



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Dissertação de Mestrado

**Estudos *ab initio* e de Estrutura Eletrônica
do Sistema Multiferróico $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$**

Mestrando: Gabriel Henrique Perin

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

Coorientador: Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa

Maringá, Fevereiro de 2017



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Dissertação de Mestrado

**Estudos *ab initio* e de Estrutura Eletrônica
do Sistema Multiferróico $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$**

Dissertação de mestrado submetida ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do professor Dr. Luiz Fernando Cótica, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Física

Acadêmico: Gabriel Henrique Perin

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

Coorientador: Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa

Maringá, Fevereiro de 2017

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)**

P231e Perin, Gabriel Henrique
Estudos ab initio e de estrutura eletrônica do sistema multiferróico $\text{Bi}(1-x)\text{Nd}(x)\text{FeO}_3$ / Gabriel Henrique Perin. -- Maringá, 2017.
67 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica.
Coorientador: Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.

1. Propriedades eletrônicas. 2. Multiferróico. 3. Teoria do Funcional da Densidade. I. Cótica, Luiz Fernando, orient. II. Sousa, José Eduardo Padilha de, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 21.ed.530.413

ECSL-CRB 1202/9

GABRIEL HENRIQUE PERIN

**ESTUDOS AB INITIO E DE ESTRUTURA ELETRÔNICA DE SISTEMA
MULTIFERRÓICO $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Aprovado em: Maringá, 17 de fevereiro 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. José Eduardo Padilha de Sousa
Universidade Federal do Paraná

Prof. Dr. Renato Borges Pontes
Universidade Federal de Goiânia

Dr. Luiz Gustavo Davanse da Silveira

Sumário

Agradecimentos	vii
Resumo	viii
Abstract	ix
Introdução	1
1 Revisão Bibliográfica	3
1.1 Multiferróicos	3
1.1.1 Ferroeletricidade	3
1.1.2 Magnetismo	4
1.1.3 Ferroelasticidade	5
1.2 $BiFeO_3$	5
1.2.1 Estrutura Perovskita	6
1.2.2 Estrutura do $BiFeO_3$	7
1.2.3 Polarização	8
1.3 Estudos <i>ab initio</i> no $BiFeO_3$	8
1.4 Substituições de Nd no $BiFeO_3$	10
2 Teoria do Funcional da Densidade - DFT	11
2.1 O que é?	11
2.2 Funcionais	14
2.3 O teorema de Hohenberg-Kohn	15
2.4 Equações de Kohn-Sham	17
2.5 Pseudopotenciais	19
2.6 Energia de Troca e Correlação	23

2.6.1	Aproximação Local da Densidade (LDA)	23
2.6.2	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	25
3	Resultados	26
3.1	Densidade Eletrônica 1D e 2D	29
3.2	Strain	38
3.3	Estrutura de Bandas	38
3.4	Polarização	44
3.5	Densidade de Estados e Magnetização	44
	Conclusões	51
	Perspectivas	53
A	Simulações	54
A.1	Modelos	54
A.2	OpenMX	55
A.3	Construção dos Arquivos de Entrada	56
A.3.1	Special quasirandom structures (SQS)	56
	Referências Bibliográficas	62

Lista de Figuras

1.1	Alinhamento dos dipolos magnéticos.	5
1.2	Quatro ordens antiferromagnéticas possíveis em uma rede cúbica simples.	5
1.3	Representação da estrutura perovskita ideal.	6
1.4	Células unitárias na representação dos modelos $R3c$, $Pbnm$, $C2c2$ e $P4mm$	7
1.5	Direção $[111]$ da polarização espontânea no $BiFeO_3$	8
2.1	Processo autoconsistente utilizado na DFT	20
2.2	A esquerda: Átomo hipotético, no qual a densidade eletrônica e a função de onda estão distribuídas por todo o espaço. A direita um átomo do ponto de vista de um pseudopotencial, no qual há uma separação entre os átomos próximos no núcleo (ligados fortemente) e os átomos de valência (ligados fracamente) por meio de um determinado raio de corte.	21
2.3	Função de onda e densidade de carga de um átomo AE e PS	22
3.1	Energia total em função da concentração de Nd , para os modelos $R3c$, $Pbnm$, $C2c2$ e $P4mm$	27
3.2	Parâmetros de rede a e c em função da concentração de Nd , para a estrutura $R3c$	27
3.3	Parâmetros de rede a , b e c em função da concentração de Nd , para a estrutura $Pbnm$	28
3.4	Volume da célula unitária em função da concentração de Nd	29
3.5	Representação esquemática da estrutura perovskita, para o auxílio da visualização das ligações químicas estudadas neste trabalho.	30
3.6	Densidade eletrônica linear para o composto $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ no modelo $R3c$	32
3.7	Densidade eletrônica linear para o composto $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ no modelo $Pbnm$	33
3.8	Variação da densidade 1D e do MED com o aumento da concentração de Nd no modelo $R3c$	34

3.9	Variação da densidade 1D e do <i>MED</i> com o aumento da concentração de <i>Nd</i> no modelo <i>Pbnm</i>	34
3.10	Mapas de densidade eletrônica para a estrutura perovskita no modelo <i>R3c</i> com $x = 0,0$	35
3.11	Mapas de densidade eletrônica para a estrutura perovskita no modelo <i>R3c</i> com $x = 0,25$	35
3.12	Mapas de densidade eletrônica para a estrutura perovskita no modelo <i>R3c</i> com $x = 0,50$	35
3.13	Mapas de densidade eletrônica para a estrutura perovskita no modelo <i>R3c</i> com $x = 0,75$	36
3.14	Mapas de densidade eletrônica para a estrutura perovskita no modelo <i>R3c</i> com $x = 1,0$	36
3.15	Mapas de densidade eletrônica para a estrutura perovskita no modelo <i>Pbnm</i> com $x = 0,0$	36
3.16	Mapas de densidade eletrônica para a estrutura perovskita no modelo <i>Pbnm</i> com $x = 0,25$	37
3.17	Mapas de densidade eletrônica para a estrutura perovskita no modelo <i>Pbnm</i> com $x = 0,50$	37
3.18	Mapas de densidade eletrônica para a estrutura perovskita no modelo <i>Pbnm</i> com $x = 0,75$	37
3.19	Mapas de densidade eletrônica para a estrutura perovskita no modelo <i>Pbnm</i> com $x = 1,0$	38
3.20	Energia em função do strain.	39
3.21	<i>Gap</i> de energia em função da concentração de neodímio, para os modelos <i>R3c</i> e <i>Pbnm</i>	40
3.22	Estrutura de bandas para o modelo <i>R3c</i> com $x = 0$	40
3.23	Estrutura de bandas para o modelo <i>R3c</i> com $x = 0,25$	41
3.24	Estrutura de bandas para o modelo <i>R3c</i> com $x = 0,50$	41
3.25	Estrutura de bandas para o modelo <i>R3c</i> com $x = 0,75$	41
3.26	Estrutura de bandas para o modelo <i>R3c</i> com $x = 1,0$	42
3.27	Estrutura de bandas para o modelo <i>Pbnm</i> com $x = 0$	42
3.28	Estrutura de bandas para o modelo <i>Pbnm</i> com $x = 0,25$	42

3.29	Estrutura de bandas para o modelo $Pbnm$ com $x = 0,50$	43
3.30	Estrutura de bandas para o modelo $Pbnm$ com $x = 0,75$	43
3.31	Estrutura de bandas para o modelo $Pbnm$ com $x = 1,0$	43
3.32	Polarização elétrica em função de x para os modelos $R3c$ e $Pbnm$	44
3.33	Densidade de estados (DOS) em função de x para a estrutura $R3c$	46
3.34	Densidade de estados (DOS) em função de x para a estrutura $Pbnm$	47
3.35	Densidade de estados (PDOS) em função de x para a estrutura $R3c$	48
3.36	Densidade de estados (PDOS) em função de x para a estrutura $Pbnm$	49
3.37	Polarização magnética em função de x para os modelos $R3c$ e $Pbnm$	50
A.1	Zonas de Brillouin.	60

Lista de Tabelas

1.1	Dados cristalográficos	7
3.1	Ligações químicas estudadas	30
3.2	Band-Gap para os modelos <i>R3c</i> e <i>Pbnm</i> para todas as concentrações.	40
A.1	Dados cristalográficos	55

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao prof. Dr. Luiz Fernando Cótica pela orientação do trabalho, pela paciência, atenção e organização. Agradeço também o Prof. Dr. José Eduardo Padilha pela coorientação, por fornecer o acesso aos computadores da USP, que permitiram a execução do trabalho, e pela disposição de vir de outra cidade para participar dos estudos.

