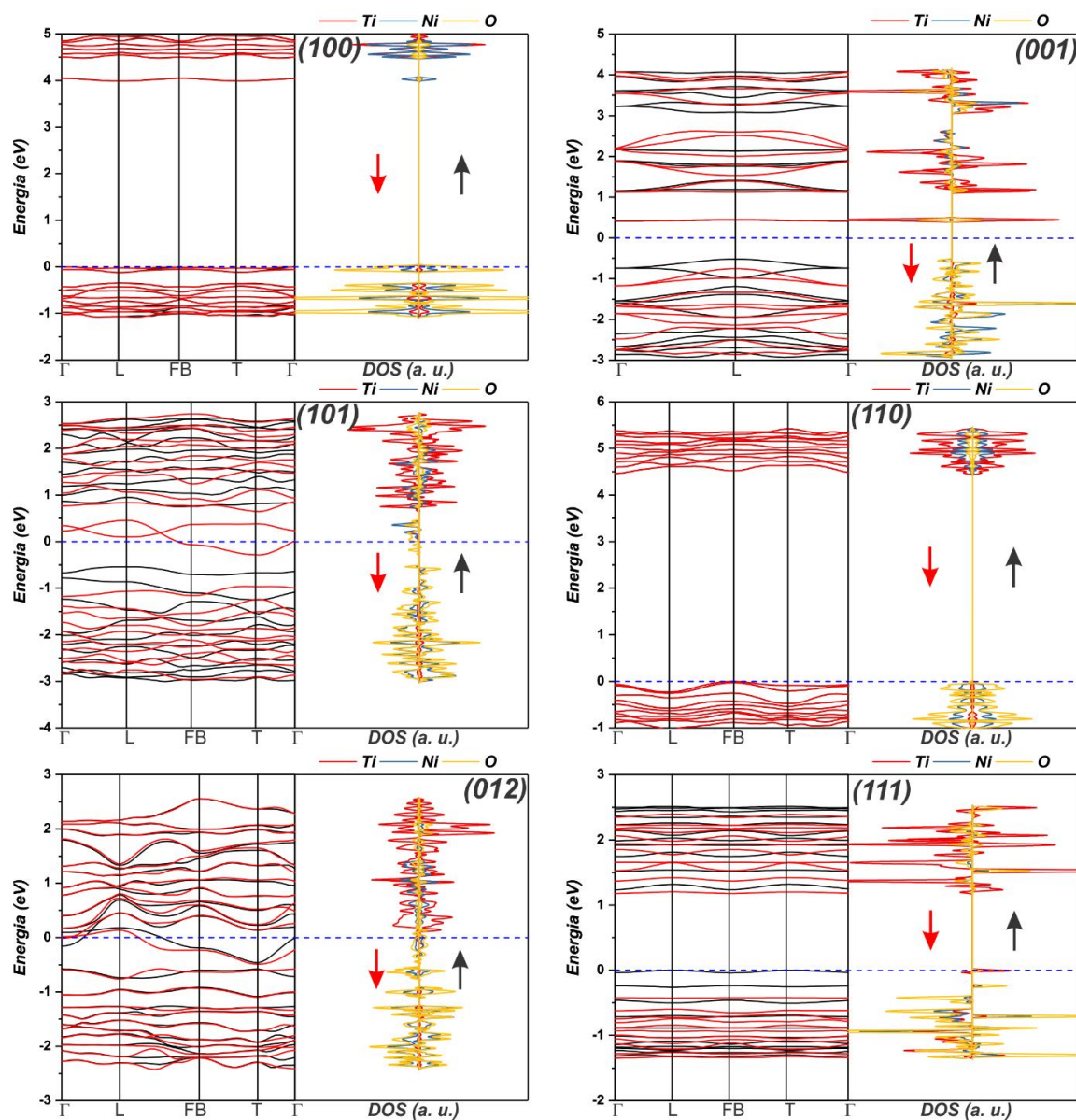
Por fim, a **Figura 6.4** apresenta os resultados de EB e DOS para as superfícies (001), (100), (101), (110), (111) e (012) do NiTiO_3 . Para esse material, as superfícies (101) e (012) apresentam uma alteração do caráter semicondutor observado para o *bulk* (5,12 L- Γ – **Tab. 4.4**), sendo que a superfície (101) apresenta um caráter meio-metálico com o nível de Fermi que cruza o canal minoritário de *spin*, enquanto a superfície (012) passa a exibir um comportamento condutor (metal) para ambos os canais. Os diagramas de DOS para esses planos indicam o aparecimento de níveis intermediários na região do *band-gap* devido a transferência de carga que ocorre nas superfícies gerando espécies Ti^{3+} , como observado para os materiais MnTiO_3 e FeTiO_3 .

Por outro lado, as superfícies (100), (001), (110) e (111) apresentaram valores de *band-gap* iguais a 3,99 (Γ -L), 0,95 (L-L), 4,46 (FB- Γ) e 1,23 (L- Γ), respectivamente. Esses valores indicam reduções mais pronunciadas para as superfícies (001) e (111) devido ao menor número de coordenação dos cátions ao longo dos planos, enquanto que as superfícies (100) e (110) apresentam valores reduzidos em torno de 1,13 e 0,66 eV em comparação ao *bulk*, indicando que a exposição dessas superfícies contribui para facilitar os mecanismos de excitação eletrônica nesse material. Ademais, notou-se que a natureza do *band-gap* foi alterada apenas para o plano (001) que apresenta excitação direta as regiões de fronteira da BV e BC localizadas no ponto de simetria L.

Os diagramas de DOS para as superfícies (100), (001), (110) e (111) mostram que apesar da redução do valor de *band-gap*, a distribuição dos estados eletrônicos permanece inalterada, como discutido anteriormente para os materiais MnTiO_3 e FeTiO_3 .

Em um aspecto geral, os resultados apresentados anteriormente evidenciam que a exposição dos planos (100), (001), (110), (101), (012) e (111) contribui para geração de intrigantes propriedades eletrônicas oriundas da redução dos valores de *band-gap* a partir da criação de estados intermediários relacionados a redução da coordenação dos cátions, bem como a atribuição do caráter meio-metálico para algumas superfícies, aumentando seu potencial de aplicação em dispositivos fotocatalíticos e spintrônicos.

Figura 6.4. Estrutura de Bandas e DOS projetado sobre os átomos para as superfícies (100), (001), (110), (101), (012) e (111) do NiTiO_3 . Em todos os casos o nível de Fermi foi definido como zero.



Fonte: O Autor.

Com objetivo de esclarecer as propriedades magnéticas das superfícies (100), (001), (110), (101), (012) e (111), bem como justificar a ocupação dos orbitais 3d do Ti observado nos diagramas de DOS (**Fig. 6.2 – 6.4**), avaliou-se o momento magnético local para os cátions expostos ao longo dos planos, como apresentado na **Tabela 6.2**. É importante salientar que nesse estudo todas as superfícies mantiveram a configuração antiferromagnética do tipo G como estado fundamental, bem como observado para o *bulk* (**Tab. 4.3**).

Tabela 6.2. Coordenações locais (N_{coord}) e valores de momento magnético (μ_B) para os planos (001), (100), (101), (110), (111) e (012) dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$).

Superfície	Terminação	Sítio	N_{coord}	Momento magnético (μ_B)		
				MnTiO ₃	FeTiO ₃	NiTiO ₃
(110)	-	A	5	-4,75	3,73	-1,73
		A	5	4,75	-3,73	1,73
(012)	Z^+	A	5	4,72	3,72	1,69
		A	5	-4,52	-3,72	-1,69
		O	-	-0,321	-	-
(101)	Z^+	A	4	4,74	3,74	1,66
		O	-	-	-	0,03
	Z^-	A	4	-4,61	-3,74	-1,68
		O	-	-0,12	-	-
(100)	Z^+	A	4	-4,76	-3,73	-1,69
		A	4	4,76	3,73	1,69
	Z^-	A	4	-4,74	-3,71	-1,74
		A	4	4,74	3,71	1,74
(001)	Z^+	Ti	3	-0,46	-0,74	-
	Z^-	A	3	-4,36	-3,71	-1,69
(111)	Z^+	A	5	-4,75	-3,62	1,69
		A	2	4,53	2,97	-0,96
		Ti	3	-0,22	0,95	-1,00
		A	5	4,73	3,61	1,60
	Z^-	A	3	-3,86	-2,95	-0,95
		Ti	5	0,45	-	-0,65
		Ti	3	-0,96	-0,97	-0,60

Fonte: O Autor.

A partir desses resultados foi possível observar que a distribuição de *spin* ao longo das superfícies (110), (012), (101) e (100) apresentaram valores similares aos reportados para o *bulk* (Tab. 4.3), evidenciando que a estabilização do estado magnético é realizada pela ocupação dos orbitais 3d dos cátions A. Esses resultados mostram que a coordenação local desses planos (A_{5c} e A_{4c}) pode estabilizar as propriedades magnéticas através de um rearranjo de densidade de carga associado ao deslocamento aniônico e encurtamento das distâncias de ligação A-O.

Em contraste, para as superfícies polares (001) e (111), observou-se uma população de *spin* singular tanto para terminação positiva como negativa, que podem estar diretamente associadas ao menor número de coordenação dos metais expostos. No plano (001), a terminação positiva exibiu um Ti_{3c} magnético para os materiais MnTiO_3 e FeTiO_3 , indicando a existência de espécies Ti reduzidas. Por outro lado, a terminação negativa desses materiais mostrou um momento magnético reduzido nos centros A_{3c} , mostrando que a presença de sítios com baixa coordenação é capaz de modificar a distribuição da densidade de carga ao longo do plano.

Um comportamento semelhante foi observado para a superfície (111), onde a existência de sítios de A/Ti com coordenação 3 resultou em uma população de spin reduzida para os clusters de A, ao passo que os centros de Ti com baixa coordenação tornam-se magnéticos para todos os materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$). Do ponto de vista das aplicações tecnológicas, este mecanismo é muito interessante por causa da possibilidade de induzir o magnetismo superficial localizado em cátions não magnéticos.

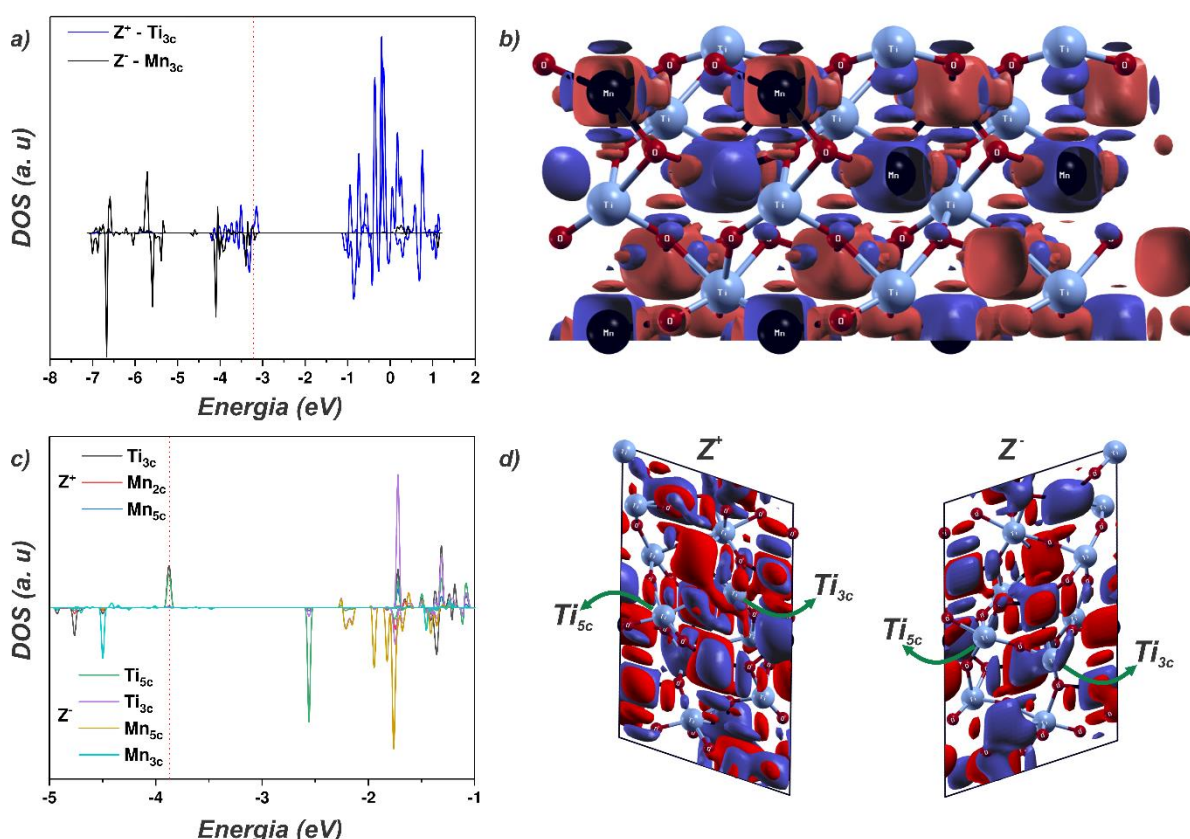
A existência de espécies magnéticas de Ti tem sido sistematicamente investigada por meio de esforços teóricos ou experimentais, principalmente para o TiO_2 .¹⁶⁰⁻¹⁶¹ Entretanto, vários autores relatam uma possível transferência de carga $A^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow A^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ em materiais derivados de ilmenita como os titanatos de metais de transição ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$). Esse mecanismo foi associado à existência da conexão intermetálica A-O-Ti-O-A, que aprimora o processo de transferência de carga através da deformação da rede.¹⁶²⁻¹⁶³ Em nosso estudo, o processo de clivagem dos planos (001) e (111) induziu uma exposição de cátions com baixo número de coordenação, promovendo a transferência de carga entre os centros A^{2+} e Ti^{4+} (**Tab. 6.2**), justificando os resultados observados anteriormente para as superfícies meio-metálicas.

Para esclarecer as características eletrônicas associadas às espécies magnéticas de Ti ao longo das superfícies (001) e (111), as projeções de densidade dos estados (DOS) e as isosuperfícies de spin foram analisadas. Nesse caso, apresentam os resultados obtidos para o MnTiO_3 , como mostrado na **Figura 6.5**, com objetivo de resumir a discussão do comportamento magnético não-usual observado para todos os materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$).

Os resultados obtidos mostram uma distribuição de densidade eletrônica incomum perto da região de fronteira para a BV para as superfícies (001) e (111). Em ambos os casos, nota-se a maior contribuição de orbitais 3d para os átomos de Mn/Ti hibridizados aos orbitais atômicos 2p (O). Em comparação com o perfil DOS relatado para o *bulk*, as principais diferenças estão associadas com a presença de orbitais ocupados de Ti 3d, confirmando a existência de espécies reduzidas de Ti. Este mecanismo é atribuído aos efeitos do campo cristalino associados aos cátions com baixos números de coordenação, porque os átomos de oxigênio ausentes ao longo da superfície induzem uma perturbação na degenerescência dos níveis eletrônicos 3d, permitindo a localização de elétrons desemparelhados nos orbitais disponíveis do Ti. De maneira similar, a coordenação reduzida para o Mn modificou a distribuição dos níveis de energias para os seus orbitais 3d, principalmente para os orbitais direcionados no eixo z. Além disso, podemos argumentar que a existência de espécies reduzidas de Ti sugere um aumento do magnetismo superficial para as superfícies (001) e (111).

adicionadas ao *band-gap* reduzido, comparado ao bulk, indicando um mecanismo de metalização da superfície, resultando no comportamento meio-metálico relatado anteriormente. Essa discussão pode ser estendida aos materiais FeTiO_3 e NiTiO_3 que apresentam comportamentos similares para a distribuição de *spin*.

Figura 6.5. Projeções da densidade de estados (a, c) e densidades de spin (b, d) para superfícies (001) e (111) do material MnTiO_2 . As bolas preta, azul e vermelha representam os íons Mn, Ti e O, respectivamente. As superfícies azul e vermelha correspondem às densidades de *spin-up* e *spin-down*.



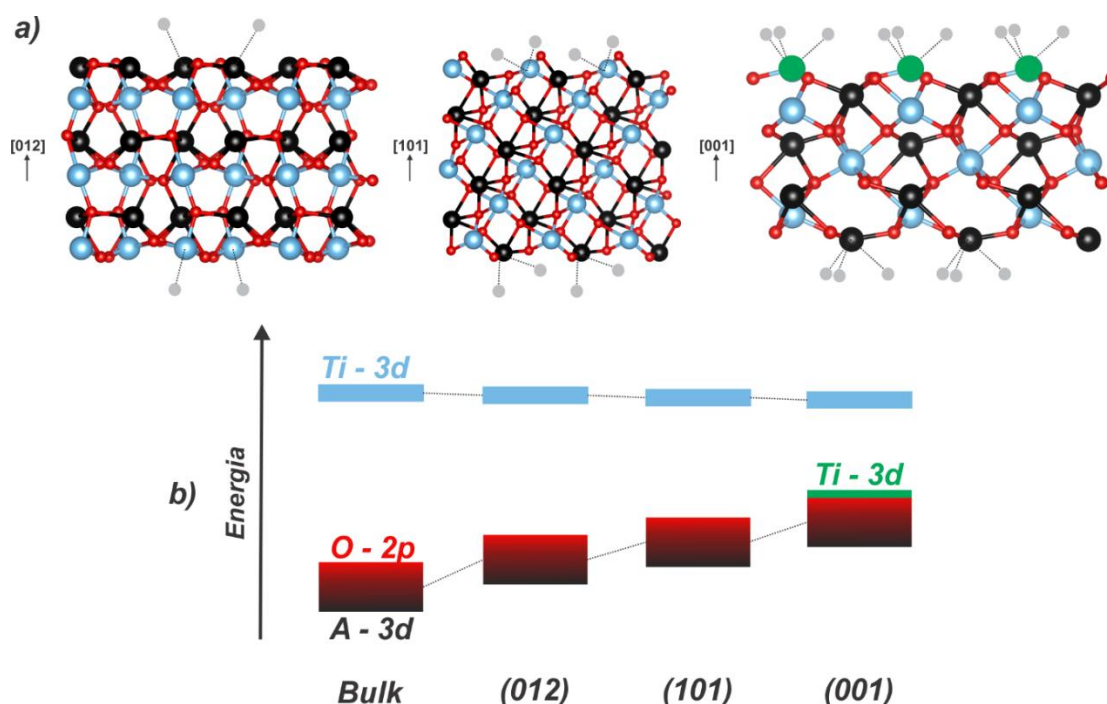
Fonte: O Autor.

Além disso, os resultados observados do DOS foram confirmados pelas isosuperfícies de spin (Fig. 3 b, d), indicando que os cátions Ti_{3c} exibiram uma população de spin que foi fundamental para aumentar o momento magnético perpendicular ao plano da superfície. Além disso, observou-se que os cátions Ti_{5c} comportaram-se como cátions não magnéticos $3d^0$, provando que a redução da coordenação é o principal fator para induzir efeitos magnéticos para esse metal. O reordenamento da densidade eletrônica nas superfícies (001) e (111) devido à redução da coordenação dos cátions A e Ti sugere um caráter altamente reativo frente as outras superfícies. Além disso, resultados semelhantes foram relatados para outros materiais de estado

sólido, indicando que o efeito da redução da coordenação corresponde a um mecanismo fundamental para induzir magnetismo superficial a partir da ocupação de *spin* em cátions magnéticos e não magnéticos.¹⁶⁴⁻¹⁶⁵

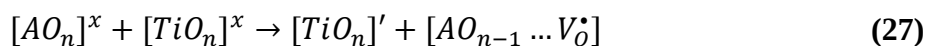
Em um aspecto geral, o processo de clivagem ligado às superfícies origina diferentes tipos de sítios com baixas coordenações a partir da existência de ligações pendentes - um processo inerente associado à estratégia de clivagem adaptada à simetria, sem qualquer alteração na estequiometria dos cristais. Nesse caso, as geometrias locais são notavelmente diferentes em comparação com o *bulk*. Neste estudo, as superfícies investigadas podem exibir três tipos de clusters ao longo dos planos: $[MO_5]$, $[MO_4]$ e $[MO_3]$ ($M = Mn, Fe, Ni$ e Ti). Considerando a reorganização da densidade eletrônica nas superfícies, o grau de coordenação do metal modificou a distribuição dos níveis de energia para a BV, conforme apresentado nas **Fig. 6.2-6.5**. Portanto, a transferência de carga é responsável pelo magnetismo na superfície e a geração de espécies magnéticas de Ti pode ser entendido a partir da perturbação eletrônica associado aos orbitais de valência de oxigênio ligados a conexão $[AO_nV_o^x] - [TiO_nV_o^x]$. A **Figura 6.6** representa esquematicamente a existência de uma, duas e três ligações pendentes nas superfícies investigadas, o que induz a perturbação nos níveis de energia dos átomos restantes.