Agradeço a todos os membros da banca avaliadora, que irão dispor de seus tempos para ler o trabalho e participar da avaliação.

Agradeço o Prof. Dr Breno Ferraz de Oliveira pela enorme ajuda com dificuldades computacionais, em especial com o *linux* e *gnuplot*.

Ao programa de pós-graduação em física da UEM pela oportunidade de cursar o mestrado, com excelentes professores, infraestrutura e organização, pelo grupo de pesquisa de desenvolvimento de materiais multifuncionais e pela secretaria Mônica que esteve sempre a disposição para resolver os problemas burocráticos. Também a Capes pelo apoio financeiro.

Agradeço a todos os amigos que contribuíram de alguma forma, com ideias, descontração e café.

E por último, mas não menos importante, gostaria de agradecer minha família e minha namorada pela paciência, inspiração, motivação e apoio contínuo.

Resumo

Devido ao desenvolvimento tecnológico, cada vez mais existe a necessidade da busca por novos materiais que propiciam novas propriedades físicas e aplicações; dentre eles estão os materiais multiferróicos, no qual um dos mais conhecidos e estudados é o $BiFeO_3$. Por meio da modificação desse material, com outros átomos, é possível alterar as suas propriedades elétricas e magnéticas; com isso, tornando a sua aplicação tecnológica mais ampla. Muitas ferramentas experimentais e teóricas podem ser empregadas para esse estudo. As que são empregada neste trabalho são ferramentas computacionais baseadas na Teoria do Funcional da Densidade, que por meio da densidade eletrônica, torna possível a obtenção de propriedades estruturais, elétricas e magnéticas. Em particular, foi estudado o composto $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$, com x variando de 0,0 até 1,0. O estudo mostrou que o modelo que descreve melhor o material em quase todas as concentrações foi o que usa o grupo espacial $Pbnm$, com exceção de $x = 0$, que tanto o modelo que usa o grupo espacial $R3c$ quanto o $Pbnm$ se adaptaram de forma idêntica. O estudo da densidade eletrônica mostrou que a dopagem com neodímio provoca distorções na estrutura e, conseqüentemente, alterações nas propriedades eletrônicas, elétricas e magnéticas. Com a análise de estrutura de bandas e densidade de estados, foi possível verificar que a dopagem com neodímio causa uma diminuição do *gap* de energia, e que a contribuição da magnetização do composto é causada pelos orbitais $3d$ do ferro e $2p$ do oxigênio; já o bismuto não contribui para tal propriedade.

Palavras chave: Propriedades eletrônicas, multiferróicos, Teoria do Funcional da Densidade.

Abstract

Due to technological development, there is more and more need for new materials, which provide new properties and functions; the multiferroic materials are among these materials, and a well-known and studied composition is the $BiFeO_3$. By modifying this material by substitution with different atoms, it is possible to change its electrical and magnetic properties; thereby making its technological application field wider. Many experimental and theoretical tools may be employed for this study. In this work, computational tools based on Density Functional Theory are employed and, through the electron density, makes possible to obtain structural, electrical and magnetic properties. As a particular case, in this work the $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ compositions were studied, with x changing from 0.0 to 1.0. In this study it was found that the model which uses the space group $Pbnm$ presents the best description of the material at almost all concentrations. An exception is for $x = 0$, were both the models, using $R3c$ and $Pbnm$ space groups, have identical results. The study of the electron density showed that the neodymium doping causes distortions in the structure, and consequently changes the electronic, electrical and magnetic properties. In the band structure and density of states analyses, it was possible to see that the neodymium doping leads to a decrease in the energy gap, and the contribution to the magnetization of the $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ compositions is caused by the iron $3d$ and the oxygen $2p$ orbitals; bismuth atoms do not contribute to this property.

Key words: Electronic properties, multiferroics, Density Functional Theory.

Introdução

Materiais com o acoplamento de duas ou mais ordens ferróicas, entre eles: ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade, podem ser utilizados para fabricação de dispositivos multifuncionais, tais como atuadores, sensores, transdutores, armazenamento de dados e em alguns campos da spintrônica [1]. Entre os materiais que possuem tais propriedades, estão as perovskitas. Alguns exemplos são o $Pb(Zr, Ti)O_3$, $Pb(Mg, Nb)O_3$ e o principal deste trabalho, o $BiFeO_3$. Eles têm sido utilizados em aplicações que foram mencionadas acima. A ferrita de bismuto tem sido extensivamente pesquisada nos últimos anos com o intuito de evitar a degradação do meio ambiente, já que são alternativas para substituir dispositivos multifuncionais livres de chumbo [2].

A ferrita de bismuto, em específico, é muito promissora pois é possível controlar o comportamento magnético por meio de um campo elétrico externo, enquanto que o campo magnético pode controlar o comportamento ferroelétrico [3, 4]. O $BiFeO_3$ tem atraído atenções também pelo fato de ser uma estrutura estável, possuir uma alta temperatura de transição do estado paraelétrico para o ferroelétrico ($T_c = 1103K$) e uma transição para o estado antiferromagnético do tipo G muito acima da temperatura ambiente ($T_N = 647K$).

Algumas alternativas surgiram nos últimos anos com o intuito de aumentar a polarização elétrica e o momento magnético da ferrita de bismuto [5]. Dentre eles está a substituição dos átomos de bismuto e de ferro por outros materiais multiferróicos, ferroelétricos ou polímeros. Estudos recentes mostram que a substituição de Bi por neodímio traz melhoras (aumento) no comportamento dielétrico [6, 7]. Portanto, o objetivo principal do presente trabalho é estudar as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas do composto $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$.

O entendimento mais detalhado dos efeitos multiferróicos dos materiais é um problema ainda em aberto; então muitas ferramentas são empregadas para que esses

efeitos sejam entendidos. Um método de se estudar isso é utilizando ferramentas *ab initio* baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) que nos proporciona um entendimento em um nível mais fundamental. Portanto, o presente trabalho utilizará dessa ferramenta para abordar o problema, o que nos mostrará a densidade eletrônica, a estrutura de bandas, a densidade de estados, a polarização elétrica e a magnetização, permitindo-nos uma visão detalhada do problema [8,9].

O trabalho se inicia com uma revisão bibliográfica, a respeito de materiais multiferróicos, sobre a ferrita de bismuto, sua estrutura e a importância de estudar esses materiais por meio do DFT. Na sequência, será abordada a Teoria do Funcional da Densidade do ponto de vista matemático, e as definições mais formais. Chegando ao final do trabalho serão expostos os resultados obtidos por meio da *DFT* e as conclusões que chegamos com essa pesquisa.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

Nesse capítulo será realizado uma abordagem geral sobre materiais multiferróicos, propriedades gerais do $BiFeO_3$ com dopagens e o estudo de suas propriedades por meio do DFT, que são encontrados na literatura.

1.1 Multiferróicos

Materiais multiferróicos são caracterizados por possuir duas ou mais ordens ferróicas, ou seja, *ferroeletricidade*, *magnetismo* e *ferroelasticidade*, as quais serão abordadas abaixo. O acoplamento de duas ordens ferróicas permite controlar a magnetização por meio de um campo elétrico ou controlar a polarização elétrica com um campo magnético (conhecido como efeito magnetoelétrico). Materiais que possuem essas propriedades são muito promissores para aplicações em dispositivos multifuncionais, memórias e sensores [10,11].