Figura 6.6. Esquema para representar as geometrias locais para as superfícies (a) (012), (101) e (001) e seu (b) diagrama de nível de energia. As bolas preta, azul, vermelha e verde representam os íons A^{2+} ($A = Mn, Fe, Ni$), Ti^{4+} , O^{2-} e Ti^{3+} , respectivamente. As linhas tracejadas representam as ligações pendentes.



A combinação dos resultados de DOS (**Fig. 6.2-6.5**) e análise da população de spin (**Tab. 6.2**) nos permite observar que a existência de ligações pendentes nas superfícies investigadas criou níveis intermediários na vizinhança da região do *band-gap*. Assim, a desordem local associada aos cátions com baixos números de coordenação aumentou a energia da BV através de perturbações na distribuição de energia do campo cristalino para os orbitais 3d somada à reordenação eletrônica com o aumento da energia dos orbitais O (2p) remanescentes. Com o aumento do número de ligações pendentes, a parte superior do BV mudou drasticamente, principalmente pelo aumento de energia dos estados eletrônicos 2p ocupados, favorecendo a interação $[AO_nV_o^x] - [TiO_nV_o^x]$, que estabilizou a ocupação dos orbitais Ti (3d).

Além disso, analisando o ambiente local para os átomos de Ti reduzidos, observou-se que os átomos de oxigênio das camadas subsuperficiais se moveram em direção ao átomo de Ti exposto para redistribuir a densidade eletrônica ao longo da superfície. Por outro lado, o arranjo local para os *clusters* $[AO_6]$ subsuperficiais foi alterado devido ao fortalecimento da conexão $[AO_nV_o^x] - [TiO_nV_o^x]$. Então, é possível assumir uma transferência de carga mediada por oxigênio entre os clusters $[AO_n]$ e $[TiO_n]$ ($n = 4, 5, 6$) usando a notação Kroger – Vink.¹⁶⁶ Nesse formalismo, o mecanismo de redistribuição da densidade eletrônica pode ser descrito usando a notação de *clusters* neutra $[MO_n]^x$, carregada positivamente $[MO_nV_o^\bullet]^+$, e carregada negativamente $[MO_n]'$, seguindo a equação:



Portanto, a perturbação na BV foi atribuída ao aumento dos níveis de energia dos orbitais de oxigênio (2p), que se comportam como vacâncias carregadas positivamente nos *clusters* $[MnO_{n-1} \dots V_o^\bullet]^+$, resultando em um fortalecimento da conexão $[MnO_nV_o^x] - [TiO_nV_o^x]$ que permitiu um acúmulo de carga nos *clusters* $[TiO_n]$ superficiais. A combinação desses resultados permite estabelecer a ferramenta de exposição de diferentes superfícies, sobretudo as que apresentam baixos números de coordenação, como um método capaz de favorecer o comportamento magnético dos materiais $ATiO_3$ e, conseqüentemente, suas aplicações tecnológicas.

6.3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os modelos de superfície para os materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) permitiram avaliar a estabilidade termodinâmica, bem como as propriedades eletrônicas e magnéticas dos planos (001), (100), (101), (110), (111) e (012).

Os resultados apresentados evidenciam que a estabilidade das diferentes superfícies varia sensivelmente com o caráter das ligações M-O ($M = \text{Mn, Fe, Ni, Ti}$), apresentando uma tendência crescente ao longo da série dos materiais investigados em acordo com o aumento do caráter covalente das ligações A-O. Ademais, ressalta-se o efeito das ligações pendentes no controle da ordem de estabilidade para as diferentes superfícies que são alteradas conforme as características químicas de cada material.

Em relação as propriedades eletrônicas, comprovou-se que a exposição de determinados planos contribui para reduzir o *band-gap*, assim como originar comportamentos meio-metálicos para os materiais antiferromagnéticos ATiO_3 , ampliando seu potencial tecnológico em dispositivos fotocatalíticos e spintrônicos.

A análise das propriedades magnéticas indicou a geração de espécies reduzidas Ti^{3+} mediante um mecanismo de transferência de carga entre os *clusters* $[\text{AO}_n]$ e $[\text{TiO}_n]$ originado pela existência de ligações pendentes ao longo dos planos que se comportam como vacâncias carregadas de oxigênio.

O conhecimento desses comportamentos deve auxiliar a busca por materiais mais seletivos e específicos quanto a utilização das suas propriedades eletrônicas e magnéticas que dependem da exposição de faces (*hkl*) desejadas.

7. CONTROLE MORFOLÓGICO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS PARA OS MATERIAIS $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$)

A funcionalidade dos nanomateriais está fortemente relacionada à sua estrutura em termos de tamanho e forma, fundamentais no controle de suas propriedades nanoscópicas, microscópicas e macroscópicas. Atualmente, avanços notáveis em uma combinação de técnicas teóricas e experimentais permitiram que novos materiais funcionais fossem projetados, bem como as principais características por trás das nanoestruturas fossem compreendidas, permitindo o aprimoramento do desempenho de materiais em estado sólido através do controle morfológico. De fato, tipos de aplicações como catálise, detecção de gás, conversão e armazenamento de energia e magnetorresistência dependem do arranjo de superfície em nível atômico.^{79;167} Em particular, as propriedades magnéticas são muito sensíveis à morfologia devido ao papel dominante da anisotropia no magnetismo quando uma ou mais dimensões são reduzidas.^{13;15;168}

A aparência das superfícies expostas desempenha um papel fundamental no controle das propriedades magnéticas em dimensões reduzidas.^{13;75;169} A superfície exposta apresenta redução da coordenação do metal, criando algumas vacâncias, aumentando as interações de Coulomb entre os elétrons, favorecendo a tendência de aparecimento do magnetismo superficial, principalmente devido à presença de spins não compensados originados dos efeitos de confinamento quântico.^{13;75;169}

Recentemente, materiais magnéticos têm atraído algum interesse por causa do desenvolvimento da spintrônica e o renascimento da discussão sobre os materiais multiferróicos. Neste campo, um grande número de estudos experimentais discutiu a relação entre a superfícies expostas, morfologia e propriedades magnéticas incomuns para diferentes materiais como Co_3O_4 , Mn_xO_y , Fe_xO_y , $CoFe_2O_4$ e MnS . Tais nanopartículas de formato controlado exibem diferentes saturações, temperaturas de Neel e magnetizações remanescentes, mostrando um notável potencial para aplicações tecnológicas envolvendo dispositivos de armazenamento e processamento de alta densidade.^{33;79;170-173} No entanto, sob o ponto de vista teórico, está bem estabelecido que as distribuições atômicas controlam o acoplamento de spin entre os elétrons não emparelhados na superfície e, portanto, a relação entre o magnetismo de superfície e o controle da morfologia permanece incerta.

Neste estudo, apresentamos uma investigação teórica para discutir o controle das propriedades magnéticas de materiais multiferróicos $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$) dependendo da

morfologia, com foco na descrição de *spins* não compensados, cátions expostos à superfície com baixos números de coordenação e magnetismo superficial.

7.1.MODELO TEÓRICO

O objetivo dessa seção consiste em apresentar o modelo teórico proposto para demonstrar como as energias superficiais obtidas a partir dos cálculos DFT podem ser combinadas com o número de elétrons não emparelhados por superfície, a fim de determinar a magnetização de diferentes morfologias.

Usualmente, os estudos envolvendo morfologia utilizam o modelo clássico da Construção de Wulff, o qual é baseado no fundamento termodinâmico que a energia de superfície (E_{surf}) determina a morfologia ideal de equilíbrio. A proposta de Wulff refere-se a uma relação simples entre E_{surf} e a distância do plano ao centro do cristalito, permitindo que a morfologia ideal seja modificada a partir do controle dos valores de energia de superfície para as diferentes faces.^{167;174}

Nossa proposta consiste em aprimorar o modelo proposto por Wulff de forma a considerar os efeitos magnéticos resultantes da exposição de diferentes superfícies, definindo o índice de densidade de magnetização (D_μ) como o número de elétrons desemparelhados (μ_B) por unidade de área (A):

$$D_\mu = \frac{\mu_B}{A} \quad (28)$$

O índice D_μ assemelha-se ao índice de densidade de ligação pendente proposto por Gao *et al.*, o qual é amplamente utilizado para esclarecer a natureza da estabilidade da superfície em função do número de vacâncias ao longo dos planos.¹⁷⁵ Além disso, Beltrán *et al.* investigaram as propriedades magnéticas das superfícies cúbicas e tetragonais de HfO_2 através de uma abordagem similar que permitiu esclarecer a magnetização da superfície associada às vacâncias, demonstrando excelente concordância com os resultados experimentais.¹⁷⁶⁻¹⁷⁷

Logo, considerando que o ordenamento magnético de uma morfologia é composto pelas diferentes superfícies expostas, assumimos que o índice D_μ pode ser usado para classificar as superfícies adicionando critérios magnéticos. Portanto, usando a combinação entre a contribuição de um plano (hkl) para representação poliédrica derivada da construção de Wulff ($c_{(hkl)}$) e o índice de densidade de magnetização D_μ , é possível prever o índice total de densidade de magnetização (M) de uma dada morfologia, seguindo a equação:

$$M = \sum c_{(hkl)} \cdot D_{\mu}^{(hkl)} \quad (29)$$

Por fim, com objetivo de estabelecer um critério de conexão entre as diferentes morfologias propostas e o modelo ideal de equilíbrio, propomos a utilização da Energia do Poliedro (E_{pol}) calculada a partir da somatória da contribuição de cada superfície para a morfologia e seu respectivo valor de E_{surf} , como descrito pela equação:

$$E_{pol} = \sum c_{(hkl)} \cdot E_{surf}^{(hkl)} \quad (30)$$

Sendo que, $c_{(hkl)}$ corresponde à contribuição percentual da área de superfície para a área total do poliedro e $E_{surf}^{(hkl)}$ a energia de superfície correspondente. Esta metodologia fornece uma conexão muito acessível entre as diferentes morfologias, permitindo uma compreensão em nível atômico do processo termodinâmico envolvido em modulações morfológicas mediante tratamentos empíricos.

7.2.MORFOLOGIA E MAGNETISMO SUPERFICIAL

7.2.1. MnTiO₃

A **Tabela 7.1** apresenta os resultados de E_{surf} , Área (A), momento magnético total por terminação e o índice de densidade de magnetização calculados para o MnTiO₃.

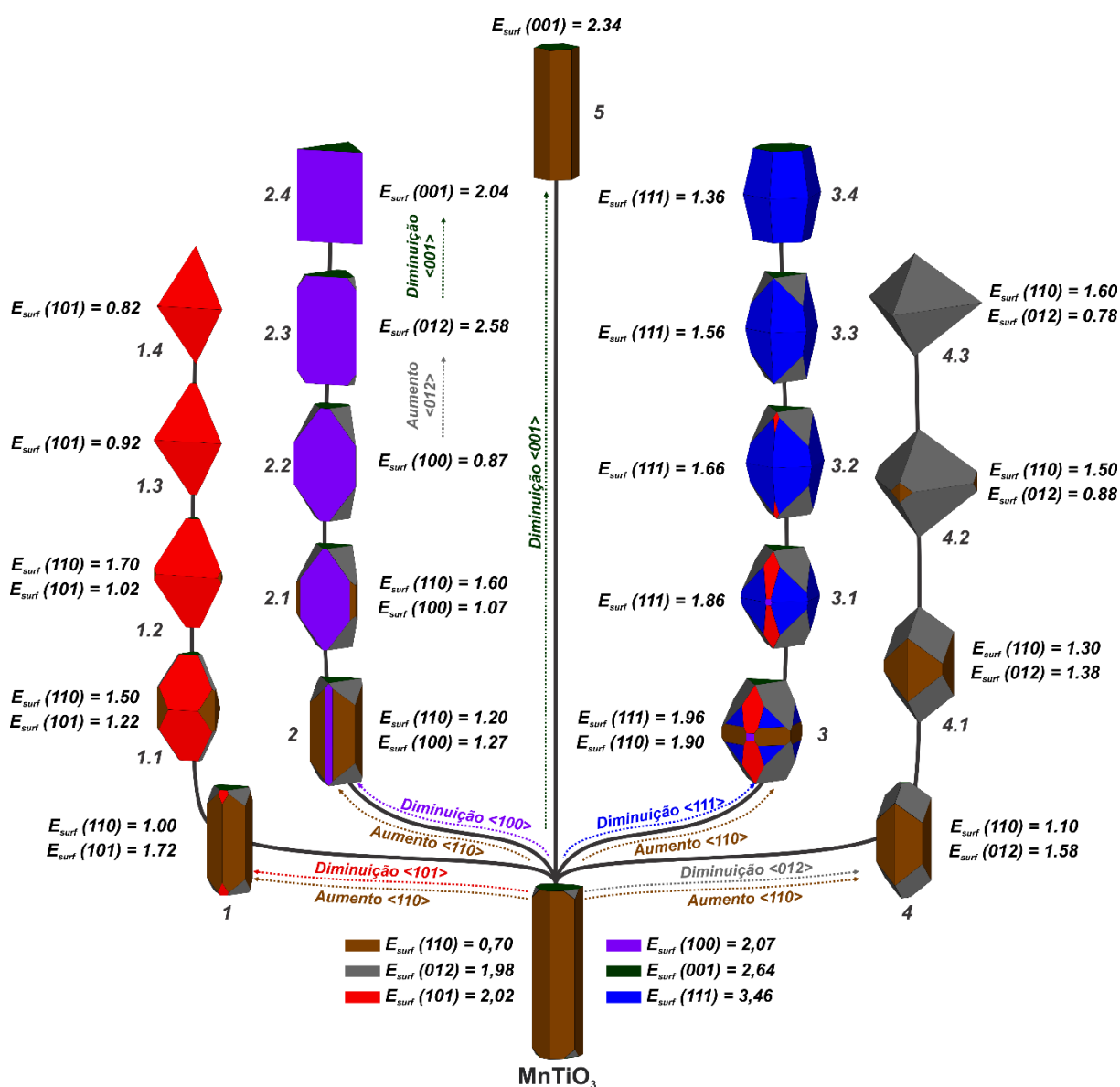
Tabela 7.1. Energia de Superfície (E_{surf}), área (A), momento magnético (μ_B) e densidade de magnetização (D_{μ}) para os planos (001), (100), (101), (110), (111) e (012) calculados para o MnTiO₃.

Superfícies	E_{surf} (J m ⁻²)	A (nm ²)	Momento Magnético (μ_B)			D_{μ} (μ_B nm ⁻²)
			Z ⁺	Z ⁻	Total	
(100)	2,07	0,710	0	0	0	0
(001)	2,64	0,235	-0,50	-4,40	-4,90	20,85
(110)	0,70	0,410	0	0	0	0
(101)	2,02	0,249	4,70	-4,70	0	0
(012)	1,98	0,284	0,20	0	0,20	0,70
(111)	3,46	1,252	0,50	0,30	0,80	0,64

Fonte: O Autor.

Primeiramente, o mapa morfológico para o material multiferroico MnTiO_3 foi obtido a partir da construção de Wulff utilizando os valores de E_{surf} (**Tab. 7.1**), como apresentado na **Figura 7.1**, sendo que as transformações foram obtidas ajustando-se as energias superficiais das diferentes faces.

Figura 7.1. Mapa morfológico para o MnTiO_3 considerando as superfícies (110), (012), (101), (100), (001) e (111). Valores de energia superficial, (E_{surf}), em J/m^2 .



Fonte: O Autor.

A morfologia ideal no vácuo proposta para o MnTiO_3 exibiu uma forma cilíndrica hexagonal truncado que expõe predominantemente a superfície (110) e, em menor escala, as

superfícies (012) e (001). Apesar do maior valor de E_{surf} para a superfície (001), essa morfologia ideal do MnTiO_3 mostrou uma extensão deste plano, sugerindo a existência de comportamento magnético devido à exposição de espécies magnéticas incomuns de Ti, como discutido anteriormente no **Capítulo 6**. Além disso, a técnica de análise da morfologia ideal mostrou as várias possibilidades para as diferentes formas obtidas por meio do ajuste de E_{surf} , tais como formas cilíndricas, octaédricas, rômbricas e monoclinicas truncadas e não-truncadas. Recentemente, Wang *et al.* obtiveram nanodiscos de MnTiO_3 que preferencialmente expõem a superfície (001) com uma pequena extensão de (110), o que pode ser comparado com a previsão teórica da morfologia 5 (**Fig. 7.1**), que corresponde a um cilindro hexagonal com faces (001) e (110), permitindo sugerir que a construção de Wulff tornou-se útil para descrever as morfologias obtidas experimentalmente.⁴⁸ Além disso, o mapa de morfologias permitiu racionalizar novos caminhos morfológicos que podem direcionar a síntese experimental de MnTiO_3 em escala manométrica.

Adicionalmente, avaliou-se o comportamento magnético para cada uma das morfologias utilizando o modelo proposto anteriormente. Os resultados obtidos para a densidade total de magnetização (M) das diferentes morfologias estão resumidos na **Tabela 7.2**, onde a contribuição de cada superfície é apresentada na forma de porcentagem.

Em relação ao magnetismo superficial para as diferentes morfologias previstas para o MnTiO_3 , observou-se que todos os valores de M foram obtidos pela combinação dos *spins* não compensados nas superfícies (012), (001) e (111). Além disso, o aumento do magnetismo superficial de alguns poliedros (maiores valores de M) foi atribuído à contribuição da superfície (001) devido ao maior momento magnético ao longo do plano da superfície. De um ponto de vista tecnológico, esse resultado é empolgante porque o controle das propriedades de superfície (001) de muitos materiais do tipo perovskita (ABO_3) tem sido intensamente explorado nos últimos anos. Na literatura existem relatos para o material multiferróico BiFeO_3 mostrando a existência da superfície (001) nas morfologias relatadas, enquanto a clivagem do LiNbO_3 (R3c) ao longo do eixo z exibe um mecanismo intrigante associado à dependência de ordem ferroelétrica.^{156;178}

Tabela 7.2. Contribuição percentual de cada superfície para as morfologias do MnTiO_3 e densidade total de magnetização (M) para as diferentes morfologias.

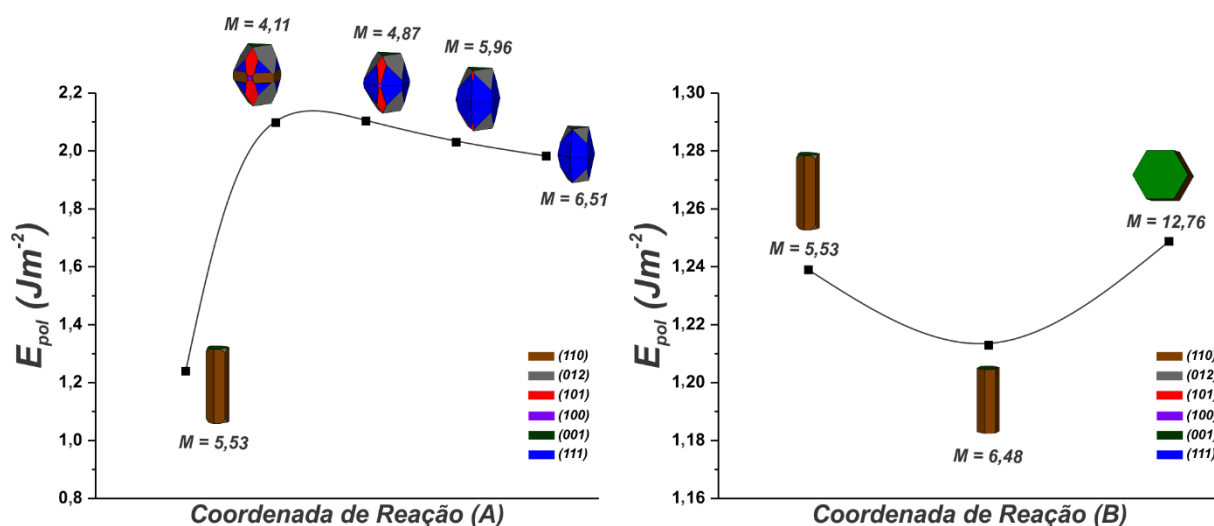
Morfologias	Contribuição Superficial (%)						M ($\mu_B \text{ nm}^{-2}$)
	(110)	(012)	(101)	(100)	(001)	(111)	
<i>Ideal</i>	71,8	1,8	-	-	26,4	-	5,53
1	63,1	10,5	2,8	-	23,6	-	5,00
1.1	13,2	5,7	70,6	-	10,5	-	2,24
1.2	0,9	-	95,7	-	3,4	-	0,72
1.3	-	-	99,0	-	1,0	-	0,21
1.4	-	-	100,0	-	-	-	0,00
2	43,3	16,9	-	19,8	20,1	-	4,31
2.1	3,5	15,0	-	68,1	13,3	-	2,89
2.2	-	8,8	-	79,0	12,2	-	2,62
2.3	-	0,8	-	80,0	19,1	-	3,99
2.4	-	-	-	75,7	24,3	-	5,06
3	15,5	40,0	17,8	1,4	18,1	7,2	4,11
3.1	-	40,1	14,4	1,2	21,3	22,9	4,87
3.2	-	31,9	2,0	-	26,3	39,8	5,96
3.3	-	25,5	-	-	28,9	45,6	6,51
3.4	-	-	-	-	18,7	81,3	4,43
4	58,3	39,7	-	-	1,9	-	0,68
4.1	40,4	59,6	-	-	-	-	0,42
4.2	3,3	96,7	-	-	-	-	0,68
4.3	0,0	100,0	-	-	-	-	0,70
5	68,9	-	-	-	31,1	-	6,48

Fonte: O Autor.