Se o material tiver suas propriedades elétricas e mecânicas correlacionadas, ele é chamado de piezoelétrico, pois uma pressão mecânica é capaz de gerar um campo elétrico, e conseqüentemente uma corrente elétrica. Analogamente, se o material tiver uma correlação entre as propriedades mecânicas e magnéticas, é denominado piezomagnético [6].

1.1.1 Ferroeletricidade

Materiais ferroelétricos são materiais que apresentam uma polarização elétrica espontânea abaixo de uma determinada temperatura. Acima dessa temperatura, o ma-

material perde essa propriedade. A polarização ocorre quando o centro de carga positiva não coincide com o centro de carga negativa, ocorrendo portanto uma distribuição anisotrópica de cargas. Quando isso ocorre, surge um momento de dipolo associado, e em casos especiais é possível inverter a direção dos momentos dipolares, caracterizando um ferroelétrico. Uma característica da polarização é que ela possui um valor não nulo mesmo quando não possui um campo externo sendo aplicado (espontânea). Essas características são observadas em curvas de histerese [12].

1.1.2 Magnetismo

Materiais magnéticos são aqueles que apresentam um emparelhamento de spins, fazendo com que haja ou não (dependendo da forma) uma magnetização resultante. A magnetização surge devido ao alinhamento de spins, que é produzido a partir de interações de trocas quânticas. Essas interações podem favorecer um alinhamento paralelo ou antiparalelo, dependendo do material. O material, perde essa propriedade, ou, mais precisamente, o alinhamento dos momentos magnéticos é desfeito acima da temperatura de transição. Os estados magnéticos podem ser subdivididos em quatro tipos: paramagnético, antiferromagnético, ferromagnético, ferrimagnético e diamagnetismo.

No caso do paramagnetismo (Figura 1.1(a)), os momentos magnéticos estão distribuídos de forma aleatória, fazendo com que, em média a magnetização resultante seja nula, mesmo que um campo magnético externo seja aplicado. Caso contrário (sem campo externo), quando os momentos magnéticos apontam todos na mesma direção, temos um material ferromagnético (Figura 1.1(b)). Já o alinhamento antiparalelo, torna possível dois casos: se os momentos magnéticos forem de mesma intensidade o material é antiferromagnético (Figura 1.1(c)), e se tiverem intensidades diferentes em sentidos diferentes, o material é ferrimagnético (Figura 1.1(d)), visto que possuirá magnetização resultante.

Um material antiferromagnético em especial, como no caso do ferromagnetismo, pode tornar-se paramagnético acima de uma determinada temperatura, que é definida como *Temperatura de Néel* [13]. Devido à existência de várias formas de arranjar os momentos magnéticos antiparalelamente em uma rede cristalina, é possível dividi-lo em quatro tipos diferentes: tipo *A*, tipo *C*, tipo *G* e tipo *E*, como pode se observar na Figura 1.2. Perovskitas no geral, apresentam esses tipos de ordenamento magnético.

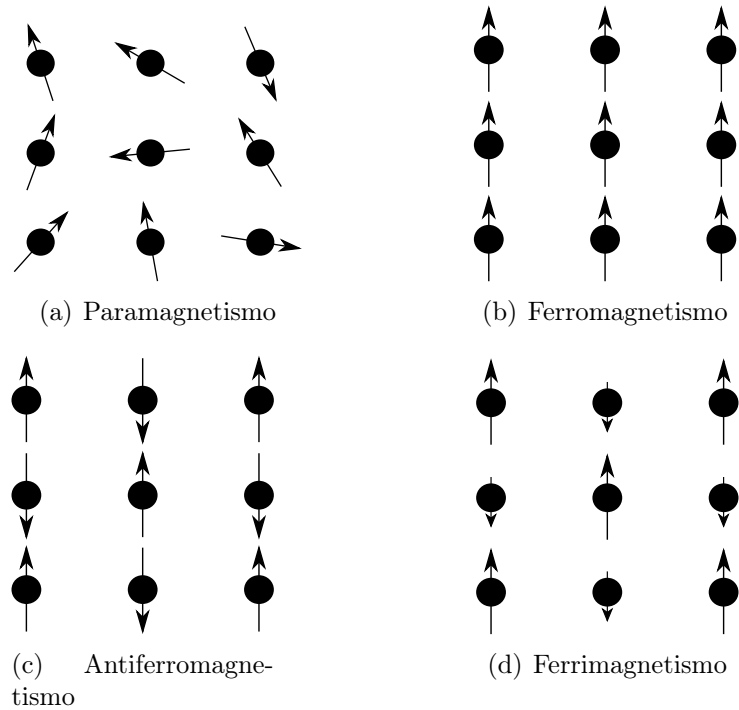


Figura 1.1: Alinhamento dos dipolos magnéticos.

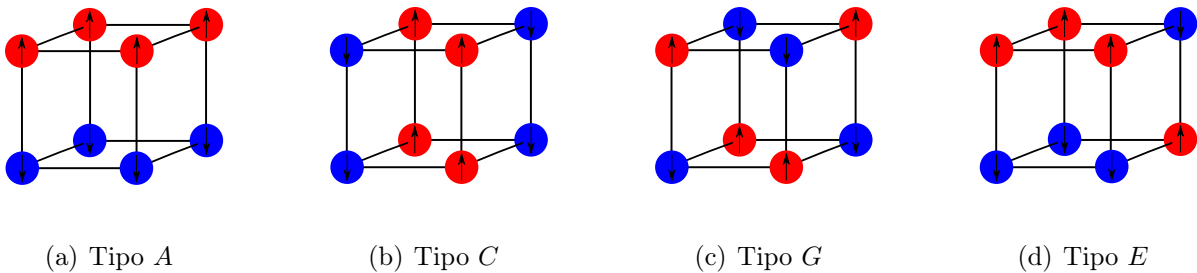


Figura 1.2: Quatro ordens antiferromagnéticas possíveis em uma rede cúbica simples.

1.1.3 Ferroelasticidade

Por último, a ferroelasticidade, analogamente a ferroeletricidade, é determinada pela existência de dois ou mais estados estáveis orientados, na ausência de uma pressão mecânica. A aplicação de uma tensão mecânica resulta em uma mudança na orientação de um estado para outro, em direções definidas, havendo uma histerese elástica [14, 15].

1.2 $BiFeO_3$

O $BiFeO_3$, também chamado de ferrita de bismuto é um material multiferróico

que pode ser facilmente caracterizado em laboratório, ao contrário da maioria de outros multiferróicos conhecidos. Isso decorre do fato da ferrita de bismuto ser estável a temperatura ambiente. O que o torna um multiferróico é o fato de possuir propriedades ferroelétricas e antiferromagnéticas fazendo-o um protótipo promissor em aplicações tecnológicas. Sua temperatura de Néel é de 366°C e temperatura de Curie de 826°C , que são bem acima dos demais multiferróicos [6].

1.2.1 Estrutura Perovskita

As perovskitas foram descobertas por volta da década de 1830 por meio do composto CaTiO_3 e desde então esta estrutura cristalina tem sido muito pesquisada e muitos outros compostos com essa estrutura foram descobertos, assim como é o caso do BiFeO_3 . Materiais com esta estrutura possuem uma grande variedade de propriedades elétricas e magnéticas distintas. Genericamente, a fórmula química de uma perovskita é ABO_3 , no qual A fica nos vértices de um cubo e possui número de coordenação 12. O íon B fica no centro do cubo e possui número de coordenação 6. Por fim os oxigênios ficam nas faces do cubo e tem número de coordenação 6 também. Podemos ver uma representação dessa estrutura na Figura 1.3.