Um aspecto importante nesse estudo consiste na conexão entre as morfologias com maior magnetismo superficial e o modelo ideal que permite sob um ponto de vista qualitativo indicar os possíveis caminhos para o *design* de morfologias com melhores propriedades. Aplicando o modelo proposto na **Equação 30**, calculamos a E_{pol} para as diferentes morfologias como apresentado na **Figura 7.2**. Para a coordenada de reação A, observou-se que um poliedro que expõe principalmente a superfície (111), com uma pequena extensão das superfícies (012)

e (001), pode ser obtido controlando a razão entre os valores de E_{surf} para ambos os planos (110) e (111), permitindo obter um valor de M superior ao do modelo ideal ($M = 6,51$), atribuído à exposição das superfícies (001) e (111) que exibem um maior magnetismo superficial. Por outro lado, no caminho B, a forma cilíndrica (contendo apenas superfícies expostas (110) e (001)) foi obtida controlando a razão entre os valores de E_{surf} . Isto resultou num aumento do magnetismo superficial ($M = 6,48$) devido à contribuição superior da superfície (001) em comparação com a morfologia ideal ($M = 5,53$). Uma morfologia adicional foi proposta para comparar com os nanodiscos propostos por Wang *et al.*, que preferencialmente expuseram superfícies (001) com uma pequena extensão de (110), resultando em propriedades magnéticas ($M = 12,76$), que estão de acordo com os resultados experimentais.⁴⁸

Figura 7.2. Representação esquemática do perfil de energia para obter diferentes morfologias para o MnTiO_3 . As morfologias intermediárias são obtidas diminuindo/aumentando os valores de E_{surf} das superfícies correspondentes envolvidas no processo.



Fonte: O Autor.

7.2.2. FeTiO_3

A **Tabela 7.3** apresenta os resultados de E_{surf} , Área (A), momento magnético total por terminação e o índice de densidade de magnetização calculados para o FeTiO_3 . Nesse caso, observou-se que os planos (001) e (111) apresentam *spins* não emparelhados ao longo das superfícies, contribuindo para o aumento do magnetismo superficial, como observado anteriormente para o MnTiO_3 .

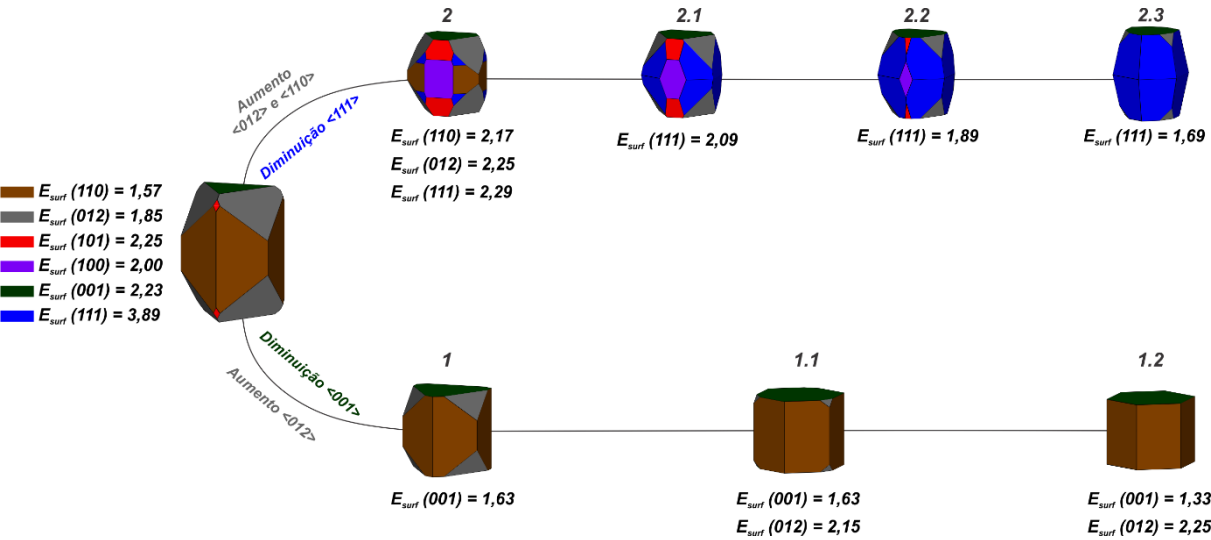
Tabela 7.3. Energia de Superfície (E_{surf}), área (A), momento magnético (μ_B) e densidade de magnetização (D_μ) para os planos (001), (100), (101), (110), (111) e (012) calculados para o $FeTiO_3$.

Superfícies	E_{surf} ($J\ m^{-2}$)	$A\ (nm^2)$	Momento Magnético (μ_B)			D_μ ($\mu_B\ nm^{-2}$)
			Z^+	Z^-	Total	
(100)	2,00	0,702	0	0	0	0
(001)	2,23	0,230	-0,74	-3,71	-4,45	19,33
(110)	1,57	0,405	0	0	0	0
(101)	2,25	0,246	3,89	-3,89	0	0
(012)	1,85	0,280	0	0	0	0
(111)	3,89	1,237	-0,73	-0,32	-1,04	0,84

Fonte: O Autor.

A partir dos valores de E_{surf} (**Tab. 7.3**), um mapa morfológico para o $FeTiO_3$ foi proposto considerando principalmente o controle dos valores de energia superficial para os planos com maiores valores de D_μ , como apresentado na **Figura 7.3**.

Figura 7.3. Mapa morfológico para o $FeTiO_3$ considerando as superfícies (110), (012), (101), (100), (001) e (111). Valores de energia superficial, (E_{surf}), em J/m^2 .



Fonte: O Autor.

Primeiramente, observou-se que a morfologia ideal para o $FeTiO_3$ apresenta diferenças em comparação ao $MnTiO_3$, devido a modificação na ordem de estabilidade das superfícies investigadas. Em particular, observou-se uma maior porcentagem de contribuição para os

planos (110) e (012) com menor extensão de (001) e (101), correspondendo a um formato cilíndrico truncado nas faces e nos vértices. Uma morfologia cilíndrica (1.2), similar a obtida para o MnTiO_3 , foi modulada pelo controle da E_{surf} para o plano (001), indicando que as morfologias hexagonais correspondem ao modelo mais provável para esses materiais. Por outro lado, formas rômbricas (2 – 2.3) foram obtidas controlando a relação entre as E_{surf} para os planos (110), (012) e (111).

A análise do magnetismo superficial para essas morfologias é apresentada na **Tabela 7.4**. Nesse caso, nota-se que os maiores valores de magnetização superficial (M) foram obtidos a partir do aumento da contribuição dos planos (001) e (111) na área das morfologias, assim como para o MnTiO_3 . Esse comportamento pode ser diretamente associado à presença de espécies reduzidas de Ti^{3+} ao longo dessas superfícies, permitindo uma distribuição particular de densidade de *spin* ao longo do plano.

Tabela 7.4. Contribuição percentual de cada superfície para as morfologias do FeTiO_3 e densidade total de magnetização (M) para as diferentes morfologias.

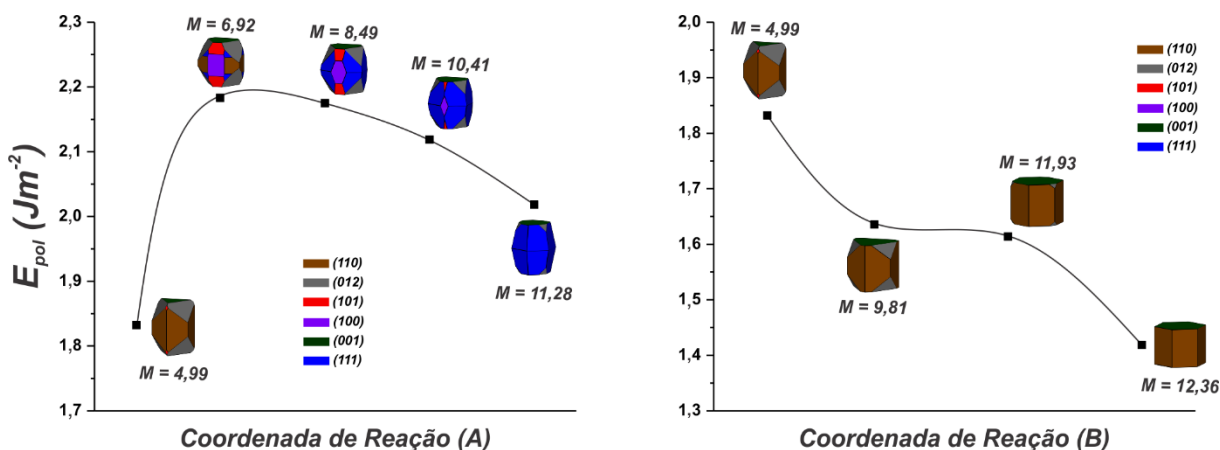
Morfologias	Contribuição Superficial (%)						M ($\mu_B \text{ nm}^{-2}$)
	(110)	(012)	(101)	(100)	(001)	(111)	
<i>Ideal</i>	42,3	31,4	0,5	-	25,9	-	4,99
1	37,3	12,0	-	-	50,7	-	9,81
1.1	37,5	0,8	-	-	61,7	-	11,93
1.2	36,1	-	-	-	63,9	-	12,36
2	11,3	21,2	20,7	9,3	35,7	1,7	6,92
2.1	-	17,2	16,8	7,3	43,2	15,6	8,49
2.2	-	10,2	6,3	1,4	52,6	29,5	10,41
2.3	-	3,8	-	-	56,6	39,6	11,28

Fonte: O Autor.

O diagrama de energia que permite conectar as diferentes morfologias disponíveis está apresentado na **Figura 7.4**. Para o caminho A o controle de E_{surf} para o plano (111) gera diferentes formas com maior contribuição dessa superfície, resultando em aumento do magnetismo superficial mesmo em comparação ao MnTiO_3 . Neste caminho, a via termodinâmica para obter propriedades magnéticas superiores requer uma energia de ativação

associada ao aumento dos valores de E_{surf} para as superfícies (110) e (012) somadas à estabilização da superfície (111).

Figura 7.4. Representação esquemática do perfil de energia para obter diferentes morfologias para o FeTiO_3 . As morfologias intermediárias são obtidas diminuindo/aumentando os valores de E_{surf} das superfícies correspondentes envolvidas no processo.



Fonte: O Autor.

Por outro lado, no caminho de reação B apenas o valor de E_{surf} para (001) foi alterado, gerando formas cilíndricas truncadas distintas com uma maior contribuição da superfície (001) exibindo propriedades magnéticas singulares. Isso resulta em um aumento do magnetismo superficial que se move do ideal ($M = 4,99$) para a forma cilíndrica hexagonal ($M = 12,36$). Em comparação com os resultados experimentais para nanodisco hexagonal de MnTiO_3 , a forma prevista para o FeTiO_3 mostra um valor mais alto de elétrons desemparelhados ao longo das superfícies expostas, sendo um excelente candidato para aplicações multiferróicas.

7.2.3. NiTiO_3

Uma análise similar para os materiais MnTiO_3 e FeTiO_3 foi empregada para o NiTiO_3 , baseando-se nos valores de E_{surf} e densidade de magnetização apresentados na **Tabela 7.5**. Para esse material nota-se que o índice D_μ é reduzido em comparação ao MnTiO_3 e FeTiO_3 , devido ao menor número de elétrons desemparelhados nos orbitais $3d^8$ do Ni^{2+} . Entretanto, a distribuição dos *spins* não emparelhados segue a tendência observada nos demais materiais ATiO_3 , sendo os planos (001) e (111) aqueles que apresentam maior valor de magnetização. No entanto, devido ao aumento do caráter covalente associado às ligações Ni-O, a criação de vacâncias de oxigênio ao longo da superfície não induz a transferência de carga entre os clusters $[\text{NiO}_n]$ e $[\text{TiO}_n]$ ($n = 2-5$) para a superfície (001), enquanto que a superfície (111) apresenta

uma menor população de *spin* para a espécie Ti^{3+} em comparação aos demais materiais (**Tab. 6.2**). Isto sugere uma maior redistribuição da densidade de *spin* nos orbitais 3d vazios de Ni^{2+} , reduzindo o momento magnético ao longo das superfícies. Portanto, a superfície (001) é a melhor para induzir magnetismo superficial em NiTiO_3 por causa da maior exposição de *spins* descompensados pelos átomos de Ni^{2+} .

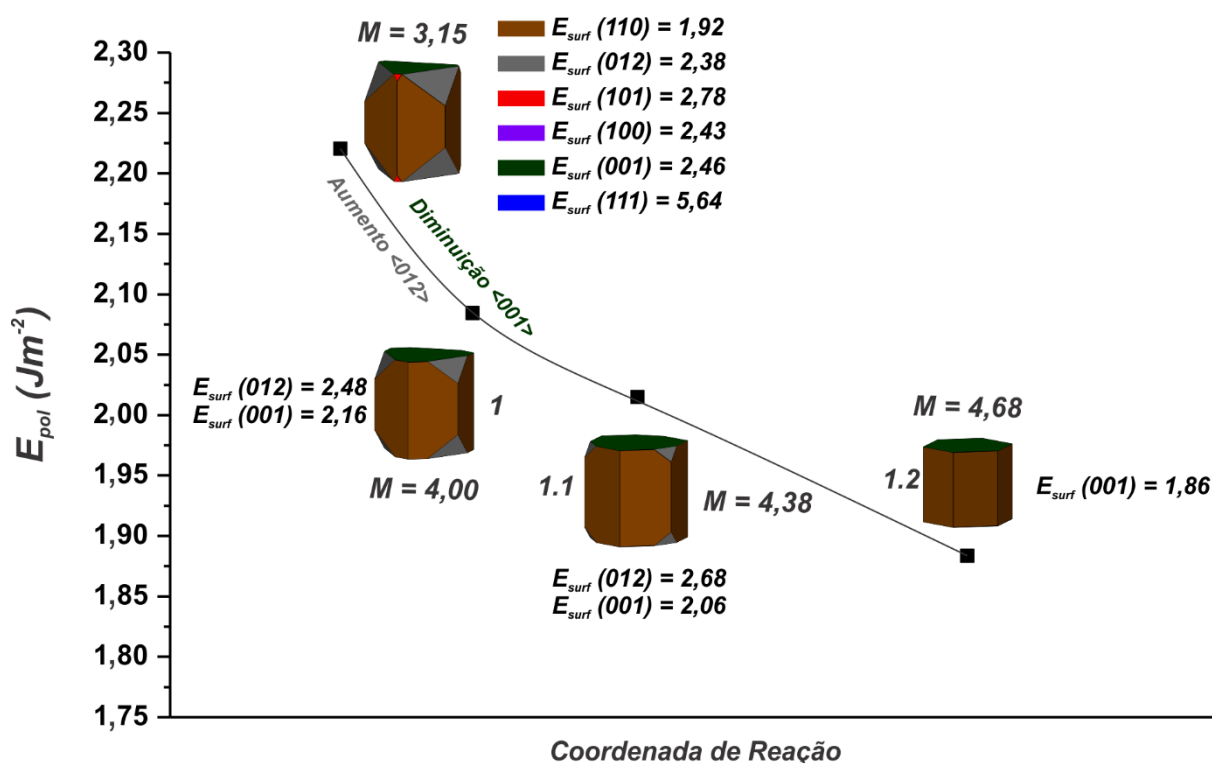
Tabela 7.5. Energia de Superfície (E_{surf}), área (A), momento magnético (μ_B) e densidade de magnetização (D_μ) para os planos (001), (100), (101), (110), (111) e (012) calculados para o NiTiO_3 .

Superfícies	E_{surf} (J m^{-2})	A (nm^2)	Momento Magnético (μ_B)			D_μ ($\mu_B \text{ nm}^{-2}$)
			Z^+	Z^-	Total	
(100)	2,43	0,691	0	0	0	0
(001)	2,46	0,220	0	-1,69	-1,69	7,70
(110)	1,92	0,399	0	0	0	0
(101)	2,78	0,242	1,68	-1,68	0	0
(012)	2,38	0,273	0	0	0	0
(111)	5,64	1,217	0,30	-0,59	-0,29	0,24

Fonte: O Autor.

O mapa morfológico obtido para o NiTiO_3 considerou apenas o favorecimento do plano (001) com maior valor de D_μ , em detrimento do baixo valor para o plano (111). Além disso, destaca-se a elevada instabilidade termodinâmica desse plano em relação ao demais, fazendo com que as morfologias baseadas na sua estabilização sejam menos prováveis. As morfologias propostas são apresentadas na **Figura 7.5** que descreve também o perfil energético associado ao controle dos valores de E_{surf} .

Figura 7.5. Representação esquemática do perfil de energia para obter diferentes morfologias para o NiTiO_3 . As morfologias intermediárias são obtidas diminuindo/aumentando os valores de E_{surf} das superfícies correspondentes envolvidas no processo.



Fonte: O Autor.

Nesse caso, observou-se que a morfologia ideal é bastante similar ao FeTiO_3 , assemelhando-se a um cilindro truncado nas faces e nos vértices com exposição dos planos seguindo a ordem decrescente: $(110) > (012) > (001) > (101)$. Entretanto, o controle da relação entre os valores de E_{surf} para esses planos permitiu obter morfologias cilíndricas, também observadas para o MnTiO_3 e FeTiO_3 . A contribuição dos planos para as diferentes morfologias é apresentada na **Tabela 7.6**.

O magnetismo superficial calculado para a morfologia ideal mostra o menor valor ($M = 3,15$) ao longo da série ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$), sendo atribuído à menor densidade de spin ao longo das superfícies expostas. Para aumentar o magnetismo superficial em NiTiO_3 , o controle dos valores de E_{surf} para as superfícies (001), (110) e (012) permite induzir um maior M para o nanodisco hexagonal ($M = 4,68$) com maior exposição de (001). Isso mostra que tal superfície desempenha um papel fundamental no controle das propriedades magnéticas do NiTiO_3 , confirmando as observações experimentais associadas ao mecanismo de crescimento de filmes finos que expõem superfícies (001) com aumento do ferromagnetismo fraco e propriedades multiferróicas superiores.^{10;179-180}

Tabela 7.6. Contribuição percentual de cada superfície para as morfologias do NiTiO_3 e densidade total de magnetização (M) para as diferentes morfologias.

Morfologias	Contribuição Superficial (%)						M ($\mu_B \text{ nm}^{-2}$)
	(110)	(012)	(101)	(100)	(001)	(111)	
<i>Ideal</i>	42,3	16,5	-	0,3	40,9	-	3,15
<i>1</i>	41,0	7,0	-	-	52,0	-	4,00
<i>1.1</i>	41,3	2,0	-	-	56,9	-	4,38
<i>1.2</i>	39,2	-	-	-	60,8	-	4,68

Fonte: O Autor.

7.3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, apresentamos uma investigação sistemática sobre as modulações morfológicas dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) usando um método alternativo e inovador que sugere o favorecimento de propriedades magnéticas controlando-se a exposição das superfícies (001) e (111) para MnTiO_3 e FeTiO_3 , respectivamente, enquanto que para o NiTiO_3 a superfície (001) é fundamental no aumento do magnetismo superficial.

O controle preciso do magnetismo superficial em materiais multiferróicos antiferromagnéticos é importante para aumentar o acoplamento magnetoelétrico em tais compostos. Nesse estudo, argumentamos que a orientação da superfície (001), que exhibe um grande tensor ferroelétrico, mostra uma distribuição singular do momento magnético. Assim, este resultado nos permite prever que as distorções polares ao longo da direção (001) podem controlar o magnetismo superficial através da exposição de cátions subcoordenados, uma vez que a distorção ferroelétrica envolve o deslocamento catiônico de A e Ti ao longo dessa direção.

Estes resultados combinam uma descrição em nível atômico dos *spins* não compensados ao longo das superfícies expostas, mecanismo de transferência de carga entre os *clusters*, bem como manipulação termodinâmica dos valores de E_{surf} para selecionar as morfologias com maior índice de densidade de magnetização, sugerindo as melhores morfologias para aplicações multiferróicas.

8. A INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES MULTIFERRÓICAS DOS MATERIAIS ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) UTILIZANDO VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO NO *BULK* E SUPERFÍCIE

Em estado sólido, defeitos pontuais como vacâncias de oxigênio neutras (V_O) correspondem a um método alternativo para induzir distorções estruturais e modificações eletrônicas responsáveis por mudanças drásticas nos comportamentos magnéticos e elétricos dos materiais, sendo estes os principais alvos do *design* de materiais multiferróicos.^{103;139;181}

Este tipo de defeito é comum em óxidos metálicos devido ao processo de crescimento de cristais, recozimentos ou substituições dentro da estrutura cristalina causando excesso de elétrons ou buracos e modificando várias características (estruturais, ópticas, elétricas, magnéticas e outras).¹⁸² Recentemente, estudos teóricos e experimentais determinaram que as vacâncias de oxigênio desempenham um papel fundamental no ajuste das propriedades óticas, elétricas e magnéticas dos óxidos.¹⁸³⁻¹⁸⁶ Por exemplo, Pacchioni *et al.* descreveram o ferromagnetismo em nanopartículas reduzidas de ZrO_{2-x} e indicaram que as vacâncias neutras de oxigênio podem induzir o ferromagnetismo local em cátions 4d não-magnéticos através de um arranjo ferromagnético entre centros reduzidos de Zr^{3+} .¹⁸⁷ Os mesmos autores também previram o magnetismo local em outros materiais, como WO_3 , TiO_2 e NiO , usando modelos de *bulk* e superfície.¹⁸⁸ No entanto, é importante ressaltar que a existência de centros reduzidos não garante a existência de ferromagnetismo porque os spins localizados em tais centros podem ser ordenados de forma antiparalela, conforme relatado para o TiO_2 .¹⁸⁹

É amplamente reconhecido que o comportamento ferromagnético-ferroelétrico (FM-FE) é mais desejável do que o comportamento ferroelétrico-antiferromagnético (FE-AFM) para aplicações multiferróicas.⁶ Neste contexto, a presença da V_O é crucial porque pode gerar um ordenamento magnético do tipo FM em materiais do tipo AFM-FE. Este fato pode ser atribuído às interações magnéticas que são parcialmente perturbadas pelo processo de quebra de ligação na região do defeito, tanto quanto ao excesso de elétrons ou buracos devido à não estequiometria local, capaz de reduzir/oxidar os cátions magnéticos da vizinhança para modificar o momento magnético local.¹⁹⁰ Tal mecanismo tem sido aplicado com sucesso para gerar o ordenamento ferromagnético em materiais perovskitas ferroelétricos como BaTiO_3 , SrTiO_3 e PbTiO_3 , resultando no acoplamento magnetoelétrico.^{184;186;191-193} Além disso, Li *et al.* relataram que a presença da V_O controla o magnetismo e o ordenamento ferroelétrico no $\text{Eu}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiO}_{3-x}$ demonstrando que as V_O criam defeitos do tipo $[\text{TiO}_5]'$ ($3d^1$) capazes de mediar o acoplamento ferromagnético entre os spins localizados de Eu ($4f^7$), além de aumentar o deslocamento dos átomos de Ti e contribuir para a ferroeletricidade.¹⁹⁴ Resultados semelhantes foram encontrados

por Cheng co-autores e Deng co-autores que através da combinação entre técnicas experimentais e cálculos teóricos descreveram a natureza multiferróica do YMnO_{3-x} .¹⁹⁵⁻¹⁹⁶

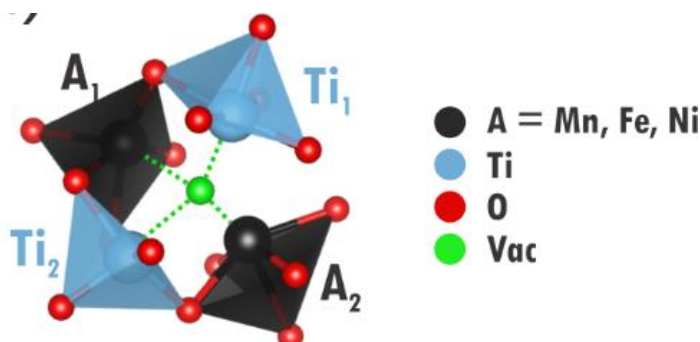
Mais recentemente, Rojac *et al.* relataram análises químicas e estruturais em escala atômica mostrando que o acúmulo de defeitos carregados no BiFeO_3 proporciona propriedades elétricas superiores.¹⁹⁷⁻¹⁹⁸ Por outro lado, enfocando a transição antiferromagnética-ferromagnética induzida por defeitos, Wu *et al.* notaram a presença de ferromagnetismo em amostras de BiFeO_3 sintetizadas através de reações de estado sólido rápidas a baixa temperatura; esse efeito foi atribuído à presença de centros deficientes em oxigênio que suprimem o ordenamento antiferromagnético.¹⁹⁹ Além disso, vários estudos teóricos confirmaram tais previsões, mostrando que as V_O afetam os momentos magnéticos entre os íons Fe vizinhos induzindo elevadas polarizações ferroelétricas adicionais devido ao deslocamento de cátions e, conseqüentemente, fornecendo uma rica variedade de comportamentos multiferróicos observados no BiFeO_{3-x} .^{190;200}

Neste estudo, cálculos teóricos DFT foram realizados para fornecer uma visão profunda da natureza molecular das propriedades eletrônicas associadas a presença de defeitos pontuais intrínsecos nos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$).

8.1. BULK DOS MATERIAIS ATiO_{3-x} ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$)

Primeiramente, para facilitar a compreensão dos resultados estruturais, a **Figura 8.1** apresenta a numeração utilizada para descrever os átomos A, Ti e O na vizinhança do defeito.

Figura 8.1. Estrutura local na vizinhança de V_O^x para os materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) destacando os clusters constituintes.



Fonte: O Autor.

Tabela 8.1. Parâmetros estruturais calculados para os materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) puros e deficientes em oxigênio. Os parâmetros de rede (a, b, c) e as distâncias de ligação M-O ($M = \text{Ti, Mn}$) são apresentadas em Å, o Volume da célula unitária em Å³ e os ângulos de rede (α, β, γ) em graus. Os valores 1x, 2x e 3x correspondem à quantidade das ligações químicas com essa distância dentro do *cluster* $[\text{MO}_6]$.

Parâmetros Estruturais	MnTiO₃	MnTiO₃-V_O^x	FeTiO₃	FeTiO₃-V_O^x	NiTiO₃	NiTiO₃-V_O^x
<i>a</i>		5,454		5,499		
<i>b</i>	5,448	5,442	5,427	5,444	5,417	5,419
<i>c</i>		5,446		5,436		
<i>V</i>	106,698	106,553	104,465	104,174	100,474	100,474
α		57,122		56,363		
β	57,091	57,049	56,729	56,269	55,426	55,428
γ		57,024		56,173		
<i>Ti(1)-O</i>		1,871 (2x)		1,853 (1x)		1,870 (1x)
		2,066 (1x)		1,868 (1x)		1,874 (1x)
		2,070 (1x)		2,060 (2x)		2,055 (1x)
		2,113 (1x)		2,112 (1x)		2,113 (1x)
	1,874 (3x)		1,866 (3x)		1,857 (3x)	2,144 (1x)
<i>Ti(2)-O</i>	2,091 (3x)	1,858 (1x)	2,111 (3x)	1,840 (1x)	2,119 (3x)	1,823 (1x)
		1,872 (2x)		1,865 (1x)		1,856 (1x)
		2,060 (1x)		1,899 (1x)		1,857 (1x)
		2,099 (1x)		2,097 (1x)		2,069 (1x)
				2,108 (1x)		2,088 (1x)
<i>A(1)-O</i>		2,094 (1x)		2,049 (1x)		2,027 (1x)
		2,114 (1x)		2,063 (1x)		2,038 (1x)
		2,150 (1x)		2,124 (1x)		2,070 (1x)
		2,248 (1x)		2,189 (1x)		2,084 (1x)
	2,115 (3x)	2,253 (1x)	2,087 (3x)	2,341 (1x)	2,041 (3x)	2,171 (1x)
<i>A(2)-O</i>	2,297 (3x)	2,141 (1x)	2,196 (3x)	2,069 (1x)	2,102 (3x)	2,035 (1x)
		2,142 (1x)		2,131 (1x)		2,048 (1x)
		2,235 (1x)		2,162 (1x)		2,057 (1x)
		2,297 (1x)		2,166 (1x)		2,097 (1x)
		2,431 (1x)		2,375 (1x)		2,160 (1x)

Fonte: O Autor.

Os distúrbios estruturais e eletrônicos locais a partir da presença de vacâncias de oxigênio nos materiais $ATiO_3$ ($A = Mn, Fe, Ni$) foram investigados comparando os parâmetros estruturais (parâmetros de célula unitária, deslocamento de átomos e distâncias de ligação para os *clusters* centrados em A e Ti) para os modelos puro e defeituoso, como resumido na **Tabela 8.1**. O ajuste romboédrico foi usado devido à expansão da célula unitária primitiva para representar os sistemas com defeitos de oxigênio.

A análise dos resultados apresentados na **Tabela 8.1** indica que as V_O causam efeitos particulares na estrutura cristalina dos materiais $ATiO_3$. Em geral, a criação de V_O induz uma contração do volume causada por pequena distorção da célula unitária, podendo ser verificada como nos casos dos materiais $MnTiO_3$ e $FeTiO_3$, os quais exibem uma simetria menor ($a \neq b \neq c$ e $\alpha \neq \beta \neq \gamma$) quando comparados aos modelos puros. Adicionalmente, uma pequena distorção foi detectada para ambos os *clusters* mais próximos da V_O , originado a partir de deslocamentos catiônicos e aniônicos. Essa relaxação leva à formação de dois diferentes *clusters* $[TiO_5]$ e $[AO_5]$, alterando as simetrias locais dos *clusters* $[MO_6]$ prismáticos na célula unitária pura (D_{3h}) para unidades piramidais quadradas distorcidas $[MO_5]$ no modelo defeituoso, seguindo as equações:



Além disso, a criação dos defeitos conduz a uma nova distribuição de densidade eletrônica ao longo dos *clusters*, devido à perturbação geral sobre as forças repulsivas e atrativas que atuam nas ligações químicas A-O e Ti-O. Essa distorção estrutural pode gerar níveis intermediários de energia nas estruturas eletrônicas dos sistemas $ATiO_3$; sendo uma chave fundamental para induzir efeitos intrigantes sobre as propriedades magnéticas, ferroelétricas e eletrônicas desses materiais. Com o objetivo de descrever a redistribuição da densidade eletrônica na vizinhança da V_O , foi realizada a análise de distribuição de cargas baseada no modelo de Hirshfeld-I.

Os resultados mostram que as V_O induzem uma diminuição na carga positiva dos vizinhos metálicos e uma nova distribuição de densidade eletrônica dos dois elétrons remanescentes que são deslocalizados ao longo dos *clusters* $[MO_5]$ e $[TiO_5]$.

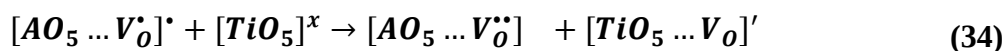
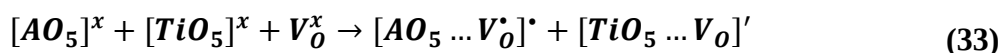
Tabela 8.2. Cargas para os cátions ($|e|$) e populações de spin (entre parênteses) obtidas da análise de Hirshfeld-I para os materiais de ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) puro e deficiente em oxigênio.

Metais	MnTiO_3	$\text{MnTiO}_{3-x}\text{-}V_{\text{O}}^x$	FeTiO_3	$\text{FeTiO}_{3-x}\text{-}V_{\text{O}}^x$	NiTiO_3	$\text{NiTiO}_{3-x}\text{-}V_{\text{O}}^x$
A_1	1,92	1,81 (4,41)	1,93	1,71 (3,54)	1,91	1,66 (1,49)
A_2	(4,46)	1,70 (4,49)	(3,60)	1,70 (3,63)	(1,70)	1,62 (-1,47)
Ti_1	2,55	2,28 (-0,13)	2,54	2,22 (0,12)	2,55	2,37 (0,04)
Ti_2	(0,0)	2,05 (0,36)	(0,0)	2,06 (0,28)	(0,0)	2,12 (-0,13)

Fonte: O Autor.

De fato, observou-se que os modelos MnTiO_{3-x} e FeTiO_{3-x} exibem maior redução de carga para os cátions Ti em comparação ao cátion A (Mn, Fe), enquanto o material NiTiO_{3-x} se comporta de modo oposto (maior redução para Ni do que para Ti). Portanto, é possível argumentar que os *clusters* $[\text{NiO}_5]$ favorecem a redistribuição da densidade de elétrons ao longo das ligações Ni-O-Ni em maior escala em comparação com $[\text{MnO}_5]$ e $[\text{FeO}_5]$, onde a densidade eletrônica remanescente está concentrada principalmente na conexão Ti-O-Ti. Estes resultados são suportados pela análise QTAIM realizada em nosso trabalho anterior (**Capítulo 4**), onde um maior caráter covalente para as ligações A-O foi observado ao longo da série Mn – Ni derivada da sobreposição estendida dos orbitais 3d-2p, principalmente para a ligação Ni-O.

Sendo assim, a partir dos parâmetros eletrônicos avaliados por meio da análise de Hirshfeld, podemos descrever a localização eletrônica na vizinhança da vacância usando a notação de Kroger-Vink:

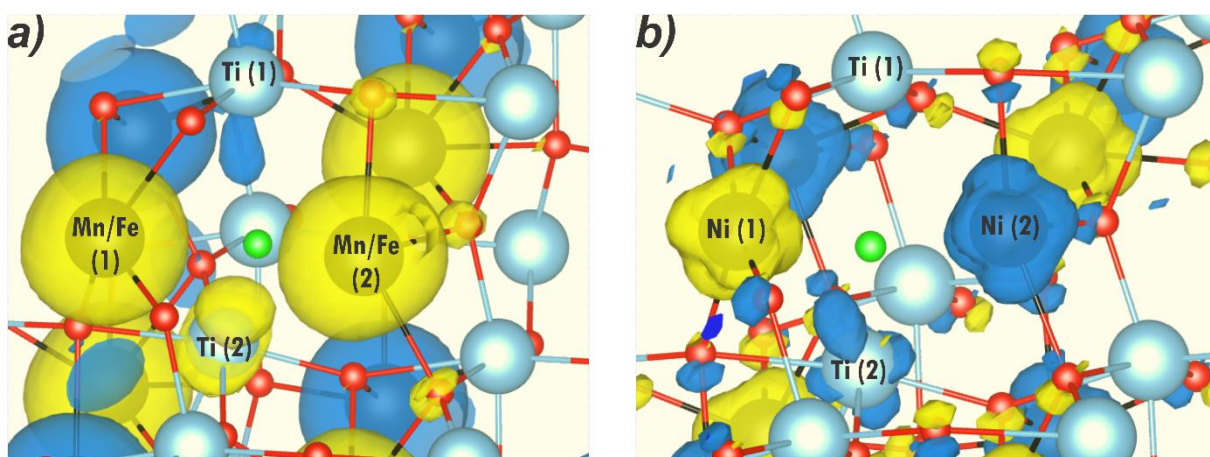


Portanto, os resultados apresentados sugerem a existência de uma espécie reduzida de Ti^{3+} denominada $[\text{TiO}_5]^\bullet$ com momento magnético diferente de zero resultante do aprisionamento de elétrons. Nesse contexto, argumentamos que as propriedades magnéticas dos materiais ATiO_3 podem ser alteradas por defeitos devido a uma ressonância eletrônica entre V_{O}^x e vacâncias carregadas positivamente, $V_{\text{O}}^\bullet$ e $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, originando uma localização de elétrons nos níveis de energia 3d disponíveis nos átomos de Ti. Esse mecanismo corresponde a um ponto de vista alternativo e inovador para descrever a natureza das propriedades magnéticas associadas à presença de vacâncias baseado em simulações em nível atômico e molecular.

Com o objetivo de avaliar o efeito das V_O no ordenamento magnético local e global dos compostos $ATiO_3$ ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) foram considerados diferentes arranjos densidade de *spin*. Em primeiro lugar, observou-se que todos os *clusters* magnéticos regulares $[AO_6]$ ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) mantêm o ordenamento antiferromagnético do tipo G observado para o *bulk* (Capítulo 4). Outro ponto, em todos os casos observou-se que a configuração singlete é o arranjo mais estável para os dois elétrons restantes (V_O^x). No entanto, o arranjo de spin local na vizinhança da V_O mostra um ordenamento distinto movendo-se de Mn para Ni.

Para o MnTiO_3 , os resultados obtidos indicam que o ordenamento Ferrimagnético é 9,8 meV menor em energia do que o modelo AFM do tipo G. Para o FeTiO_3 , uma diferença de energia relativa de aproximadamente 6,7 meV foi observada em comparação com o modelo AFM. Neste caso, os momentos magnéticos dos átomos A_1 e A_2 ($A = \text{Mn, Fe}$) estão alinhados paralelos um ao outro e o restante dos átomos A permanecem em um arranjo antiparalelo. Por outro lado, as energias calculadas para o NiTiO_3 indicam um ordenamento AFM estável do tipo G. A densidade de *spin* é representada na **Figura 8.2** destacando o estado fundamental magnético próximo à vacância e confirmando a população de spin apresentada em **Tabela 8.1**. Para MnTiO_3 e FeTiO_3 os spins dos vizinhos A^{2+} são paralelos contendo uma espécie $[\text{TiO}_5]'$ mediando o acoplamento; enquanto para NiTiO_3 , Ni(1) e Ni(2) são antiparalelos com uma pequena quantidade de densidade de spin no centro de Ti(2).