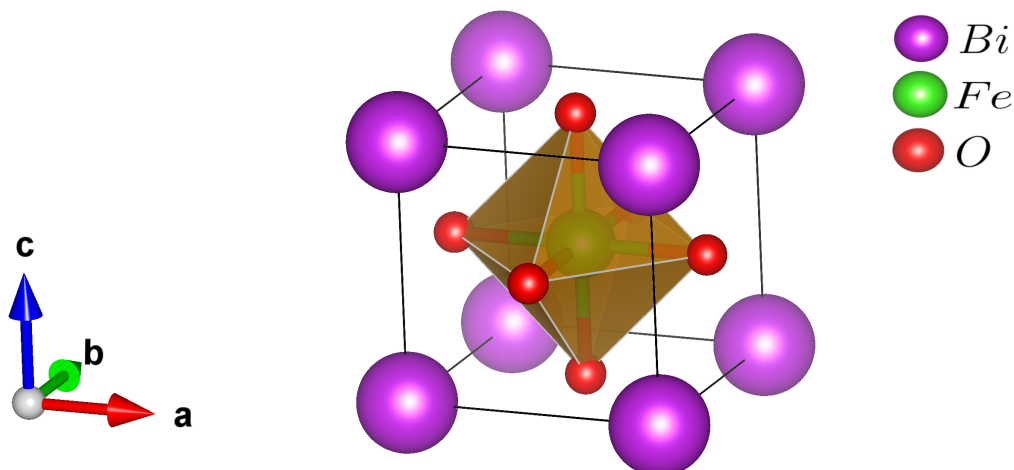


Figura 1.3: Representação da estrutura perovskita ideal.

Alguns exemplos de materiais com estrutura perovskita, além do BiFeO_3 , que discutiremos a seguir, são o BaTiO_3 , SrTiO_3 e PbZrO_3 , que apresentam ferroeletricidade e piezoeletricidade, que os torna materiais de muito interesse.

Tabela 1.1: Dados cristalográficos

$R3c$ [22]	$Pbnm$ [23]	$C2c2$ [24]	$P4mm$ [25]
$a = b = 5,55\text{\AA}$	$a = 5,70\text{\AA}$	$a = 5,49\text{\AA}$	$a = b = 3,99\text{\AA}$
$c = 13,78\text{\AA}$	$b = 5,50\text{\AA}$	$b = 5,52\text{\AA}$	$c = 4,00\text{\AA}$
$\alpha = \beta = 90^\circ$	$c = 8,03\text{\AA}$	$c = 7,89\text{\AA}$	-
$\gamma = 120^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 89,92^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

1.2.2 Estrutura do $BiFeO_3$

A estrutura do $BiFeO_3$ foi determinada primeiramente por Michel *et al.* [16], por meio de difração de raio-x e difração de nêutrons, no qual concluiu-se que a estrutura é perovskita distorcida, com grupo espacial $R3c$. Em estudos posteriores [17–21], o $BiFeO_3$ também foi classificado como $Pbnm$, $C2c2$, $P4mm$, além de outros grupos espaciais, que podem variar devido às condições termodinâmicas do sistema (temperatura e pressão) [17]. Podemos observar uma representação de duas destas estruturas ($R3c$, $Pbnm$, $C2c2$ e $P4mm$) na Figura 1.4 e os respectivos dados cristalográficos na Tabela 1.1.

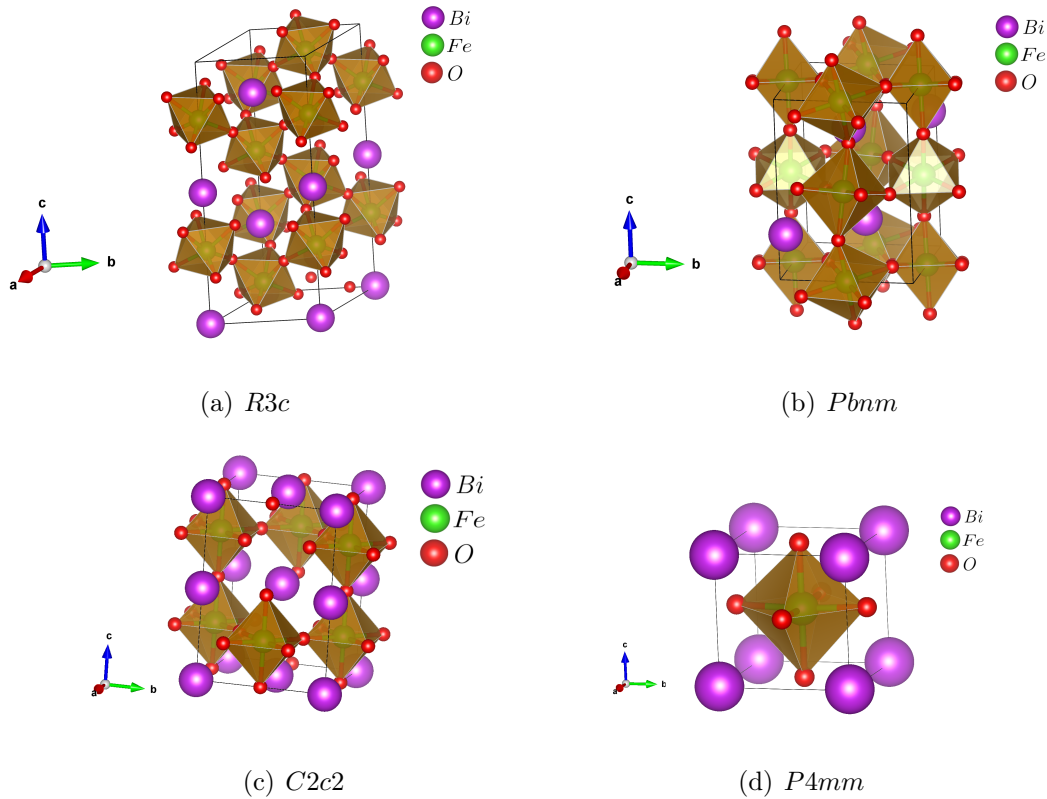


Figura 1.4: Células unitárias na representação dos modelos $R3c$, $Pbnm$, $C2c2$ e $P4mm$.

1.2.3 Polarização

Além de o $BiFeO_3$ possuir uma transição de fase ferroelétrica para paraelétrica (sem polarização), a uma temperatura de aproximadamente $820^\circ C$. Essa polarização, segundo previsões teóricas, está entre 90 e $100 \mu C/cm^2$, na direção $[111]$, ilustrada na Figura 1.5 [26]. Esse valor, segundo alguns autores, pode ser originado devido a alta condutividade e também à presença de íons Fe^{2+} e vacâncias de oxigênio [18]. Alguns autores mostram que a polarização é causada pela presença dos *Lone Pairs*, que são pares de elétrons não compartilhados, presentes no bismuto [10, 11]. Os *Lone Pairs* são mediadores das ligações covalentes e são os possíveis causadores da distorção da estrutura, no qual está relacionado com a polarização. As interações dos *Lone Pairs* ocorre nos orbitais $6s$ do bismuto e $2p$ do oxigênio [12, 27].

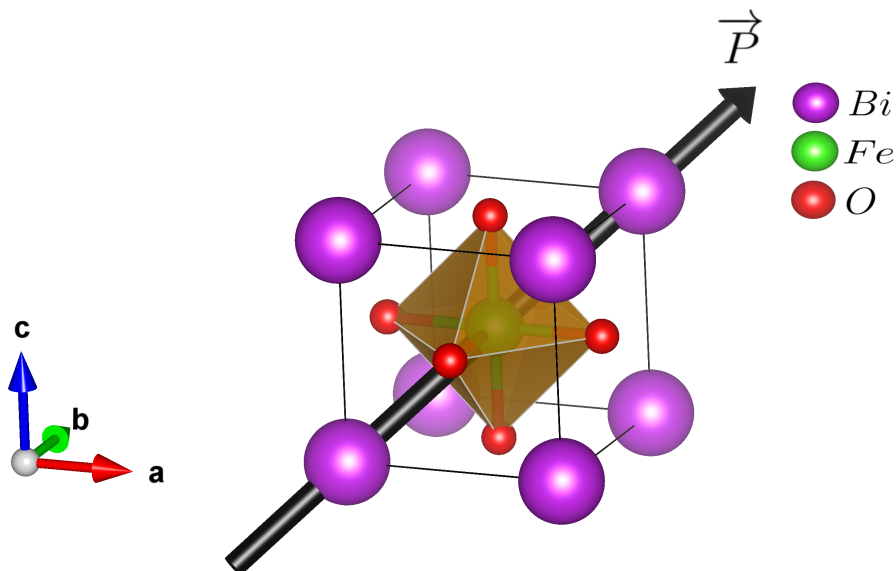


Figura 1.5: Direção $[111]$ da polarização espontânea no $BiFeO_3$.