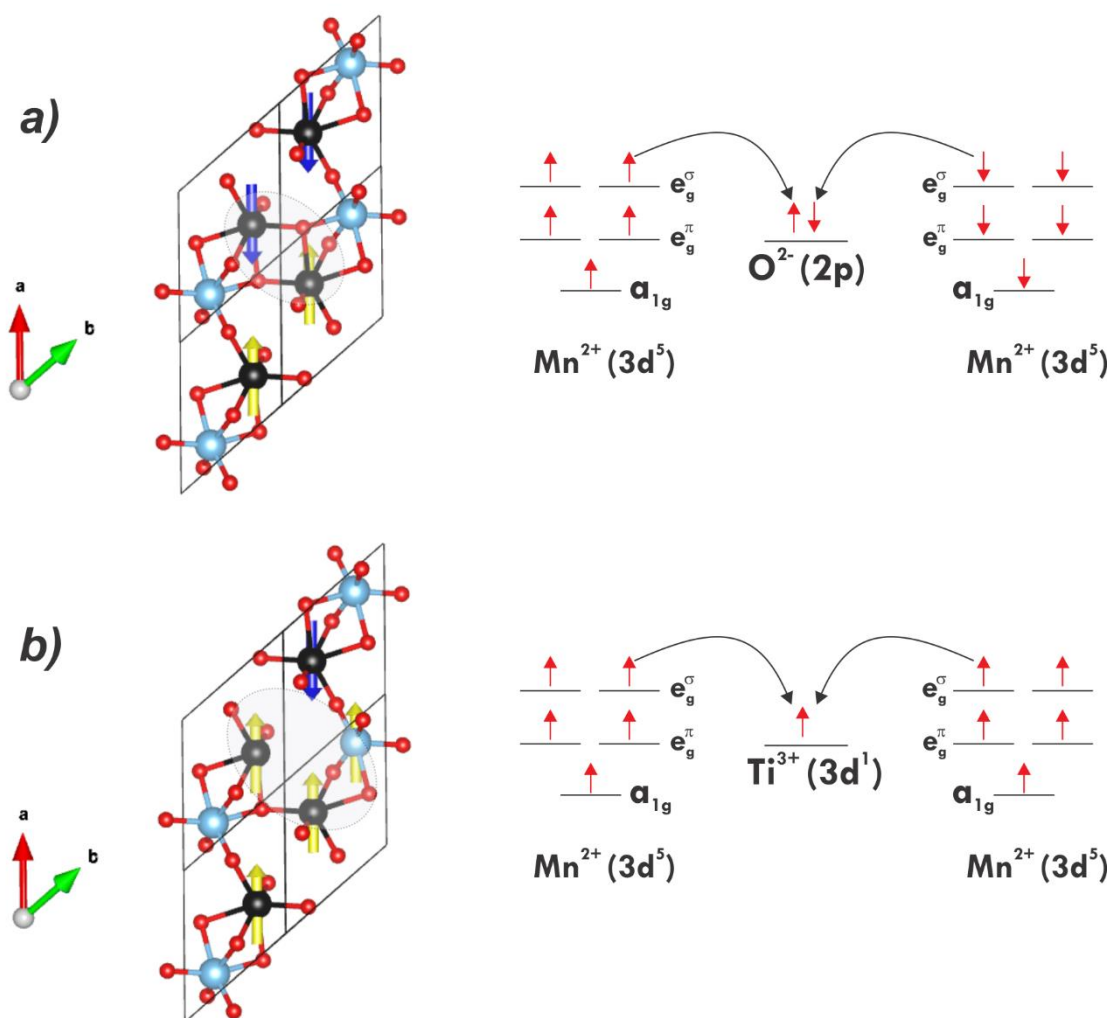
Figura 8.2. Distribuição da densidade de spin na vizinhança da vacância de oxigênio, mostrando o ordenamento ferromagnético para o (a) MnTiO_3 e FeTiO_3 e estado fundamental antiferromagnético para (b) NiTiO_3 . As isosuperfícies amarela e azul correspondem às populações de *spin-up* e *spin-down*, respectivamente. Em ambos os casos, o isovalor de superfície é de 0,01 elétron/bohr³.



Fonte: O Autor.

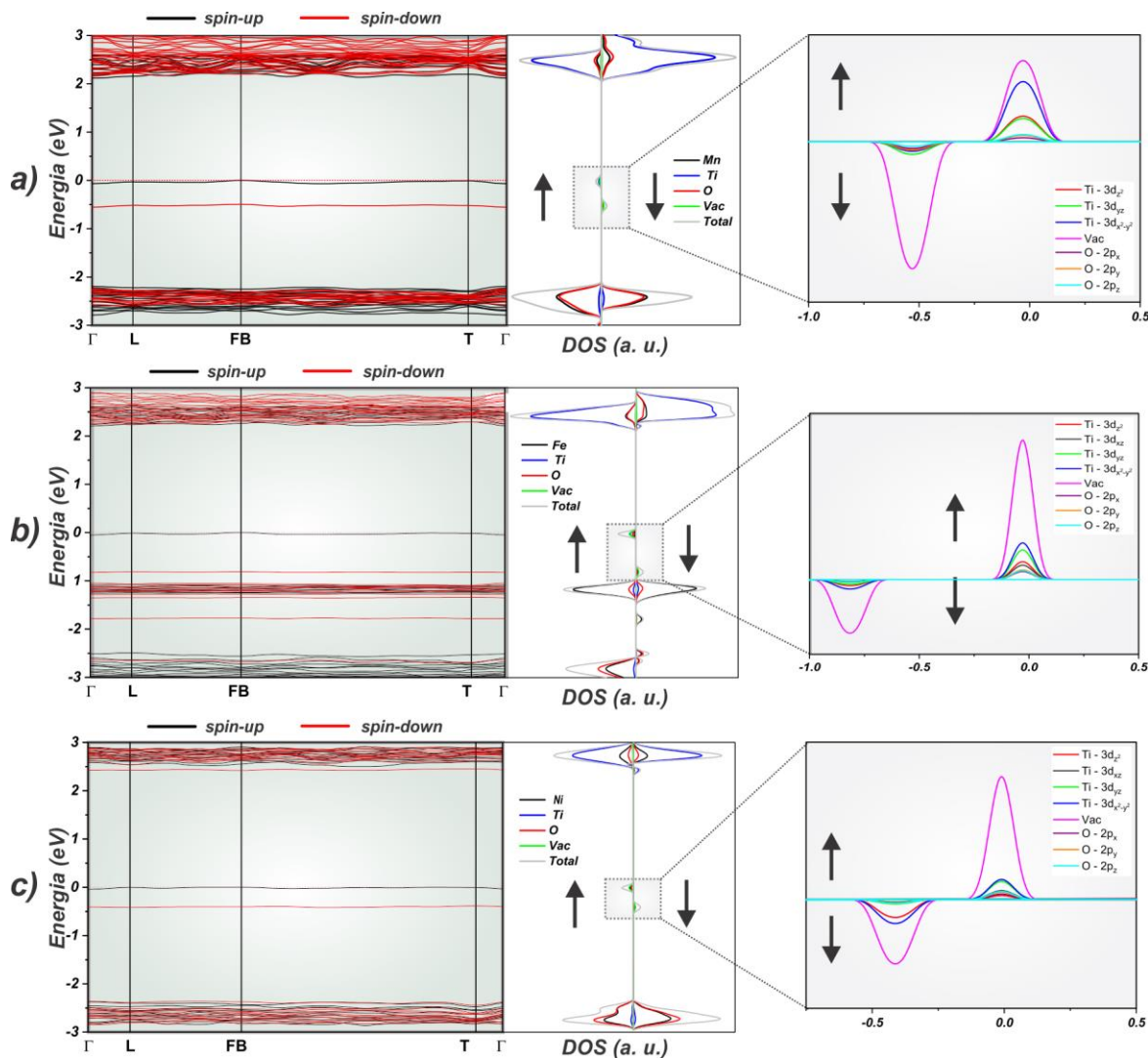
A **Figura 8.3** representa esquematicamente os efeitos da presença de V_O no ordenamento magnético do tipo G observado para os materiais $MnTiO_3$ e $FeTiO_3$. Baseado na análise dos orbitais moleculares cristalinos, no *bulk*, a constante de acoplamento de troca antiferromagnética A-O-A deriva da sobreposição 3d-2p estendida que permite a transferência virtual de elétrons entre os centros magnéticos, isto é, a mistura entre os orbitais 3d do metal de transição e os orbitais de oxigênio 2p. Por outro lado, para o modelo defeituoso, tanto a constante de acoplamento de troca direta entre orbitais 3d ocupados quanto o acoplamento indireto entre A ($3d^n$) mediados pelo *cluster* $[TiO_5]'$ é responsável pelo arranjo de spin distinto na proximidade de V_O .

Figura 8.3. Representação esquemática que indica a natureza da constante de acoplamento antiferromagnético e ferromagnético nos modelos puro (a) e defeituoso (b) do $MnTiO_3$. O processo de transferência de elétrons mediado por oxigênio e estados atômicos de Ti^{3+} é apresentado no painel da direita confirmando a orientação de *spin* mostrada no painel esquerdo. Um esquema similar pode ser esboçado para o cátion Fe^{2+} ($3d^6$).



Para discutir o efeito das V_O nas propriedades eletrônicas dos materiais $ATiO_3$ ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$), considerou-se o diagrama de DOS resolvido pelos orbitais atômicos e perfis de estrutura de bandas para modelos defeituosos, conforme apresentado nas **Figuras 8.4a-c**.

Figura 8.4. Perfil da Estrutura de Bandas (painel esquerdo) e DOS para os materiais a) MnTiO_3 , b) FeTiO_3 e c) NiTiO_3 . O nível de Fermi foi definido como zero em todos os casos.



Fonte: O Autor.

Para o MnTiO_3 (**Fig. 8.4a**), foi observado que V_O induz a criação de níveis de energia intermediários na região do *band gap*, reduzindo o valor de 4,48 para 2,12 eV. Além disso, a natureza da excitação muda de direto (Γ - Γ) no material puro para indireto (FB- Γ) no MnTiO_{3-x} , sugerindo que, apesar de um *band-gap* inferior, a separação do par elétron-buraco requer o acoplamento de fônons. Em relação à composição da BV notou-se que a região de menor energia da BV é composta principalmente de orbitais Mn (3d) sobrepostos com estados O (2p),

enquanto nas proximidades do nível de energia de Fermi, os orbitais atômicos de Ti (3d) são predominantes. Por outro lado, a BC é composta principalmente de estados disponíveis de Ti com menor contribuição dos estados Mn (3d) e O (2p). Nesse caso, é importante ressaltar que os estados correspondentes a vacância está presente devido ao tratamento realizado com o código CRYSTAL através do GHOST, onde a carga nuclear é removida enquanto os conjuntos de bases gaussianas são mantidos. Portanto, podemos argumentar que os elétrons remanescentes de V_O estão localizados nos orbitais $3d_{z^2}$, $3d_{yz}$ e $3d_{x^2-y^2}$ do Ti, aumentando a carga negativa do *cluster* $[TiO_5]$ para $[TiO_5]'$, auxiliando a estabilizar o ordenamento ferromagnético.

O $FeTiO_3$ apresenta um padrão similar ao $MnTiO_3$ em relação à distribuição dos estados atômicos, onde os estados intermediários são criados a partir de V_O , reduzindo o *band-gap* de 3,30 para 2,20 eV, sendo essa transição indireta entre os pontos FB e Γ (**Fig. 8.4b**). As principais diferenças são atribuídas ao mecanismo de captura de elétrons entre os orbitais de Fe (3d) e Ti (3d). Este fato pode ser confirmado pela maior diferença de energia entre os níveis de energia gerados a partir da vacância localizados em -0,8 e -0,1 eV; respectivamente. Em comparação com Mn^{2+} ($3d^5$), a ocupação orbital de Fe^{2+} é diferente devido ao emparelhamento de elétrons no orbital não degenerado a_{1g} que aumenta a energia de separação do campo cristalino em comparação aos orbitais semipreenchidos, que se tornam mais altos em energia (**Fig. 8.4b e 4.2**). Dessa forma, tais níveis estão mais próximos em energia aos níveis intermediários, permitindo a captura de elétrons nesses orbitais, como confirmado na **Tabela 8.2**, mostrando que as populações de spin do Fe^{2+} são mais afetadas pela V_O em relação ao Mn^{2+} , uma vez que a ocupação do orbital é aumentada e a carga local se altera. No entanto, na parte superior do BV, observa-se a existência de espécies reduzidas de Ti^{3+} ($3d^1$) que contribuem para o magnetismo geral.

Por outro lado, a ordem antiferromagnética do $NiTiO_{3-x}$ foi confirmada pela estrutura da banda e pela análise de DOS (**Fig. 8.4c**). Similar aos demais materiais investigados, um *band-gap* indireto reduzido de 2,43 eV (L- Γ) foi encontrado, em comparação com o $NiTiO_3$ livre de defeitos (5,12 eV). Combinando os valores para as populações de spin reportadas na **Tabela 8.2 e Figura 8.4**, é possível argumentar que os elétrons remanescentes da V_O estão principalmente localizados nos orbitais 3d semipreenchidos de Ni^{2+} reduzindo a carga local, com uma pequena concentração de *spin* localizado nos estados de Ti (3d). Além disso, os orbitais ocupados de Ti (3d) estão mais próximos em energia para as populações *spin-up* e *spin-down* indicando um ordenamento AFM adicional entre estes estados, permitindo sugerir que o

ordenamento AFM do tipo G para o NiTiO_{3-x} é estabilizado por um acoplamento entre orbitais 3d de Ni semipreenchidos que origina uma elevada repulsão devido ao princípio de Pauli.

8.2.SUPERFÍCIE (110) DOS MATERIAIS ATiO_{3-x} (A = Mn, Fe, Ni)

A existência de defeitos de oxigênio nas superfícies dos materiais ATiO_3 (A = Mn, Fe, Ni) desempenha um papel fundamental em suas propriedades multiferróicas, especialmente no plano de superfície não polar (110) que domina a morfologia prevista para esses materiais, uma vez que exibe a menor energia de superfície (**Capítulo 6**). Este plano de superfície exibe três átomos de oxigênios superficiais não-equivalentes com ambientes químicos distintos. Neste caso, todas as configurações foram calculadas e as energias dos defeitos são mostradas na **Tabela 8.2**.

Tabela 8.3. Energia de formação de defeitos (eV) para superfícies não polares (110) dos materiais ATiO_3 (A = Mn, Fe, Ni). Energias Relativas (meV) entre as multiplicidades singlete (S) e triplete (T) são apresentadas para todos os materiais considerando o modelo de vacância mais estável. A indicação entre parênteses corresponde ao estado magnético fundamental.

Modelos	MnTiO ₃	FeTiO ₃	NiTiO ₃
V_1	5,276	4,092	3,709
V_2	5,289	4,914	4,341
V_3	5,635	5,059	4,803
Energia Relativa	8,39 (T)	13,17 (T)	-37,38 (S)

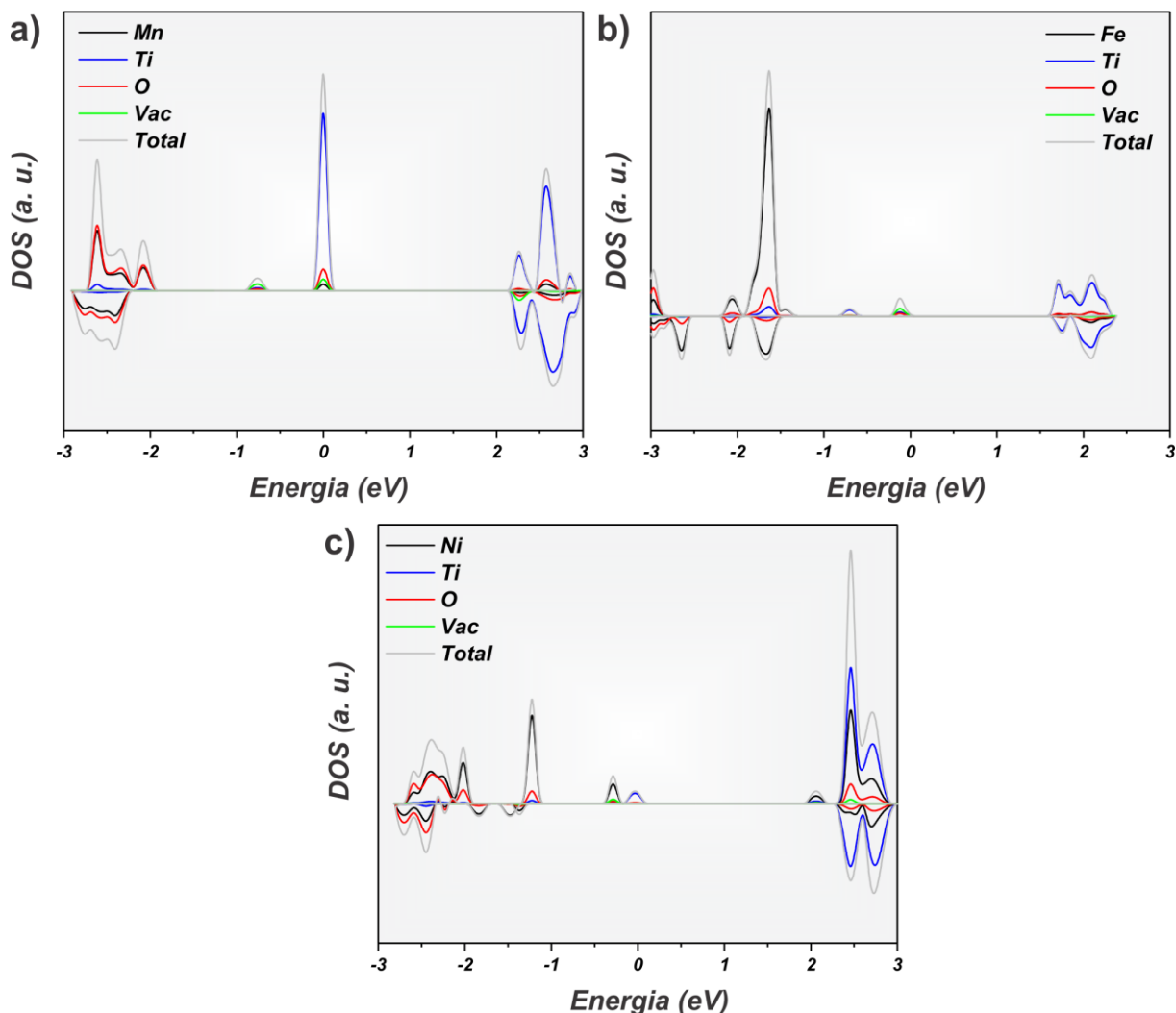
Fonte: O Autor.

Nesse caso observa-se que a coordenação superficial é importante para a energia da formação dos defeitos de oxigênio. O plano de superfície (110) apresenta átomos de A_{5c} e Ti_{5c} , mas átomos de oxigênio com dois (V_1) ou três vizinhos (V_2 e V_3). Em todos os casos, observou-se que os átomos O_{2c} são mais facilmente removidos da superfície, devido ao reduzido número de ligações covalentes. Em um aspecto geral, observou-se que a energia do defeito é reduzida movendo-se de Mn para Ni na série dos materiais ATiO_3 , o que pode ser atribuído ao caráter covalente associado às ligações A-O nesse plano de superfície. De fato, a remoção de um átomo de O_{2c} é favorecida pelo NiTiO_3 porque as ligações químicas Ni-O remanescentes podem contrabalançar a distribuição de densidade eletrônica ao longo dos átomos de Ni e Ti, analogamente ao mecanismo descrito anteriormente que permite o aumento das cargas locais no *bulk* do material NiTiO_{3-x} (**Tab. 8.2**).

Para averiguar a configuração do estado fundamental dos dois elétrons remanescentes nas vacâncias, foram analisadas as configurações do tipo singlete e triplete. Neste caso, é importante ressaltar que mudanças locais no ordenamento antiferromagnético não foram consideradas porque o centro V_O não afeta nenhum acoplamento do tipo A-O-A. Para o $MnTiO_3$, os elétrons remanescentes preferem uma orientação paralela (triplete), que é 8,4 meV menor em energia que o modelo singlete, assim como para o $FeTiO_3$, onde há uma diferença de energia relativa de cerca de 13,0 meV em comparação com o modelo singlete. Para o $NiTiO_3$, uma distribuição antiparalela (singlete) foi considerada a configuração mais estável. Portanto, a criação de um centro V_O nas superfícies não polares (110) dos materiais $ATiO_3$ pode originar um ordenamento ferromagnético local dentro da matriz AFM, contribuindo para suas propriedades multifuncionais.

A estabilização desses estados fundamentais foi discutida por meio dos perfis de DOS descritos na **Figura 8.5**. A análise dos resultados indica que em todos os casos o centro V_O contribui para a geração de níveis de energia intermediários na região do *band-gap*, reduzindo assim a energia de excitação, como observado para os modelos de *bulk* (**Fig. 8.4**). Para ambas as superfícies ferromagnéticas $MnTiO_3$ e $FeTiO_3$ (**Fig. 8.5a, b**), duas bandas não degeneradas foram encontradas dentro da região do *band-gap*, indicando a localização de elétrons nos orbitais 3d vazios. Para o $MnTiO_3$, uma contribuição efetiva dos orbitais de Ti (3d) foi encontrada na vizinhança do nível de Fermi, indicando que ambos os elétrons de V_O estão localizados nos estados 3d disponíveis do Ti gerando espécies magnéticas ordenadas paralelamente do tipo $[TiO_4]'$. Além disso, este estado é bem localizado no nível de Fermi, gerando um comportamento meio-metálico para as superfícies defeituosas do $MnTiO_3$, onde o material é um metal para o canal majoritário de *spin up* enquanto se comporta como um semicondutor para o canal minoritário *spin down*. Por outro lado, para o $FeTiO_3$, ambos os estados V_O e Ti (3d) apresentam contribuições similares, mostrando que um elétron permanece aprisionado no centro V_O com orientação de *spin* paralela ao elétron localizado nos orbitais Ti ($3d^1$). De modo contrário, para o $NiTiO_3$, uma contribuição quase degenerada dos orbitais de Ti (3d) e Ni (3d) foi encontrada mais próxima do nível de Fermi, sugerindo uma orientação antiparalela entre os elétrons remanescentes, que estão localizados em orbitais β vazios de Ni ($3d^8$) e Ti ($3d^1$).