1.3 Estudos *ab initio* no $BiFeO_3$

Pesquisas do $BiFeO_3$ por meio de simulações *ab initio* não possui uma literatura muito vasta, principalmente o estudo do material com dopagens, sobretudo com neodímio. Entretanto, nessa seção foi elaborado um apanhado geral do que pode ser encontrado na

literatura. Contudo, as informações encontradas foram de grande ajuda para este trabalho devido aos detalhes computacionais apresentados [28].

Kaczkowski *et al.* mostram em seu trabalho, assim como em vários trabalhos experimentais, que a estrutura mais estável para o $BiFeO_3$ é a $R3c$, além de comparar os diferentes ordenamentos magnéticos mostrando que o mais estável é o antiferromagnetismo do tipo G. O autor mostra também que o material nessa fase possui um band-gap de 2,26 eV e um momento magnético gerado por átomos de Fe de $4,11 \mu B$ [29].

Djillali *et al.* mostram a importância do acoplamento spin-órbita e que a estrutura de bandas é composta pelos orbitais $6s$ do bismuto e pelo $3d$ do ferro. O autor destaca também que o ordenamento magnético influencia fortemente na distorção das perovskitas e nos deslocamentos dos íons [30].

Segundo Konstantinos *et al.*, o antiferromagnetismo surge pois é energeticamente favorável, e que o do tipo G é o mais estável, assim como o autor anterior. O trabalho mostrou também que os momentos magnéticos surgem devido aos íons de ferro e que o valor varia de acordo com a posição do átomo, já o bismuto não contribui nada [31].

He e Ma *et al.*, em seu trabalho, mostram que o $BiFeO_3$ possui uma alta polarização espontânea e também uma polarização reversa, fazendo-o um promissor em aplicações de memórias. Além disso, mostram que na estrutura $R3c$, os orbitais $6s$ do bismuto e o $2p$ do oxigênio (lone-pairs) são os principais responsáveis pela distorção da estrutura [32].

Ravindran mostrou que a Teoria do Funcional da Densidade gera uma estrutura com parâmetro de rede muito próximo do experimental, e uma polarização na direção [111] que possui o valor de $88,7 \mu C/cm^2$. O artigo fez cálculos aplicando pressão sob a estrutura e concluiu que ocorre uma transição estrutural de $R3c$ para $Pbnm$ em torno de 130 kbar, assim como veremos no presente trabalho. Concluiu também que o Teoria do Funcional da Densidade proporciona resultados muito precisos comparando com experimentos; tanto para cálculo da estrutura, propriedades magnéticas além de uma excelente ferramenta para analisar o comportamento ferroelétrico e ferromagnético [33].

Por fim, o $NdFeO_3$, que também possui uma estrutura estável, possui uma estrutura ortorrômbica e está no grupo espacial $Pbnm$. Assim como no $BiFeO_3$, o $NdFeO_3$ também possui um antiferromagnetismo do tipo G, e uma temperatura de Néel de $760^\circ C$ [34].

1.4 Substituições de Nd no $BiFeO_3$

Com o intuito de alterar as propriedades ferroelétricas e antiferromagnéticas do $BiFeO_3$, muitos autores estudam as mudanças causadas pela dopagem de neodímio no sítio do bismuto. O $BiFeO_3$ possui uma alta condutividade elétrica devido a redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} durante a sinterização e a produção de vacâncias de oxigênio; assim, torna-se muito difícil a obtenção de respostas piezoelétrica e uma curva de histerese, além de dificultar a obtenção do material sem surgir fases secundárias como $Bi_2Fe_4O_9$ e $Bi_{25}FeO_{40}$. Uma alternativa para contornar esses problemas é a dopagem com íons terras-raras, assim como o neodímio, além do que, aumenta a resposta piezoelétrica [19].

Alguns estudos mostram que devido à substituição no $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ ocorre uma transição de fase estrutural. Segundo Sheng Li *et al.* em $x = 0,05$ e $x = 0,1$ a estrutura é romboédrica ($R3c$). Já em $x = 0,15$ a estrutura se torna triclínica ($P1$), e por último, tetragonal ($P4mm$) em $x = 0,2$ [20,21].

Segundo Xue *et al.* há um aumento na formação de Fe^{2+} e uma redução na constante dielétrica com o acréscimo de Nd . Foi observado também um forte aumento na polarização elétrica e na magnetocapacitância com acréscimo de 15% de Nd . Já a magnetização teve um maior aumento para 20% [21].

Para Gaur *et al.* ao aumentar a concentração de Nd , ocorre uma redução do parâmetro de rede. No caso de filmes finos, ocorre também o aumento da rugosidade e a diminuição do tamanho de grão. O valor para a transmitância, segundo o autor, é de 82% e decresce com o aumento de Nd , assim como o *gap* de energia [35].

Segundo Pattanayak *et al.* a dopagem com Nd proporciona uma melhora nas propriedades piezoelétricas e ferroelétricas e uma grande diminuição do tamanho de grão e confirma a transição estrutural apresentada pelos autores anteriores. O estudo mostrou também que a resistividade e a capacitância está ligada ao tamanho de grão causado pela dopagem [7].

Capítulo 2

Teoria do Funcional da Densidade - *DFT*

O capítulo subsequente abordará a Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*), mostrando os principais teoremas e argumentos que tornam a teoria válida e muito importante para o estudo aqui proposto. Estudos realizados neste trabalho foram feitos através do software *OpenMX* que é baseado no DFT [36]. No entanto é necessário a abordagem e o entendimento desse assunto. A maior parte dos cálculos e teoremas foram obtidos da referência [37].

2.1 O que é?

A Teoria do Funcional da densidade é uma das ferramentas mais populares para se estudar física dos materiais do ponto de vista quântico. Entretanto, o *DFT* vem sendo empregado para estudo de moléculas na química e biologia no qual é possível obter informações muito valiosas.

Do ponto de vista quântico, toda informação sobre um determinado sistema está contido na função de onda Ψ . Imaginando um sistema simples com apenas um elétron se movendo ao redor de um núcleo, sobre um potencial $v(\mathbf{r})$, e desconsiderando efeitos relativísticos, a função de onda é dada pela equação de Schrödinger (2.1), e a função de onda só dependerá das coordenadas do elétron:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = \epsilon \Psi(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

onde \hbar é a constante de Planck, ∇^2 é o operador Laplaciano, m é a massa do elétron, $v(\mathbf{r})$ é o potencial eletrostático e ϵ é a energia do estado Ψ .

Porém, se pensarmos em uma rede cristalina, com o objetivo de determinar as propriedades de um sólido, o sistema deixa de ser um problema de um elétron sob um potencial central e vira um problema de muitos corpos, com N elétrons se movendo ao redor de núcleos em posições fixas, com um potencial periódico. Então a equação de Schrödinger se torna:

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i<j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.2)$$

A equação (2.2) tem três termos do lado esquerdo. O primeiro é o responsável pela energia cinética dos elétrons, o segundo o potencial entre núcleos e elétrons, e o terceiro o potencial elétron-elétron¹.

Para o caso de interação coulombiana, que será o caso tratado aqui, o U pode ser simplificado como:

$$\hat{U} = \sum_{i<j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i<j} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.3)$$

E por último, podemos escrever o potencial núcleo-elétron da seguinte forma:

$$\hat{V} = \sum_i v(\mathbf{r}_i) = \sum_i \frac{Qq}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|}, \quad (2.4)$$

onde Q é a carga dos núcleos e R é a posição.

A partir daqui, para se obter as propriedades de um sistema, devemos ter o potencial $v(\mathbf{r})$, a partir do potencial, resolvemos a equação de Schrödinger para achar a função de onda Ψ e por último, com a função de onda calculamos as grandezas observáveis. Resumidamente esse processo pode ser representado pelo esquema (2.5).

¹Lembrando que a energia cinética dos núcleos não aparece devido o fato de estarmos considerando como zero (pois a velocidade dos núcleos comparada a dos elétrons é desprezível). Essa aproximação é conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer. Já o potencial núcleo-núcleo não aparece pois estamos considerando constante, já que os núcleos estão fixos por hipótese, pois uma constante no hamiltoniano não altera o estado final do sistema.

$$v(\mathbf{r}) \xrightarrow{E.S.} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \xrightarrow{\langle \Psi | \Psi \rangle} \text{Observáveis} \quad (2.5)$$

Uma grandeza observável que pode ser calculada, e que tem muita importância no *DFT* é a densidade eletrônica, dada pela equação:

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3r_1 \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.6)$$

Contudo, o único problema que se conhece uma solução analítica para essas equações é a de um sistema de dois corpos, em que $N = 1$ e o potencial é o coulombiano. Para sistemas mais complexos a única maneira de se resolver essas equações é por meio da *DFT*, que o torna uma ferramenta muito poderosa. Nas últimas décadas alguns métodos foram desenvolvidos com o objetivo de resolver estas equações. Exemplos são: teoria de perturbação diagramática baseada em diagrama de Feynman e funções de Green; e na química, o método de interação de configuração (configuration interaction, *CI*). Porém esses métodos exigem um custo computacional muito alto, assim limitando as pesquisas em moléculas ou sistemas pequenos. Contudo a *DFT* trouxe uma potencialidade de cálculos enorme, permitindo-nos fazer cálculos de sistemas muito maiores, e com o avanço da computação dos últimos anos, chegamos a cálculos de sistemas com milhares de átomos.

A principal ideia da *DFT* está em, ao invés de calcularmos a função de onda para o sistema, a partir de um determinado potencial, devemos nos centrar na densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, na qual é possível calcular todas as grandezas observáveis a partir dela.

$$n(\mathbf{r}) \implies \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \implies v(\mathbf{r}). \quad (2.7)$$

Conhecer a densidade eletrônica implica em conhecer a função de onda e, consequentemente o potencial. É claro que cálculos atuais são bem mais complexos que essas simples etapas, além de não usar explicitamente funções de onda de muitos corpos, mas é a estrutura básica do *DFT* que será detalhada com um pouco mais de rigor nas sessões seguintes.

2.2 Funcionais

Inicialmente devemos introduzir uma grandeza chamada *funcional*, que dá o nome à teoria. De acordo com o que foi apresentado anteriormente, devemos centrar nosso objetivo no cálculo da densidade eletrônica. A função de onda Ψ , que foi escrita como $\Psi(\mathbf{r})$ na verdade é um funcional $\Psi[n(\mathbf{r})]$; pois Ψ depende de n e n depende de \mathbf{r} . Então dizemos que Ψ é um funcional de $n(\mathbf{r})$.

De maneira mais geral um *funcional* pode ser definido como um operador que, a partir de uma função se obtém um número, assim como uma função que, a partir de um número obtém outro número. Um exemplo de um funcional é o número de partículas, que é obtido pela integração da densidade de partículas:

$$N = \int d^3r n(\mathbf{r}) = N[n]. \quad (2.8)$$

Assim como existe a derivada de funções, é possível também definir a derivada funcional. Fazendo uma pequena modificação de $x \rightarrow x + dx$ temos:

$$f(x + dx) = f(x) \frac{df}{dx} dx + O(dx^2), \quad (2.9)$$

então df/dx mede a variação em primeira ordem de $f(x)$ quando ocorre uma pequena mudança em x .

A derivada funcional, analogamente pode ser obtida a partir da variação de um funcional geral:

$$F[f(x) + \delta f(x)] = F[f(x)] + \int s(x) \delta f(x) dx + O(\delta f^2). \quad (2.10)$$

A integral surge devido à variação de F ser determinada pela variação da função em todos os pontos do espaço. Então, o coeficiente $s(x)$ é definido como a derivada funcional:

$$s(x) = \frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x)}. \quad (2.11)$$

Uma expressão geral para obtermos a derivada funcional em relação a $n(x)$ de um funcional $F[n] = \int f(n, n', n'', n''', \dots; x) dx$ é:

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n(x)} = \frac{\partial f}{\partial n} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial n'} - \frac{d^2}{dx^2} \frac{\partial f}{\partial n''} - \frac{d^3}{dx^3} \frac{\partial f}{\partial n'''} + \dots \quad (2.12)$$

Essa expressão aparece com frequência nos cálculos de *DFT*.

2.3 O teorema de Hohenberg-Kohn

Um dos principais argumentos que torna a *DFT* válido é o teorema de Hohenberg-Kohn. O teorema diz que, a equação (2.6) pode ser invertida, ou seja, dada uma densidade eletrônica $n_0(\mathbf{r})$, é possível calcular a função de onda do estado fundamental correspondente $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. Isso significa que Ψ_0 é um funcional de n_0 , assim como todas as grandezas observáveis também são. Portanto, tanto Ψ_0 quanto n_0 possuem as mesmas informações. A princípio parece impossível, pois $n(\mathbf{r})$ é uma função de uma única variável (vetorial) e $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ possui N variáveis. O que torna isso possível é o fato de n_0 não nos fornecer simplesmente uma função $f(\mathbf{r})$, mas sim a função de onda do estado fundamental que minimiza a energia. Resumindo: dado uma densidade $n_0(\mathbf{r})$, o potencial externo e a função de onda Ψ_0 podem ser determinados univocamente.

Esse teorema pode ser provado fazendo-se uma demonstração por absurdo. Supondo dois potenciais diferentes $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$ e suas respectivas funções de onda Ψ_0 e Ψ'_0 ambos gerando a mesma densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$. Sendo H e H' e, E e E' os respectivos hamiltonianos e energias do estado fundamental, a energia total do funcional pode ser escrita como:

$$E_v[n] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi \rangle = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \int_V d^3r n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

Analogamente ao princípio variacional para funções de onda, o valor esperado para a energia de um estado Ψ' que não é o fundamental, acarreta em uma energia E' que é maior que a energia do estado fundamental. Portanto é definido:

$$E'_0 = \langle \Psi'_0 | H' | \Psi'_0 \rangle > \langle \Psi_0 | H' | \Psi_0 \rangle. \quad (2.14)$$

Agora, usando a expressão (2.13), temos:

$$E'_0 > \langle \Psi_0 | \widehat{T} + \widehat{U} + \widehat{V}' | \Psi_0 \rangle. \quad (2.15)$$

Consequentemente:

$$E'_0 > \int d^3r n(\mathbf{r}) v'(\mathbf{r}) + \langle \Psi_0 | \widehat{T} + \widehat{U} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.16)$$

Modificando o último termo através da equação (2.14) e fazendo as devidas simplificações, obtemos:

$$E'_0 > \int d^3r n(\mathbf{r}) v'(\mathbf{r}) + E_0 - \int d^3r n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

$$E'_0 > E_0 + \int d^3r n(\mathbf{r}) [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})]. \quad (2.18)$$

Se fizermos o mesmo procedimento para E_0 , chegamos em uma expressão semelhante.

$$E_0 > E'_0 + \int d^3r n(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})]. \quad (2.19)$$

Se compararmos as duas últimas equações, chegamos na seguinte inconsistência:

$$E'_0 + E_0 > E_0 + E'_0. \quad (2.20)$$

Com essa simples demonstração, se prova que não é possível que dois potenciais diferentes gerem a mesma densidade eletrônica, ou seja, $n(\mathbf{r})$ e $v(\mathbf{r})$ são determinados univocamente.

Assim, como no artigo de 1964 de Hohenberg e Kohn [38], podemos escrever os dois teoremas. O primeiro dele diz que *a potencial externo \widehat{U} é um funcional único de $n(\mathbf{r})$* , o que nos permitiu escrever a equação:

$$\langle \Psi_0 | \widehat{U} | \Psi_0 \rangle = \int d^3r n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}). \quad (2.21)$$

O segundo Teorema diz que *a energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional da energia $E_0[n(\mathbf{r})]$, obtido a partir da densidade exata do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$* . O segundo teorema foi a demonstração que resultou na inconsistência (2.20).