Figura 8.5. DOS resolvido por átomo para superfícies (110) dos materiais a) MnTiO_{3-x} , b) FeTiO_{3-x} e c) NiTiO_{3-x} . O nível de Fermi foi definido como zero em todos os casos.

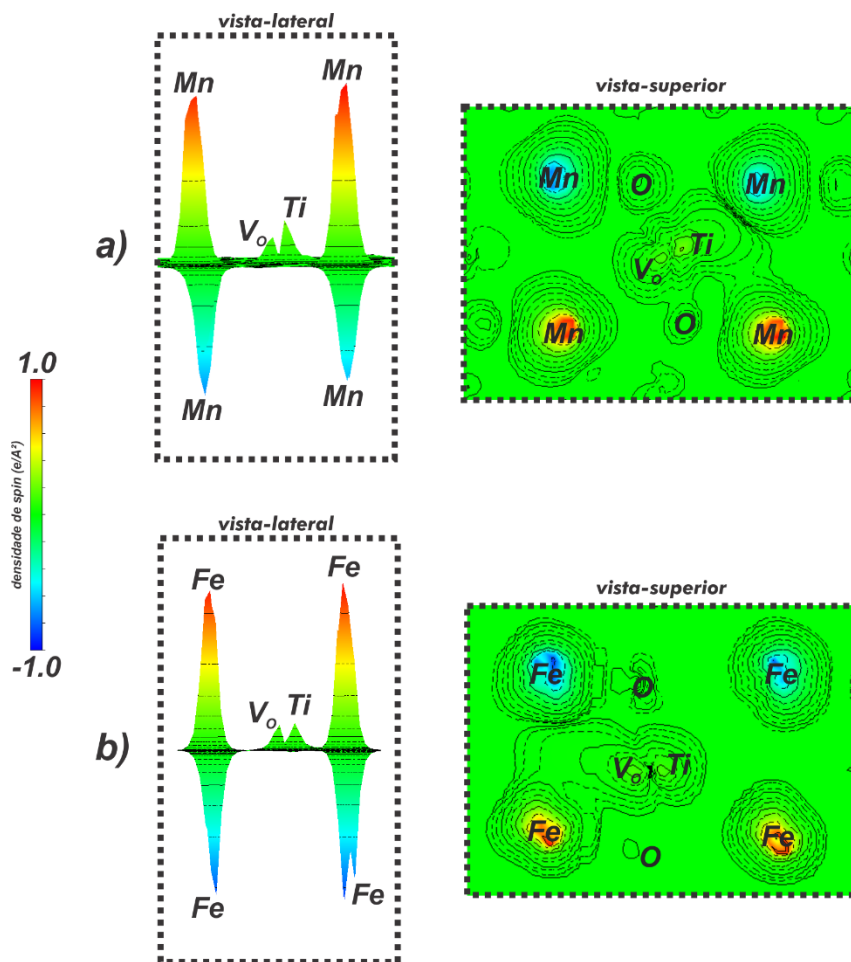


Fonte: O Autor.

Com o objetivo de representar a distribuição de densidade eletrônica de *spin* vizinhança de V_O nos planos das superfícies (110) dos materiais MnTiO_3 e FeTiO_3 , a densidade de magnetização foi investigada a partir de isosuperfícies de densidade de *spin*, como ilustrado na **Figura 8.6**. Uma análise dos resultados mostra a presença do estado fundamental magnético próximo à vacância, confirmando a população de *spin* ao longo dos átomos de Ti vizinhos, responsável pela geração das espécies magnéticas $[\text{TiO}_5]'$. Em particular, os orbitais de Ti ($3d^1$) são hibridizados com os estados eletrônicos de V_O ; portanto, o estado fundamental AFM dos cátions A^{2+} vizinhos permanece estável para os materiais MnTiO_3 e FeTiO_3 , mas uma contribuição magnética local foi atribuída aos *clusters* reduzidos $[\text{TiO}_5]'$, resultando em um

ordenamento FM local que é adequado para aplicações multiferróicas superiores e dispositivos spintrônicos.

Figura 8.6. Distribuição da densidade de *spin* nas proximidades da vacância de oxigênio, mostrando o ordenamento ferromagnético para as superfícies não-polares (110) dos materiais (a) MnTiO_3 e (b) FeTiO_3 . Em ambos os casos, o isovalor de superfície é de 0,01 elétron/bohr³.



Fonte: O Autor.

8.3.CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo principal deste capítulo foi demonstrar como a geração de centros deficientes em oxigênio perturba a constante de acoplamento entre átomos magnéticos e induz a formação de espécies que contribuem para a transição AFM-FM nos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$). Esses centros deficientes em oxigênio fornecem uma interpretação geral, em nível atômico, das mudanças nas propriedades magnéticas e eletrônicas, permitindo-nos elucidar o papel das vacâncias de oxigênio nas propriedades multiferróicas desses materiais.

Os resultados obtidos indicam que a formação de uma vacância de oxigênio é acompanhada por desordens estruturais e eletrônicas nos clusters constituintes $[\text{TiO}_6]$ e $[\text{AO}_6]$ dos materiais ATiO_3 , que se tornam $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{AO}_5]$, respectivamente. Esta perturbação contribui para a geração de níveis de energia intermediários na região do *band-gap*, diminuindo assim a energia de excitação requerida. Além disso, os elétrons remanescentes são principalmente localizados nos orbitais 3d vazios dos cátions Ti vizinhos da vacância de oxigênio, gerando espécies $[\text{TiO}_5]'$ ($3d^1$) que possibilita uma transição magnética do modelo antiferromagnético para ferromagnético nos materiais MnTiO_3 e FeTiO_3 . Em particular, as superfícies do MnTiO_3 mostram espécies reduzidas $[\text{TiO}_4]'$ responsáveis por seu comportamento meio-metálico. O presente trabalho fornece evidências convincentes de que controlar as vacâncias de oxigênio pode ser uma estratégia valiosa para adaptar as propriedades multiferróicas dos materiais ATiO_3 .

9. CONCLUSÃO & PERSPECTIVAS FUTURAS

No presente trabalho, os principais aspectos estruturais, eletrônicos e magnéticos dos materiais multiferróicos ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) foram explorados sob o ponto de vista teórico utilizando simulações computacional a nível DFT, considerando diferentes mecanismos de controle do comportamento multiferróico, tais como substituição catiônica, deformação estrutural, defeitos pontuais, superfícies e morfologia.

Os resultados obtidos para o *bulk* indicaram que o funcional híbrido PBE0 apresentou os melhores resultados em comparação aos dados experimentais para o conjunto das propriedades investigadas. Posteriormente, o efeito da substituição catiônica ao longo do sítio A da estrutura R3c indicou que o caráter covalente polar associado as ligações química A-O controla as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas uma vez que, movendo-se na série do Mn ao Ni, os valores de *band-gap* aumentam simultaneamente ao fortalecimento do antiferromagnetismo, justificado por análises topológicas da densidade eletrônica que sugerem um aumento do caráter covalente para as ligações Ni-O em comparação as ligações Fe-O e Mn-O.

O estudo da deformação uniaxial [001] e biaxial [110] evidenciou que as obtenções de filmes finos orientados induzem uma desordem estrutural nos *clusters* $[\text{AO}_6]$, principalmente para o NiTiO_3 , que induzem transições eletrônicas e magnéticas. Para o MnTiO_3 e FeTiO_3 as deformações resultam em estados intermediários que favorecem um mecanismo de engenharia de *band-gap* que contribui para sugerir diferentes aplicações tecnológicas para tais materiais. Por outro lado, o NiTiO_3 apresentou reduções no valor de *band-gap* e uma transição magnética resultante de uma maior ortogonalidade entre os orbitais 3d do Ni favorecendo um acoplamento ferromagnético para o material deformado em excelente acordo a dados experimentais.

Após a análise do *bulk*, as superfícies polares (100), (001), (101), (012) e (111) e apolar (110) dos materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) foram consideradas. Tais superfícies indicam que as superfícies apolares (110) são as mais estáveis para todos materiais devido a inexistência de momento dipolar perpendicular ao plano. Adicionalmente, os resultados energéticos indicam que o caráter químico das ligações A-O controla a ordem de estabilidade das superfícies polares devido à redução da coordenação dos cátions ao longo dos planos, sendo que os *clusters* formados por essas ligações químicas mais covalentes contribuem para redistribuir a densidade eletrônica resultante entre as ligações químicas incompletas.

A investigação das propriedades eletrônicas para essas superfícies permitiu identificar comportamentos meio-metálicos para os materiais ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$), ampliando seu

potencial de aplicação em dispositivos spintrônicos. Em geral, observou-se que a alteração do comportamento eletrônico acompanha um mecanismo de transferência de carga ao longo das superfícies que origina espécies reduzidas de Ti que contribuem para redução dos valores de *band-gap* e obtenção da componente metálica. Ainda com respeito às análises eletrônicas, notou-se que a geração de espécies reduzidas Ti^{3+} ocorre pela existência de ligações químicas incompletas ao longo dos planos que se comportam como vacâncias carregadas de oxigênio, permitindo afirmar que o controle do comportamento magnético e eletrônico pode ser realizado pela exposição de faces (*hkl*) desejadas.

Os aspectos eletrônicos e magnéticos das superfícies combinados a construção de Wulff permitiu investigar os hábitos cristalinos dos materiais $ATiO_3$ e suas morfologias acessíveis através de uma metodologia inovadora que permite relacionar o controle do magnetismo superficial mediante morfologia. Em especial, este resultado nos permite prever como as distorções polares ao longo da direção (001) pode controlar o magnetismo superficial através da exposição de cátions com baixo número de coordenação, estabilizando a formação de espécies reduzidas de Ti^{3+} que, juntamente a distorção ferroelétrica ao longo dessa direção, favorece o acoplamento magnetoelétrico. Esses resultados auxiliam na compreensão das propriedades magnéticas dos materiais $ATiO_3$ possibilitando um avanço no entendimento do controle morfológico das componentes ferróicas.

Por fim, o estudo relacionado à presença de defeitos pontuais como vacâncias de oxigênio nos materiais $ATiO_3$ permitiu descrever a estrutura, energia e propriedades eletrônicas na vizinhança dos defeitos tanto no *bulk* quanto na superfície apolar (110) dos materiais. Em particular, observou-se que a criação dos defeitos induz a formação de estados eletrônicos intermediários na região do *band-gap* resultantes da localização dos elétrons remanescentes nos orbitais disponíveis do Ti reduzindo a espécie de Ti^{4+} para Ti^{3+} ($3d^1$). Cabe ressaltar que a presença dessas espécies resultaram em um ordenamento ferromagnético local para os materiais $MnTiO_3$ e $FeTiO_3$ favorecendo o controle das propriedades multiferróicas.

Em conclusão, os resultados teóricos obtidos nesse trabalho contribuem para racionalizar os resultados experimentais reportados na literatura bem como prever novos mecanismos de controle do comportamento multiferróico dos materiais $ATiO_3$. No entanto, muitas questões emergiram e permanecem em aberto, podendo ser exploradas posteriormente para uma melhor compreensão dos materiais $ATiO_3$, as quais são listadas como:

- Defeitos pontuais nas superfícies polares (100), (001), (101), (012) e (111);
- Estudo termodinâmico da estabilidade das superfícies em diferentes condições de T e P, permitindo explorar mais realisticamente o controle morfológico;

- Análises magnéticas utilizando cálculos *spin* polarizados não colineares tanto para o *bulk* quanto para as superfícies;
- Análise do efeito das vacâncias sobre as propriedades topológicas (carga atômica, dipolo, volume e anisotropia da bacia, presença de atratores não nucleares e etc.)
- Ampliação dos modelos de distorção para representar os efeitos de crescimento de filmes finos utilizando superfícies;
- Estudo da região de interface para adsorção molecular de espécies gasosas;
- Mecanismo de controle do comportamento magnético mediado pela aplicação de um campo elétrico externo.

10. CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA

Essa seção contém a contribuição científica realizada durante o período Doutoral (Março de 2015- Março de 2019) que contempla:

10.1. ARTIGOS COMPLETOS VINCULADOS A TESE

RIBEIRO, R. A. P.; LONGO, E.; ANDRÉS, J.; DE LAZARO, S. R. Strain-induced ferromagnetism in multiferroic NiTiO_3 material. *Em redação*.

RIBEIRO, R. A. P.; LACERDA, L. H. S.; LONGO, E.; ANDRÉS, J.; DE LAZARO, S. R. Towards enhancing the magnetic properties by morphology control of ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) multiferroic materials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 475, p. 544-549, 2019.

RIBEIRO, R. A. P.; LONGO, E.; ANDRÉS, J.; DE LAZARO, S. R. A DFT investigation of the role of oxygen vacancies on the structural, electronic and magnetic properties of ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) multiferroic materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, p. 28382-28392, 2018.

RIBEIRO, R. A. P.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; LAZARO, S. R. Magnetism and multiferroic properties at MnTiO_3 surfaces: A DFT study. **Applied Surface Science**, v. 452, p. 463-472, 2018.

RIBEIRO, R. A. P.; DE LAZARO, S. R.; GRACIA, L.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. Theoretical approach for determining the relation between the morphology and surface magnetism of Co_3O_4 . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 453, p. 262-267, 2018.

RIBEIRO, R. A. P.; DE LAZARO, S. R.; GATTI, C. The role of exchange–correlation functional on the description of multiferroic properties using density functional theory: the ATiO_3 ($A = \text{Mn, Fe, Ni}$) case study. **RSC Advances**, v. 6, n. 103, p. 101216-101225, 2016.

10.2. ARTIGOS COMPLETOS A PARTIR DE COLABORAÇÕES

LACERDA, L. H. S.; **RIBEIRO, R. A. P.**; DE LAZARO, S. R. Magnetic, Electronic, Ferroelectric, Structural and Topological Analysis of AlFeO_3 , FeAlO_3 , FeVO_3 , BiFeO_3 and PbFeO_3 materials: theoretical evidences of magnetoelectric coupling. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 480, p. 199-208, 2019.

RAYAPROL, S.; **RIBEIRO, R. A. P.**; SINGH, K.; REDDY, V. R.; KAUSHIK, S. D.; DE LAZARO, S. R. Experimental and theoretical interpretation of magnetic ground state of FeMnO_3 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 774, p. 290-298, 2019.

TEIXEIRA, M. M.; OLIVEIRA, R. C.; OLIVEIRA, M. C.; **RIBEIRO, R. A. P.**; DE LAZARO, S. R.; LIU, M. S.; CHIQUITO, A. J.; GRACIA, L.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. Computational Chemistry Meets Experiments for Explaining the Geometry, Electronic Structure, and Optical Properties of $\text{Ca}_{10}\text{V}_6\text{O}_{25}$. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 24, p. 15489–15499, 2018.

JURELO, A. R.; **RIBEIRO, R. A. P.**; DE LAZARO, S. R.; MONTEIRO, J. F. H. L. Structural, vibrational and electronic properties of the superconductor Cu_xTiSe_2 : theoretical and experimental insights. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 42, p. 27011-27018, 2018.

OLIVEIRA, M. C.; **RIBEIRO, R. A. P.**; GRACIA, L.; DE LAZARO, S. R.; DE ASSIS, M.; OLIVA, M.; ROSA, I. L. V.; GURGEL, M. F. D. C.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. Experimental and theoretical study of the energetic, morphological, and photoluminescence properties of $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$. **CrystEngComm**, v. 20, n. 37, p. 5519-5530, 2018.

RIBEIRO, R. A. P.; DE LAZARO, S. R. DFT/PBE0 study on structural, electronic and dielectric properties of $\text{SnZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ lead-free ferroelectric material. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 714, p. 553-559, 2017.

REDDY, G. M.; GARCIA, J. R.; REDDY, V. H.; DE ANDRADE, A. M.; CAMILO, A.; **RIBEIRO, R. A. P.**; DE LAZARO, S. R. Synthesis, antimicrobial activity and advances in structure-activity relationships (SARs) of novel tri-substituted thiazole derivatives. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 123, p. 508-513, 2016.

RIBEIRO, R. A. P.; LAZARO, S. R.; RIBEIRO, C. O. *Band-gap Engineering for Photocatalytic Applications: Anionic and Cationic Doping of TiO_2 Anatase*. **Current Physical Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 22-27, 2016.

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.

10.3. LIVROS E CAPÍTULOS DE LIVRO

DE LAZARO, S. R.; **RIBEIRO, R. A. P.**, LACERDA, L. H. S. *Magnetic Ordering in Ilmenites and Corundum-Ordered Structures*, em **Density Functional Theory**, Ed. Daniel Glossman-Mitnik, London: IntechOpen, 2019.

DE LAZARO, S. R.; **RIBEIRO, R. A. P.**, LACERDA, L. H. S. **TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE E PROPRIEDADES DOS MATERIAIS**. 1. Ed. Curitiba: CRV, 2018.

DE LAZARO, S. R.; **RIBEIRO, R. A. P.**, LACERDA, L. H. S. *Quantum Chemistry Applied to Photocatalysis with TiO_2* , em **Titanium Dioxide**, Ed. Magdalena Janus, London: IntechOpen, 2017.

10.4. CONTRIBUIÇÕES ADICIONAIS

Destaca-se que adicionalmente aos artigos publicados no período, diversos trabalhos foram apresentados em Congressos nacionais e internacionais tais como Encontro da Sociedade

Brasileira de Químicos Teóricos (SBQT-2015), Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais (SBPMat – 2015 a 2018), Joint European Magnetic Symposia (JEMS-2018), bem como os Simpósios regionais de Graduação e Pós-Graduação em Química da UEPG (SIMPOQUIM – 2015 a 2018).

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SPALDIN, N. A. Multiferroics: Past, present, and future. **MRS Bulletin**, v. 42, n. 5, p. 385-390, 2017.
- [2] EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. **Nature**, v. 442, p. 759, 2006.
- [3] CHEONG, S.-W.; MOSTOVOY, M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. **Nature Materials**, v. 6, p. 13, 2007.
- [4] KHOMSKII, D. I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 306, n. 1, p. 1-8, 2006.
- [5] LIU, H.; YANG, X. A brief review on perovskite multiferroics. **Ferroelectrics**, v. 507, n. 1, p. 69-85, 2017.
- [6] HILL, N. A. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 29, p. 6694-6709, 2000.
- [7] FENNIE, C. J. Ferroelectrically Induced Weak Ferromagnetism by Design. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 16, p. 167203, 2008.
- [8] AIMI, A.; KATSUMATA, T.; MORI, D.; FU, D.; ITOH, M.; KYÔMEN, T.; HIRAKI, K.-I.; TAKAHASHI, T.; INAGUMA, Y. High-Pressure Synthesis and Correlation between Structure, Magnetic, and Dielectric Properties in LiNbO₃-Type MnMO₃ (M = Ti, Sn). **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 13, p. 6392-6398, 2011.
- [9] ARÉVALO-LÓPEZ, A. M.; ATTFIELD, J. P. Weak ferromagnetism and domain effects in multiferroic LiNbO₃-type MnTiO₃-II. **Physical Review B**, v. 88, n. 10, p. 1044161-1044166, 2013.
- [10] 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**, v. 31, n. 3, p. 0306031-03060315, 2013.
- [11] VARGA, T.; KUMAR, A.; VLAHOS, E.; DENEV, S.; PARK, M.; HONG, S.; SANEHIRA, T.; WANG, Y.; FENNIE, C. J.; STREIFFER, S. K.; KE, X.; SCHIFFER, P.; GOPALAN, V.; MITCHELL, J. F. Coexistence of Weak Ferromagnetism and Ferroelectricity in the High Pressure LiNbO₃-Type Phase of FeTiO₃. **Physical Review Letters**, v. 103, n. 4, p. 047601, 2009.
- [12] LU, C.; HU, W.; TIAN, Y.; WU, T. Multiferroic oxide thin films and heterostructures. **Applied Physics Reviews**, v. 2, n. 2, p. 0213041-02130418, 2015.
- [13] SINGH, R. Unexpected magnetism in nanomaterials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 346, p. 58-73, 2013.