Os teoremas de Hohenberg-Kohn são o coração da *DFT*. Eles mostram como

determinar o estado fundamental de um sistema, quando é dado um potencial externo, usando a densidade eletrônica tridimensional como variável fundamental, ao invés da função de onda [8, 39].

2.4 Equações de Kohn-Sham

Os teoremas mencionados anteriormente nos dizem que a densidade eletrônica é suficiente para descrever um sistema, mas não nos diz como devemos calcular E_0 . Entretanto, W. Kohn e L. J. Sham propuseram uma maneira de encontrarmos essa energia. Isso foi feito supondo que podemos trocar um sistema de várias partículas interagentes por um sistema não-interagente onde todo o sistema está submetido a um potencial externo, no qual a densidade eletrônica resultante é a mesma nos dois casos.

Para obtermos as equações de Kohn-Sham devemos primeiro fazer algumas manipulações na energia cinética e no potencial. Podemos separar a energia cinética em duas partes: $\hat{T} = \hat{T}_s + \hat{T}_c$, onde \hat{T}_s é a energia cinética de uma partícula livre e \hat{T}_c é um termo desconhecido ainda.

$$\langle \hat{T}_s[n] \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{V_i} \phi_{\mathbf{r}_i}^* \nabla_i^2 \phi_{\mathbf{r}_i} d^3 r_i. \quad (2.22)$$

Já o valor esperado total da energia cinética pode ser escrito como:

$$\langle \hat{T} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{V_i} \Psi_{\mathbf{r}_i}^* \nabla_i^2 \Psi_{\mathbf{r}_i} d^3 r_i. \quad (2.23)$$

Portanto é possível determinar \hat{T}_c :

$$\hat{T}_c = \hat{T} - \hat{T}_s. \quad (2.24)$$

Analogamente, podemos fazer o mesmo para \hat{U} , escrevendo $\hat{U} = \hat{U}_H + \hat{U}_{xc}$, onde \hat{U}_H é o potencial de interação entre dois elétrons (2.25) e \hat{U}_{xc} é um termo desconhecido.

$$\hat{U}_H[n] = \frac{1}{2} \int_V d^3 r \int_{V'} d^3 r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.25)$$

Dessa forma, podemos determinar \widehat{U}_{xc} através da expressão:

$$\widehat{U}_{xc} = \widehat{U} - \widehat{U}_H. \quad (2.26)$$

Feito isso podemos reescrever a equação (2.13) da seguinte forma:

$$E[n] = \widehat{T}_s[n] + \widehat{U}_H[n] + \widehat{V}[n] + \widehat{E}_{xc}[n], \quad (2.27)$$

onde $\widehat{E}_{xc}[n] = \widehat{T}_c + \widehat{U}_{xc}$ representa a energia de troca e correlação. Entretanto, esse termo contém toda informação desconhecida até o momento e precisará de um tratamento especial que será abordado nas sessões seguintes.

Como foi visto na [Seção 2.3](#), Hohenberg e Kohn afirmam em seu teorema que a densidade eletrônica do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional da energia. Logo, podemos minimizar a equação (2.27) em relação a $n(\mathbf{r})$.

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} &= \frac{\delta \widehat{T}_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta \widehat{U}_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta \widehat{V}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta \widehat{E}_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = 0 \\ \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} &= \frac{\delta \widehat{T}_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_H[n, r] + v[n, r] + v_{ex}[n, r] = 0, \end{aligned} \quad (2.28)$$

onde $v_H[n, r]$ é o potencial de Hartree, $v[n, r]$ é o potencial dos núcleos atômicos e $v_{ex}[n, r]$ é o potencial de troca e correlação.

Se considerarmos ainda, um sistema de partículas não-interagentes, submetido a um potencial externo arbitrário $v_s(\mathbf{r})$, podemos simplificar a equação acima como:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[n_s]}{\delta n_s(\mathbf{r})} &= \frac{\delta \widehat{T}_s[n_s]}{\delta n_s(\mathbf{r})} + \frac{\delta \widehat{V}_s[n_s]}{\delta n_s(\mathbf{r})} = 0 \\ \frac{\delta E[n_s]}{\delta n_s(\mathbf{r})} &= \frac{\delta \widehat{T}_s[n_s]}{\delta n_s(\mathbf{r})} + v_s[n_s, r] = 0. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Seguindo a ideia de Kohn e Sham, a densidade eletrônica de um sistema interagente pode ser substituída pela densidade de um sistema não-interagente submetido a um potencial externo. Seguindo essa suposição, podemos comparar as equações (2.28) e (2.29), que resulta em:

$$v_s[n, r] = v[n, r] + v_H[n, r] + v_{ex}[n, r]. \quad (2.30)$$

Com isso, foi possível substituir uma equação N-dimensional por uma de uma dimensão, como se fosse de um único corpo. Conseqüentemente a equação de Schrödinger correspondente se torna:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s[\mathbf{n}, \mathbf{r}] \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.31)$$

e a densidade eletrônica é dada por:

$$n(\mathbf{r}) = n_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.32)$$

onde f_i é a ocupação o i-ésimo estado.

As equações (2.30), (2.31) e (2.32) são as equações de Kohn-Sham. Dado as equações, é possível, por meio de simulações numéricas, sugerir um valor inicial para densidade $n_0(\mathbf{r})$ e através dela calcular o potencial $v_s[n, r]$. A partir desse potencial calcula-se os orbitais de KS através da equação (2.31), e por fim, com esses orbitais se calcula a nova densidade eletrônica. Com a nova densidade eletrônica, é possível iniciar o processo novamente, até que a densidade convirja para um valor seguindo um determinado critério de convergência. Com a densidade eletrônica, pode-se obter a energia por meio da expressão:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int_V d^3r \int_{V'} d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n] - \int_V v_{ex}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r. \quad (2.33)$$

Esse processo é conhecido como processo autoconsistente e é baseado nele que os softwares *ab initio* são desenvolvidos. Podemos observar uma representação desse processo na figura 2.1.

2.5 Pseudopotenciais

Os pseudopotenciais foram introduzidos com a finalidade de simplificar a resolução das equações de KS e reduzir o custo computacional. A ideia principal é separar

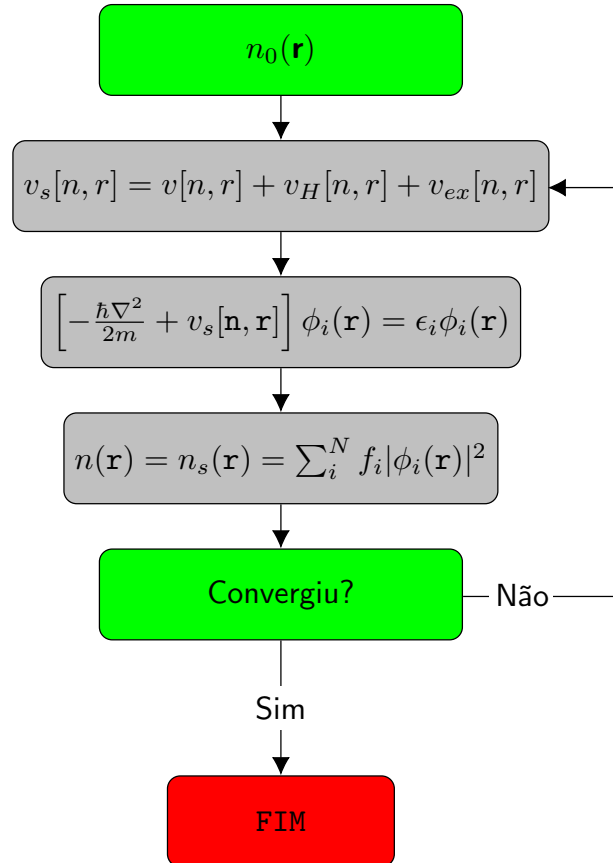


Figura 2.1: Processo autoconsistente utilizado na *DFT*.

o átomo em duas partes: uma delas é o *core* onde os elétrons estão ligados fortemente com o núcleo; a outra parte é a *valência*, que estão os elétrons fracamente ligados com o núcleo, e essa divisão ocorre em um determinado raio de corte, que varia de átomo para átomo, como pode ser visto na Figura 2.2. A justificativa para essa suposição é que as propriedades eletrônicas, ligações químicas e diversos comportamentos da matéria estão ligados, na maior parte, com as características da valência, já o núcleo influencia de forma muito fraca, que supomos desprezível.