- [14] RAMESH, R.; SPALDIN, N. A. Multiferroics: progress and prospects in thin films. **Nature Materials**, v. 6, p. 21-29, 2007.
- [15] LISJAK, D.; MERTELJ, A. Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications. **Progress in Materials Science**, v. 95, p. 286-328, 2018.
- [16] FENG, Y. P.; SHEN, L.; YANG, M.; WANG, A.; ZENG, M.; WU, Q.; CHINTALAPATI, S.; CHANG, C.-R. Prospects of spintronics based on 2D materials. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 7, n. 5, p. e13131-e131378, 2017.
- [17] HAUTIER, G.; JAIN, A.; ONG, S. P. From the computer to the laboratory: materials discovery and design using first-principles calculations. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 21, p. 7317-7340, 2012.
- [18] CURTAROLO, S.; HART, G. L. W.; NARDELLI, M. B.; MINGO, N.; SANVITO, S.; LEVY, O. The high-throughput highway to computational materials design. **Nature Materials**, v. 12, n. 3, p. 191-201, 2013.
- [19] WARD, L.; WOLVERTON, C. Atomistic calculations and materials informatics: A review. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 21, n. 3, p. 167-176, 2017.
- [20] MARZARI, N. The frontiers and the challenges. **Nature Materials**, v. 15, p. 381, 2016.
- [21] GREEN, M. L.; TAKEUCHI, I.; HATTRICK-SIMPERS, J. R. Applications of high throughput (combinatorial) methodologies to electronic, magnetic, optical, and energy-related materials. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 23, p. 231101, 2013.
- [22] SCOTT, J. F. Searching for new ferroelectrics and multiferroics: A user's point of view. **Npj Computational Materials**, v. 1, p. 15006, 2015.
- [23] BARONE, P.; PICOZZI, S. Mechanisms and origin of multiferroicity. **Comptes Rendus Physique**, v. 16, n. 2, p. 143-152, 2015.
- [24] 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.
- [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] HE, J.; FRANCHINI, C.; RONDINELLI, J. M. Lithium Niobate-Type Oxides as Visible Light Photovoltaic Materials. **Chemistry of Materials**, v. 28, n. 1, p. 25-29, 2016.
- [27] 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.

[28] CLAUDE, E.; CRAIG, J. F. Electric-field switchable magnetization via the Dzyaloshinskii–Moriya interaction: FeTiO₃ versus BiFeO₃. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 43, p. 434219, 2008.

[29] DMITRIENKO, V. E.; OVCHINNIKOVA, E. N.; COLLINS, S. P.; NISBET, G.; BEUTIER, G.; KVASHNIN, Y. O.; MAZURENKO, V. V.; LICHTENSTEIN, A. I.; KATSNELSON, M. I. Measuring the Dzyaloshinskii–Moriya interaction in a weak ferromagnet. **Nature Physics**, v. 10, p. 202, 2014.

[30] 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.

[31] MORIYA, T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism. **Physical Review**, v. 120, n. 1, p. 91-98, 1960.

[32] CHEN, X.-Y.; LAI, G.-X.; GU, D.; ZHU, W.-L.; LAI, T.-S.; ZHAO, Y.-J. First-principles study on the stability and magnetoelectric properties of multiferroic materials XTiO₃ (X = Mn, Fe, Co, Ni). **International Journal of Modern Physics B**, v. 32, n. 09, p. 1850105, 2018.

[33] 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 NiTiO₃. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 613, p. 401-406, 2014.

[34] HAO, X.; XU, Y.; FRANCHINI, C.; GAO, F. Covalent effects in magnetic ferroelectrics MnMO₃ (M = Ti, Sn). **physica status solidi (b)**, v. 252, n. 3, p. 626-634, 2014.

[35] CHEN, S. W.; LIN, P. A.; JENG, H. T.; FU, S. W.; LEE, J. M.; LEE, J. F.; PAO, C. W.; ISHII, H.; TSUEI, K. D.; HIRAOKA, N.; CHEN, D. P.; DOU, S. X.; WANG, X. L.; LU, K. T.; CHEN, J. M. Exchange interaction mediated ferroelectricity in multiferroic MnTiO₃ with anisotropic orbital hybridization and hole delocalization. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 8, p. 082104, 2014.

[36] LU, X.; CHEN, C.; ZHU, W.; WU, H.; HOU, Y.; ZHANG, J.; HUANG, F.; LU, X.; ZHU, J. Effect of oxygen vacancy on the magnetic and electric properties in MnTiO₃ ceramics. **Materials Letters**, v. 155, p. 71-74, 2015.

[37] TURSUN, R.; SU, Y. C.; YU, Q. S.; TAN, J.; HU, T.; LUO, Z. B.; ZHANG, J. Effect of doping on the structural, magnetic, and ferroelectric properties of Ni_{1-x}A_xTiO₃ (A = Mn, Fe, Co, Cu, Zn; x = 0, 0.05, and 0.1). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 773, p. 288-298, 2019.

[38] VARGA, T.; DROUBAY, T. C.; KOVARIK, L.; NANDASIRI, M. I.; SHUTTHANANDAN, V.; HU, D. H.; KIM, B.; JEON, S.; HONG, S.; LI, Y. L.; CHAMBERS, S. A. Coupled Lattice Polarization and Ferromagnetism in Multiferroic NiTiO₃ Thin Films. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 26, p. 21879-21890, 2017.

- [39] VARGA, T.; DROUBAY, T. C.; KOVARIK, L.; HU, D.; CHAMBERS, S. A. Controlling the structure and ferroic properties of strained epitaxial NiTiO_3 thin films on sapphire by post-deposition annealing. **Thin Solid Films**, v. 662, p. 47-53, 2018.
- [40] VARGA, T.; DROUBAY, T. C.; BOWDEN, M. E.; STEPHENS, S. A.; MANANDHAR, S.; SHUTTHANANDAN, V.; COLBY, R. J.; HU, D.; SHELTON, W. A.; CHAMBERS, S. A. Strain-dependence of the structure and ferroic properties of epitaxial $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ thin films grown on sapphire substrates. **Thin Solid Films**, v. 578, p. 113-123, 2015.
- [41] VARGA, T.; DROUBAY, T. C.; BOWDEN, M. E.; NACHIMUTHU, P.; SHUTTHANANDAN, V.; BOLIN, T. B.; SHELTON, W. A.; CHAMBERS, S. A. Epitaxial growth of NiTiO_3 with a distorted ilmenite structure. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 17, p. 5534-5541, 2012.
- [42] VARGA, T.; DROUBAY, T. C.; BOWDEN, M. E.; KOVARIK, L.; HU, D. H.; CHAMBERS, S. A. Strain-Dependence of the Structure and Ferroic Properties of Epitaxial NiTiO_3 Thin Films Grown on Different Substrates. **Advances in Condensed Matter Physics**, p. 9, 2015.
- [43] VARGA, T.; DROUBAY, T. C.; BOWDEN, M. E.; COLBY, R. J.; MANANDHAR, S.; SHUTTHANANDAN, V.; HU, D. H.; KABIUS, B. C.; APRA, E.; SHELTON, W. A.; CHAMBERS, S. A. Coexistence of weak ferromagnetism and polar lattice distortion in epitaxial NiTiO_3 thin films of the LiNbO_3 -type structure. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 31, n. 3, p. 5, 2013.
- [44] TOYOSAKI, H.; KAWASAKI, M.; TOKURA, Y. Atomically smooth and single crystalline MnTiO_3 thin films with a ferrotoroidic structure. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 7, p. 072507, 2008.
- [45] POPOVA, E.; WAROT-FONROSE, B.; NDILIMABAKA, H.; BIBES, M.; KELLER, N.; BERINI, B.; BOUZEHOUE, K.; DUMONT, Y. Systematic investigation of the growth and structural properties of $\text{FeTiO}_{3\pm\delta}$ epitaxial thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 9, p. 093909, 2008.
- [46] 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.
- [47] CHEN, D. X.; SANCHEZ, A.; TABOADA, E.; ROIG, A.; SUN, N.; GU, H. C. Size determination of superparamagnetic nanoparticles from magnetization curve. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 8, p. 083924, 2009.
- [48] WANG, H.; GAO, Q.; LI, H. T.; GAO, M.; HAN, B.; XIA, K. S.; ZHOU, C.-G. Simple and Controllable Synthesis of High-Quality MnTiO_3 Nanodiscs and Their Application as A Highly Efficient Catalyst for H_2O_2 -Mediated Oxidative Degradation. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 6, p. 2727-2738, 2018.
- [49] WANG, D.; XU, H.; MA, J.; LU, X.; QI, J.; SONG, S. Morphology Control Studies of MnTiO_3 Nanostructures with Exposed {0001} Facets as a High-Performance Catalyst for Water Purification. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 37, p. 31631-31640, 2018.

- [50] BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 18, p. 18A301, 2014.
- [51] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.
- [52] LEWARS, E. G. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. 1 ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011.
- [53] 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.
- [54] VIANNA, D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**. 1. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- [55] PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A.; CSONKA, G. I.; VYDROV, O. A.; SCUSERIA, G. E.; CONSTANTIN, L. A.; ZHOU, X.; BURKE, K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 13, p. 136406, 2008.
- [56] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
- [57] 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.
- [58] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.
- [59] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 23, n. 10, p. 5048-5079, 1981.
- [60] COHEN, A. J.; MORI-SANCHEZ, P.; YANG, W. Fractional charge perspective on the band gap in density-functional theory. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 77, n. 11, p. 115123, 2008.
- [61] FRANCHINI, C. Hybrid functionals applied to perovskites. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 26, n. 25, p. 253202, 2014.
- [62] BECKE, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p. 1372-1377, 1993.
- [63] _____. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **Journal of Computational Chemistry**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.

- [64] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.
- [65] 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.
- [66] GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010.
- [67] GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, n. 15, p. 1787-1799, 2006.
- [68] _____. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. **Journal of Computational Chemistry**, v. 25, n. 12, p. 1463-1473, 2004.
- [69] DOVESI, R.; ERBA, A.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; CIVALLERI, B.; MASCHIO, L.; RÉRAT, M.; CASASSA, S.; BAIMA, J.; SALUSTRO, S.; KIRTMAN, B. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 8, n. 4, p. e1360, 2018.
- [70] DRONSKOWSKI, R.; HOFFMANN, R. **Computational Chemistry of Solid State Materials: A Guide for Materials Scientists, Chemists, Physicists and others**. Wiley, 2008.
- [71] FOX, A. M. **Optical Properties of Solids**. 1. New York: Oxford University Press, 2001.
- [72] 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.
- [73] DOVESI, R.; ORLANDO, R.; CIVALLERI, B.; ROETTI, C.; SAUNDERS, V. R.; ZICOVICH-WILSON, C. M. CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. **Zeitschrift fur Kristallographie** v. 220, n. 5, p. 571-573, 2005.
- [74] 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.
- [75] SPRINGBORG, M.; ZHOU, M.; MOLAYEM, M.; KIRTMAN, B. Surfaces, Shapes, and Bulk Properties of Crystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 22, p. 11926-11932, 2018.
- [76] EVARESTOV, R. A. Surface Modeling in LCAO Calculations of Metal Oxides. In: EVARESTOV, R. A. (Ed.). **Quantum Chemistry of Solids: LCAO Treatment of Crystals and Nanostructures**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. p.541-601.

- [77] TASKER, P. W. The stability of ionic crystal surfaces. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 12, n. 22, p. 4977, 1979.
- [78] HINUMA, Y.; KUMAGAI, Y.; OBA, F.; TANAKA, I. Categorization of surface polarity from a crystallographic approach. **Computational Materials Science**, v. 113, p. 221-230, 2016.
- [79] XIA, Y.; XIA, X.; PENG, H.-C. Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: Thermodynamic versus Kinetic Products. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 25, p. 7947-7966, 2015.
- [80] LIU, P.; QIN, R.; FU, G.; ZHENG, N. Surface Coordination Chemistry of Metal Nanomaterials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 6, p. 2122-2131, 2017.
- [81] JUAN, A.; LOURDES, G.; AMANDA FERNANDES, G.; MATEUS MENEGHETTI, F.; ELSON, L. Effects of surface stability on the morphological transformation of metals and metal oxides as investigated by first-principles calculations. **Nanotechnology**, v. 26, n. 40, p. 405703, 2015.
- [82] WULFF, G. Xxv. zur frage der geschwindigkeit des wachstums und der auflösung der krystallflächen. **Z. Kristallogr. Cryst Mater.**, v. 34, n. 1, p. 449-530, 1901.
- [83] BARMPPARIS, G. D.; LODZIANA, Z.; LOPEZ, N.; REMEDIAKIS, I. N. Nanoparticle shapes by using Wulff constructions and first-principles calculations. **Beilstein J. Nanotech.**, v. 6, p. 361-368, 2015.
- [84] GALVÃO, T. L. P.; NEVES, C. S.; ZHELUDKEVICH, M. L.; GOMES, J. R. B.; TEDIM, J.; FERREIRA, M. G. S. How Density Functional Theory Surface Energies May Explain the Morphology of Particles, Nanosheets, and Conversion Films Based on Layered Double Hydroxides. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 4, p. 2211-2220, 2017.
- [85] XIA, Y.; XIA, X.; PENG, H.-C. Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: Thermodynamic versus Kinetic Products. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 137, n. 25, p. 7947-7966, 2015.
- [86] 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.
- [87] GETZLAFF, M. **Fundamentals of Magnetism**. Springer, 2007.
- [88] 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.
- [89] DATTA, S. N.; HANSDA, S. Relationship between coupling constants in Heisenberg exchange Hamiltonian and Ising model. **Chemical Physics Letters**, v. 621, p. 102-108, 2015.
- [90] 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.

- [91] 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.
- [92] YOSIDA, K. Magnetic properties of Cu-Mn alloys. **Physical Review**, v. 106, n. 5, p. 893-898, 1957.
- [93] KANAMORI, J. Theory of the Magnetic Properties of Ferrous and Cobaltous Oxides, II. **Progress of Theoretical Physics**, v. 17, n. 2, p. 197-222, 1957.
- [94] ANDERSON, P. W. Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction. **Physical Review**, v. 79, n. 2, p. 350-356, 1950.
- [95] GOODENOUGH, J. B.; WICKHAM, D. G.; CROFT, W. J. Some magnetic and crystallographic properties of the system $\text{Li}^+_x\text{Ni}^{++}_{1-2x}\text{Ni}^{+++}_x\text{O}$. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 5, n. 1, p. 107-116, 1958.
- [96] GOODENOUGH, J. B. **Magnetism and the chemical bond**. Interscience Publishers, 1963.
- [97] WU, X.; QIN, S.; DUBROVINSKY, L. Investigation into high-pressure behavior of MnTiO_3 : X-ray diffraction and Raman spectroscopy with diamond anvil cells. **Geoscience Frontiers**, v. 2, n. 1, p. 107-114, 2011.
- [98] WU, X.; STEINLE-NEUMANN, G.; NARYGINA, O.; MCCAMMON, C.; DUBROVINSKY, L. In situ high-pressure study of LiNbO_3 -type FeTiO_3 : X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. **High Pressure Research**, v. 30, n. 3, p. 395-405, 2010.
- [99] 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.
- [100] CATTI, M.; VALERIO, G.; DOVESI, R. Theoretical study of electronic, magnetic, and structural properties of Fe_2O_3 (hematite). **Physical Review B**, v. 51, n. 12, p. 7441-7450, 1995.
- [101] SCARANTO, J.; GIORGIANNI, S. A quantum-mechanical study of CO adsorbed on TiO_2 : A comparison of the Lewis acidity of the rutile (110) and the anatase (101) surfaces. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 858, n. 1, p. 72-76, 2008.
- [102] CORÀ *, F. The performance of hybrid density functionals in solid state chemistry: the case of BaTiO_3 . **Molecular Physics**, v. 103, n. 18, p. 2483-2496, 2005.
- [103] RIBEIRO, R. A. P.; CAMILO, A.; DE LAZARO, S. R. Electronic structure and magnetism of new ilmenite compounds for spintronic devices: FeBO_3 ($B = \text{Ti, Hf, Zr, Si, Ge, Sn}$). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 394, p. 463-469, 2015.
- [104] ZHOU, Z.; SHI, J.; GUO, L. A comparative study on structural and electronic properties and formation energy of bulk $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ using first-principles calculations with different density functionals. **Computational Materials Science**, v. 113, p. 117-122, 2016.

- [105] RINALDI-MONTES, N.; GORRIA, P.; MARTÍNEZ-BLANCO, D.; FUERTES, A. B.; FERNÁNDEZ BARQUÍN, L.; RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, J.; DE PEDRO, I.; FDEZ-GUBIEDA, M. L.; ALONSO, J.; OLIVI, L.; AQUILANTI, G.; BLANCO, J. A. Interplay between microstructure and magnetism in NiO nanoparticles: breakdown of the antiferromagnetic order. **Nanoscale**, v. 6, n. 1, p. 457-465, 2014.
- [106] LARBI, T.; DOLL, K.; MANOUBI, T. Density functional theory study of ferromagnetically and ferrimagnetically ordered spinel oxide Mn_3O_4 . A quantum mechanical simulation of their IR and Raman spectra. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, p. 692-698, 2016.
- [107] SLATER, J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method. **Physical Review**, v. 81, n. 3, p. 385-390, 1951.
- [108] VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200-1211, 1980.
- [109] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.
- [110] RIVERO, P.; MEUNIER, V.; SHELTON, W. Uniaxial pressure-induced half-metallic ferromagnetic phase transition in LaMnO_3 . **Physical Review B**, v. 93, n. 9, p. 094409, 2016.
- [111] DAI, J.-Q.; ZHU, J.-H.; XU, J.-W. First-principles investigation of platinum monolayer adsorption on the BiFeO_3 (0001) polar surfaces. **Applied Surface Science**, v. 428, p. 964-971, 2018.
- [112] DAI, J.-Q.; XU, J.-W.; ZHU, J.-H. Thermodynamic Stability of BiFeO_3 (0001) Surfaces from ab Initio Theory. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 3, p. 3168-3177, 2017.
- [113] _____. First-principles study on the multiferroic BiFeO_3 (0001) polar surfaces. **Applied Surface Science**, v. 392, p. 135-143, 2017.
- [114] DOVESI, R.; ORLANDO, R.; ERBA, A.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; CIVALLERI, B.; CASASSA, S.; MASCHIO, L.; FERRABONE, M.; DE LA PIERRE, M.; D'ARCO, P.; NOËL, Y.; CAUSÀ, M.; RÉRAT, M.; KIRTMAN, B. CRYSTAL14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 114, n. 19, p. 1287-1317, 2014.
- [115] BADER, R. F. W. A quantum theory of molecular structure and its applications. **Chemical Reviews**, v. 91, n. 5, p. 893-928, 1991.
- [116] GATTI, C. Challenging chemical concepts through charge density of molecules and crystals. **Physica Scripta**, v. 87, n. 4, 2013.
- [117] GATTI, C. Chemical bonding in crystals: new directions. **Zeitschrift Fur Kristallographie**, v. 220, n. 5-6, p. 399-457, 2005.

- [118] HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. **Theoretica chimica acta**, v. 44, n. 2, p. 129-138, 1977.
- [119] BULTINCK, P.; ALSENOY, C. V.; AYERS, P. W.; CARBÓ-DORCA, R. Critical analysis and extension of the Hirshfeld atoms in molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 14, p. 144111, 2007.
- [120] MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA-3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 44, n. 6, p. 1272-1276, 2011.
- [121] KOKALJ, A. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, n. 3–4, p. 176-179, 1999.
- [122] TRAN, F.; BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; NOVÁK, P. Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons: Applications to transition-metal monoxides. **Physical Review B**, v. 74, n. 15, p. 155108, 2006.
- [123] JIANG, H. First-principles approaches for strongly correlated materials: A theoretical chemistry perspective. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 115, n. 11, p. 722-730, 2015.
- [124] HEDIN, L. New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem. **Physical Review**, v. 139, n. 3A, p. A796-A823, 1965.
- [125] SVANE, A.; GUNNARSSON, O. Transition-metal oxides in the self-interaction--corrected density-functional formalism. **Physical Review Letters**, v. 65, n. 9, p. 1148-1151, 1990.
- [126] KULIK, H. J. Perspective: Treating electron over-delocalization with the DFT+U method. **The Journal of Chemical Physics**, v. 142, n. 24, p. 240901, 2015.
- [127] EOM, T.; LIM, H.-K.; GODDARD, W. A.; KIM, H. First-Principles Study of Iron Oxide Polytypes: Comparison of GGA+U and Hybrid Functional Method. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 1, p. 556-562, 2015.
- [128] BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 18, p. 18A301, 2014.
- [129] GOFFINET, M.; HERMET, P.; BILC, D. I.; GHOSEZ, P. Hybrid functional study of prototypical multiferroic bismuth ferrite. **Physical Review B**, v. 79, n. 1, p. 014403, 2009.
- [130] STROPPA, A.; PICOZZI, S. Hybrid functional study of proper and improper multiferroics. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 20, p. 5405-5416, 2010.
- [131] HEIFETS, E.; KOTOMIN, E. A.; BAGATURYANTS, A. A.; MAIER, J. Ab Initio Study of BiFeO₃: Thermodynamic Stability Conditions. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 14, p. 2847-2851, 2015.

- [132] KO, J.; PREWITT, C. T. High-pressure phase transition in MnTiO_3 from the ilmenite to the LiNbO_3 structure. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 15, n. 4, p. 355-362, 1988.
- [133] LEINENWEBER, K.; UTSUMI, W.; TSUCHIDA, Y.; YAGI, T.; KURITA, K. Unquenchable high-pressure perovskite polymorphs of MnSnO_3 and FeTiO_3 . **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 18, n. 4, p. 244-250, 1991.
- [134] ZHANG, X.; LU, B.; LI, R.; FAN, C.; LIANG, Z.; HAN, P. Structural, electronic and optical properties of Ilmenite ATiO_3 (A=Fe, Co, Ni). **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 39, p. 6-16, 2015.
- [135] RADTKE, G.; LAZAR, S.; BOTTON, G. A. High-resolution EELS investigation of the electronic structure of ilmenites. **Physical Review B**, v. 74, n. 15, p. 155117, 2006.
- [136] FISCHER, G.; DÄNE, M.; ERNST, A.; BRUNO, P.; LÜDERS, M.; SZOTEK, Z.; TEMMERMAN, W.; HERGERT, W. Exchange coupling in transition metal monoxides: Electronic structure calculations. **Physical Review B**, v. 80, n. 1, p. 014408, 2009.
- [137] TRAN, F.; BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; NOVAK, P. Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons: Applications to transition-metal monoxides. **Physical Review B**, v. 74, n. 15, 2006.
- [138] FISCHER, G.; DAENE, M.; ERNST, A.; BRUNO, P.; LUEDERS, M.; SZOTEK, Z.; TEMMERMAN, W.; HERGERT, W. Exchange coupling in transition metal monoxides: Electronic structure calculations. **Physical Review B**, v. 80, n. 1, 2009.
- [139] RIBEIRO, R. A. P.; DE LAZARO, S. R. 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.
- [140] MORI-SANCHEZ, P.; PENDAS, A. M.; LUANA, V. A classification of covalent, ionic, and metallic solids based on the electron density. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 49, p. 14721-14723, 2002.
- [141] KIM, B.; LIU, P.; TOMCZAK, J. M.; FRANCHINI, C. Strain-induced tuning of the electronic Coulomb interaction in 3d transition metal oxide perovskites. **Physical Review B**, v. 98, n. 7, p. 075130, 2018.
- [142] HAENI, J. H.; IRVIN, P.; CHANG, W.; UECKER, R.; REICHE, P.; LI, Y. L.; CHOUDHURY, S.; TIAN, W.; HAWLEY, M. E.; CRAIGO, B.; TAGANTSEV, A. K.; PAN, X. Q.; STREIFFER, S. K.; CHEN, L. Q.; KIRCHOEFER, S. W.; LEVY, J.; SCHLOM, D. G. Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO_3 . **Nature**, v. 430, p. 758, 2004.
- [143] FENNIE, C. J.; RABE, K. M. Magnetic and Electric Phase Control in Epitaxial EuTiO_3 from First Principles. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 26, p. 267602, 2006.
- [144] GARCIA-CASTRO, A. C.; ROMERO, A. H.; BOUSQUET, E. Strain-Engineered Multiferroicity in $Pnma$ NaMnF_3 Fluoroperovskite. **Physical Review Letters**, v. 116, n. 11, p. 117202, 2016.

- [145] RIVERO, P.; MEUNIER, V.; SHELTON, W. Uniaxial pressure-induced half-metallic ferromagnetic phase transition in LaMnO_3 . **Physical Review B**, v. 93, n. 9, p. 094409, 2016.
- [146] MASYS, Š. N.; JONAUSKAS, V. The Crystalline Structure of Tensile Strained SrRuO_3 : A First-Principles Investigation. **Crystal Growth & Design**, v. 18, n. 6, p. 3397-3403, 2018.
- [147] SCLAUZERO, G.; DYMKOWSKI, K.; EDERER, C. Tuning the metal-insulator transition in d^1 and d^2 perovskites by epitaxial strain: A first-principles-based study. **Physical Review B**, v. 94, n. 24, p. 245109, 2016.
- [148] ZHONG, C.; LU, X.; WAN, Y.; MIN, Y.; ZHAO, Z.; ZHOU, P.; DONG, Z.; LIU, J. Strain-induced insulating ferromagnetism in LaMnO_3 thin films from first-principles investigations. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 466, p. 406-410, 2018.
- [149] SANDO, D.; XU, B.; BELLAICHE, L.; NAGARAJAN, V. A multiferroic on the brink: Uncovering the nuances of strain-induced transitions in BiFeO_3 . **Applied Physics Reviews**, v. 3, n. 1, p. 011106, 2016.
- [150] VARGA, T.; KUMAR, A.; VLAHOS, E.; DENEV, S.; PARK, M.; HONG, S.; SANEHIRA, T.; WANG, Y.; FENNIE, C. J.; STREIFFER, S. K.; KE, X.; SCHIFFER, P.; GOPALAN, V.; MITCHELL, J. F. Coexistence of Weak Ferromagnetism and Ferroelectricity in the High Pressure LiNbO_3 -Type Phase of FeTiO_3 . **Physical Review Letters**, v. 103, n. 4, 2009.
- [151] AREVALO-LOPEZ, A. M.; ATTFIELD, J. P. Weak ferromagnetism and domain effects in multiferroic LiNbO_3 -type MnTiO_3 -II. **Physical Review B**, v. 88, n. 10, 2013.
- [152] GARRITY, K.; KOLPAK, A. M.; ISMAIL-BEIGI, S.; ALTMAN, E. I. Chemistry of ferroelectric surfaces. **Advanced Materials**, v. 22, n. 26-27, p. 2969-73, 2010.
- [153] KAKEKHANI, A.; ISMAIL-BEIGI, S.; ALTMAN, E. I. Ferroelectrics: A pathway to switchable surface chemistry and catalysis. **Surface Science**, v. 650, p. 302-316, 2016.
- [154] KAKEKHANI, A.; ISMAIL-BEIGI, S. Ferroelectric-Based Catalysis: Switchable Surface Chemistry. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 8, p. 4537-4545, 2015.
- [155] KHAN, M. A.; NADEEM, M. A.; IDRIS, H. Ferroelectric polarization effect on surface chemistry and photo-catalytic activity: A review. **Surface Science Reports**, v. 71, n. 1, p. 1-31, 2016.
- [156] SANNA, S.; SCHMIDT, W. G. LiNbO_3 surfaces from a microscopic perspective. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 29, n. 41, p. 413001, 2017.
- [157] ZHU, L.; YAO, K. L.; LIU, Z. L.; ZHANG, D. H. Stability and electronic structure of BiFeO_3 (111) polar surfaces by first-principle calculations. **Physics Letters A**, v. 373, n. 27-28, p. 2374-2381, 2009.
- [158] SHIMADA, T.; ARISUE, K.; WANG, J.; KITAMURA, T. Ab initio study of multiferroic BiFeO_3 (110) surfaces. **Physical Review B**, v. 89, n. 24, 2014.

- [159] KOICHIRO, I.; NAOMICHI, I.; NOBUKI, T.; RYOGO, G.; SATOSHI, S.; MAREK, W.; EVA, J. Highly spin-polarized materials and devices for spintronics. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 9, n. 1, p. 014101, 2008.
- [160] DESKINS, N. A.; ROUSSEAU, R.; DUPUIS, M. Distribution of Ti^{3+} Surface Sites in Reduced TiO_2 . **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 15, p. 7562-7572, 2011.
- [161] DI VALENTIN, C.; PACCHIONI, G.; SELLONI, A. Reduced and n-Type Doped TiO_2 : Nature of Ti^{3+} Species. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 48, p. 20543-20552, 2009.
- [162] HUNAULT, M. O. J. Y.; KHAN, W.; MINÁR, J.; KROLL, T.; SOKARAS, D.; ZIMMERMANN, P.; DELGADO-JAIME, M. U.; DE GROOT, F. M. F. Local vs Nonlocal States in FeTiO_3 Probed with $1s2p\text{RIXS}$: Implications for Photochemistry. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 18, p. 10882-10892, 2017.
- [163] AGUI, A.; MIZUMAKI, M.; UOZUMI, T. Intermetallic charge transfer in MTiO_3 ($M = \text{Mn, Fe, Co, and Ni}$) by Ti 2p edge resonant inelastic X-ray scattering. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 205, p. 106-110, 2015.
- [164] QIAN, D.; HINUMA, Y.; CHEN, H.; DU, L.-S.; CARROLL, K. J.; CEDER, G.; GREY, C. P.; MENG, Y. S. Electronic Spin Transition in Nanosize Stoichiometric Lithium Cobalt Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 14, p. 6096-6099, 2012.
- [165] TOMPSETT, D. A.; PARKER, S. C.; ISLAM, M. S. Surface properties of $\alpha\text{-MnO}_2$: relevance to catalytic and supercapacitor behaviour. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 37, p. 15509-15518, 2014.
- [166] KRÖGER, F. A.; VINK, H. J. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. In: SEITZ, F.; TURNBULL, D. (Ed.). **Solid State Physics**: Academic Press, 1956. p.307-435.
- [167] BARMPPARIS, G. D.; LODZIANA, Z.; LOPEZ, N.; REMEDIAKIS, I. N. Nanoparticle shapes by using Wulff constructions and first-principles calculations. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 6, n. 1, p. 361-368, 2015.
- [168] PING, F. Y.; LEI, S.; MING, Y.; AIZHU, W.; MINGGANG, Z.; QINGYUN, W.; SANDHYA, C.; CHING-RAY, C. Prospects of spintronics based on 2D materials. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 7, n. 5, p. e1313, 2017.
- [169] PANKHURST, Q. A.; POLLARD, R. J. Origin of the spin-canting anomaly in small ferrimagnetic particles. **Physical Review Letters**, v. 67, n. 2, p. 248-250, 1991.
- [170] ANANDHA BABU, G.; RAVI, G.; HAYAKAWA, Y.; KUMARESAVANJI, M. Synthesis and calcinations effects on size analysis of Co_3O_4 nanospheres and their superparamagnetic behaviors. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 375, p. 184-193, 2015.

- [171] MA, J.; LIAN, J.; DUAN, X.; LIU, X.; ZHENG, W. α -Fe₂O₃: Hydrothermal synthesis, magnetic and electrochemical properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 24, p. 10671-10676, 2010.
- [172] MITRA, S.; DAS, S.; MANDAL, K.; CHAUDHURI, S. Synthesis of a α -Fe₂O₃ nanocrystal in its different morphological attributes: Growth mechanism, optical and magnetic properties. **Nanotechnology**, v. 18, n. 27, 2007.
- [173] SONG, Q.; ZHANG, Z. J. Shape Control and Associated Magnetic Properties of Spinel Cobalt Ferrite Nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 19, p. 6164-6168, 2004.
- [174] FERRER, M. M.; GOUVEIA, A. F.; GRACIA, L.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. A 3D platform for the morphology modulation of materials: First principles calculations on the thermodynamic stability and surface structure of metal oxides: Co₃O₄, α -Fe₂O₃, and In₂O₃. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 24, n. 2, 2016.
- [175] GAO, Z.-Y.; SUN, W.; HU, Y.-H. Mineral cleavage nature and surface energy: Anisotropic surface broken bonds consideration. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 24, n. 9, p. 2930-2937, 2014.
- [176] COEY, J. M. D.; VENKATESAN, M.; STAMENOV, P.; FITZGERALD, C. B.; DORNELES, L. S. Magnetism in hafnium dioxide. **Physical Review B**, v. 72, n. 2, p. 024450, 2005.
- [177] BELTRÁN, J. I.; MUÑOZ, M. C.; HAFNER, J. Structural, electronic and magnetic properties of the surfaces of tetragonal and cubic HfO₂. **New Journal of Physics**, v. 10, n. 6, p. 063031, 2008.
- [178] HOU, L.; LU, Z. Y.; DAI, Y. C.; ZUO, K. H.; XIA, Y. F.; REN, Z. M.; WU, J.; LU, X. G.; ZENG, Y. P.; LI, X. Self-assembled growth of BiFeO₃ meso-octahedral particles synthesized by a facile surfactant-free hydrothermal method. **Journal of Crystal Growth**, v. 434, n. Supplement C, p. 42-46, 2016.
- [179] VARGA, T.; DROUBAY, T. C.; BOWDEN, M. E.; KOVARIK, L.; HU, D.; CHAMBERS, S. A. Strain-Dependence of the Structure and Ferroic Properties of Epitaxial NiTiO₃ Thin Films Grown on Different Substrates. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2015, p. 9, 2015.
- [180] VARGA, T.; DROUBAY, T. C.; KOVARIK, L.; NANDASIRI, M. I.; SHUTTHANANDAN, V.; HU, D.; KIM, B.; JEON, S.; HONG, S.; LI, Y.; CHAMBERS, S. A. Coupled Lattice Polarization and Ferromagnetism in Multiferroic NiTiO₃ Thin Films. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 26, p. 21879-21890, 2017.
- [181] RIBEIRO, R. A. P.; DE LAZARO, S. R.; GATTI, C. The role of exchange–correlation functional on the description of multiferroic properties using density functional theory: the ATiO₃ (A = Mn, Fe, Ni) case study. **RSC Advances**, v. 6, n. 103, p. 101216-101225, 2016.
- [182] TILLEY, R. J. Point Defects. In: TILLEY, R. J. (Ed.). **Defects in Solids**. Hoboken: John Wiley and Sons, 2008.

- [183] ALBANESE, E.; DI VALENTIN, C.; PACCHIONI, G. H₂O Adsorption on WO₃ and WO_{3-x} (001) Surfaces. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 9, n. 27, p. 23212-23221, 2017.
- [184] CHOI, H.; SONG, J. D.; LEE, K. R.; KIM, S. Correlated visible-light absorption and intrinsic magnetism of SrTiO₃ due to oxygen deficiency: bulk or surface effect? **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 8, p. 3759-65, 2015.
- [185] WANG, F.; DI VALENTIN, C.; PACCHIONI, G. Semiconductor-to-metal transition in WO_{3-x}: Nature of the oxygen vacancy. **Physical Review B**, v. 84, n. 7, 2011.
- [186] ZHANG, Y.; WANG, J.; SAHOO, M. P.; SHIMADA, T.; KITAMURA, T. Mechanical control of magnetism in oxygen deficient perovskite SrTiO₃. **Phys Chem Chem Phys**, v. 17, n. 40, p. 27136-44, 2015.
- [187] ALBANESE, E.; RUIZ PUIGDOLLERS, A.; PACCHIONI, G. Theory of Ferromagnetism in Reduced ZrO_{2-x} Nanoparticles. **ACS Omega**, v. 3, n. 5, p. 5301-5307, 2018.
- [188] PACCHIONI, G. Numerical Simulations of Defective Structures: The Nature of Oxygen Vacancy in Non-reducible (MgO, SiO₂, ZrO₂) and Reducible (TiO₂, NiO, WO₃) Oxides. In: JUPILLE, J.; THORNTON, G. (Ed.). **Defects at Oxide Surfaces**. 1. Heidelberg: Springer International Publishing, 2015. p.462.
- [189] YANG, K.; DAI, Y.; HUANG, B.; FENG, Y. P. Density-functional characterization of antiferromagnetism in oxygen-deficient anatase and rutile TiO₂. **Physical Review B**, v. 81, n. 3, p. 033202, 2010.
- [190] SHIMADA, T.; MATSUI, T.; XU, T.; ARISUE, K.; ZHANG, Y.; WANG, J.; KITAMURA, T. Multiferroic nature of intrinsic point defects in BiFeO₃: A hybrid Hartree-Fock density functional study. **Physical Review B**, v. 93, n. 17, 2016.
- [191] SHIMADA, T.; WANG, J.; ARAKI, Y.; MROVEC, M.; ELSÄSSER, C.; KITAMURA, T. Multiferroic Vacancies at Ferroelectric PbTiO₃ Surfaces. **Physical Review Letters**, v. 115, n. 10, p. 107202, 2015.
- [192] XU, T.; SHIMADA, T.; ARAKI, Y.; WANG, J.; KITAMURA, T. Multiferroic Domain Walls in Ferroelectric PbTiO₃ with Oxygen Deficiency. **Nano Letters**, v. 16, n. 1, p. 454-458, 2016.
- [193] SHIMADA, T.; WANG, J.; ARAKI, Y.; MROVEC, M.; ELSÄSSER, C.; KITAMURA, T. Multiferroic Vacancies at Ferroelectric PbTiO₃ Surfaces. **Physical Review Letters**, v. 115, n. 10, p. 107202, 2015.
- [194] LI, W.; HE, Q.; WANG, L.; ZENG, H.; BOWLAN, J.; LING, L.; YAROTSKI, D. A.; ZHANG, W.; ZHAO, R.; DAI, J.; GU, J.; SHEN, S.; GUO, H.; PI, L.; WANG, H.; WANG, Y.; VELASCO-DAVALOS, I. A.; WU, Y.; HU, Z.; CHEN, B.; LI, R.-W.; SUN, Y.; JIN, K.; ZHANG, Y.; CHEN, H.-T.; JU, S.; RUEDIGER, A.; SHI, D.; BORISEVICH, A. Y.; YANG, H. Manipulating multiple order parameters via oxygen vacancies: The case of Eu_{0.5}Ba_{0.5}TiO_{3-δ}. **Physical Review B**, v. 96, n. 11, 2017.

- [195] DENG, S.; CHENG, S.; XU, C.; GE, B.; SUN, X.; YU, R.; DUAN, W.; ZHU, J. Atomic Mechanism of Hybridization-Dependent Surface Reconstruction with Tailored Functionality in Hexagonal Multiferroics. **ACS Applied Material and Interfaces**, v. 9, n. 32, p. 27322-27331, 2017.
- [196] CHENG, S.; LI, M.; DENG, S.; BAO, S.; TANG, P.; DUAN, W.; MA, J.; NAN, C.; ZHU, J. Manipulation of Magnetic Properties by Oxygen Vacancies in Multiferroic YMnO₃. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 21, p. 3589-3598, 2016.
- [197] ROJAC, T.; BENCAN, A.; DRAZIC, G.; SAKAMOTO, N.; URSIC, H.; JANCAR, B.; TAVCAR, G.; MAKAROVIC, M.; WALKER, J.; MALIC, B.; DAMJANOVIC, D. Domain-wall conduction in ferroelectric BiFeO₃ controlled by accumulation of charged defects. **Nature Materials**, v. 16, p. 322, 2016.
- [198] SCHRADE, M.; MASÓ, N.; PEREJÓN, A.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; WEST, A. R. Defect chemistry and electrical properties of BiFeO₃. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 38, p. 10077-10086, 2017.
- [199] WU, J.; MAO, S.; YE, Z.-G.; XIE, Z.; ZHENG, L. Room-temperature ferromagnetic/ferroelectric BiFeO₃ synthesized by a self-catalyzed fast reaction process. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 31, p. 6512-6516, 2010.
- [200] PAUDEL, T. R.; JASWAL, S. S.; TSYMBAL, E. Y. Intrinsic defects in multiferroic BiFeO₃ and their effect on magnetism. **Physical Review B**, v. 85, n. 10, p. 104409, 2012.