A forma de calcular os pseudopotenciais consiste em resolver a equação de KS (2.31) numericamente, expandido os orbitais de KS num conjunto adequado de funções de base, e resolvendo a equação secular resultante. O procedimento para se obter as funções de base é uma área muito importante no campo do DFT e tem sido desenvolvida nos últimos anos. Exemplos são: expansão em ondas-planas, tight-binding, LCAO (linear

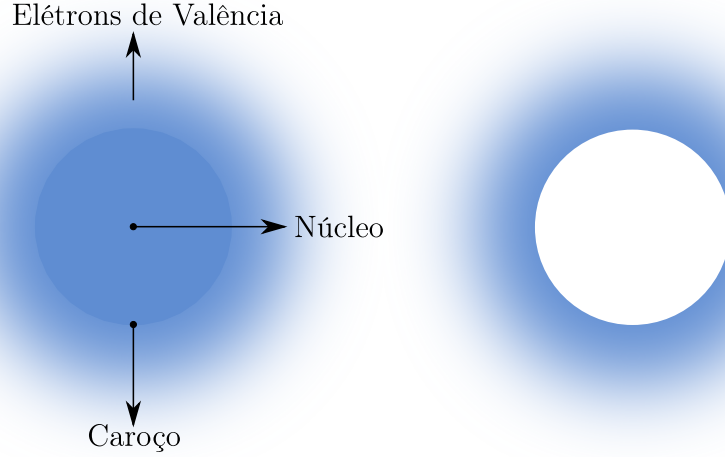


Figura 2.2: A esquerda: Átomo hipotético, no qual a densidade eletrônica e a função de onda estão distribuídas por todo o espaço. A direita um átomo do ponto de vista de um pseudopotencial, no qual há uma separação entre os átomos próximos no núcleo (ligados fortemente) e os átomos de valência (ligados fracamente) por meio de um determinado raio de corte.

combination of atomic orbitals), OPW (orthogonalized plane wave), APW (augmented plane wave) e KKR (Korringa-Kohn-Rostoker).

Para gerar os pseudopotenciais de norma conservada, de maneira correta, é necessário respeitar algumas condições [40]:

- Os autovalores do átomo AE^2 e PS^3 devem coincidir;
- As funções de onda AE e PS devem coincidir, a partir do raio de corte $r > R_c$ (Figura 2.3(a));
- As densidades de carga devem ser iguais para as configurações de AE e PS na condição $r > R_c$ (Figura 2.3(b));
- As derivadas logarítmicas e da energia devem coincidir na condição $r > R_c$.

Podemos definir a função de onda do pseudopotencial como:

$$R_i^{PS}(r) = \begin{cases} R_i^{AE}(r) & \text{Se } r > R_c \\ r^l \exp[p(r)] & \text{Se } r \leq R_c, \end{cases} \quad (2.34)$$

²AE = All electron

³PS = Pseudopotencial

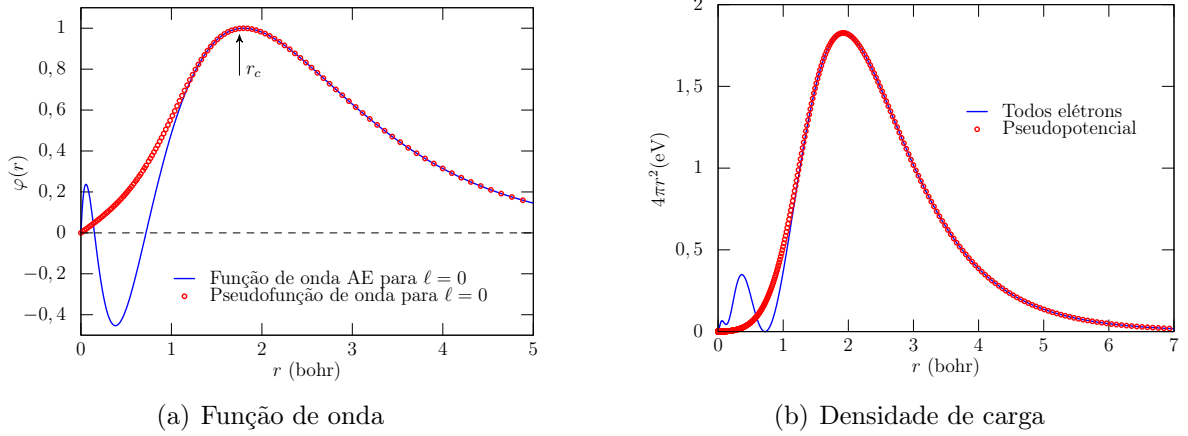


Figura 2.3: Função de onda e densidade de carga de um átomo *AE* e *PS*.

onde $R_l^{PS}(r)$ é a função de onda do pseudopotencial e $R_l^{AE}(r)$ é a função de onda de todos os elétrons. Já $p(r)$ é o polinômio de sexta ordem em r^2 desenvolvido por Troullier e Martins [41].

$$p(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12}, \quad (2.35)$$

que possui 7 coeficientes.

Por fim, para determinar esses coeficientes, devemos seguir mais algumas condições matemáticas [8]:

- Conservação da carga dentro do raio do caroço:

$$2c_0 + ls \left(\int_0^{R_c} r^{2(l+1)} \exp[2p(r) - 2c_0] dr \right) = \ln \left(\int_0^{R_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \right). \quad (2.36)$$

- Respeitar a continuidade da pseudofunção de onda e das quatro primeiras derivadas em R_c , que implica na continuidade do próprio potencial. A função de onda no ponto R_c pode ser escrita como:

$$p(R_c) = \ln \left(\frac{P(R_c)}{R_c^{l+1}} \right). \quad (2.37)$$

- Para o pseudopotencial, na origem, a segunda derivada é dada por $V_l''(0) = 0$. Isso implica em:

$$c_2^2 + c_4(2l + 5) = 0. \quad (2.38)$$

Seguindo essas etapas, é possível obter excelentes pseudopotenciais. Alguns softwares foram desenvolvidos para criar os *PS*, os mais conhecidos são o *atom* [42] e o *ADPACK* [43] no qual o último foi o utilizado nesse trabalho. Os pseudopotenciais são fornecidos prontos na referência [36].

2.6 Energia de Troca e Correlação

Seguindo os cálculos do DFT nos deparamos com um outro problema. Se todos os termos do funcional da energia de KS que se encontra na equação (2.27) fossem conhecidos, seria possível encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental de maneira exata. Porém, o termo da energia de troca e correlação $E_{xc}[n]$ precisa de uma atenção especial, pois é onde se encontra as interações elétron-elétron e a energia cinética do sistema real. A última parte desse capítulo se dedica as formas de contornar o problema, com os dois métodos mais tradicionais da literatura.

2.6.1 Aproximação Local da Densidade (LDA)

O primeiro método abordado será a aproximação da densidade local, que foi proposta pelos próprios Kohn e Sham [44]. Para completar a equação (2.27) devemos calcular o termo T_s e E_{xc} . Para tal, podemos partir da energia cinética para um sistema homogêneo não-interagente, que foi formulado por Thomas-Fermi. Logo,

$$t_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m}(3\pi^2)^{2/3}n^{5/3}, \quad (2.39)$$

onde n é constante e $T_s = \int t_s d^3r$. Já para um sistema não-homogêneo, com $n \rightarrow n(\mathbf{r})$, a expressão se torna:

$$t_s(\mathbf{r}) \approx t_s^{hom}(n(\mathbf{r})) = \frac{3\hbar^2}{10m}(3\pi^2)^{2/3}n(\mathbf{r})^{5/3}. \quad (2.40)$$

Assim, a energia cinética total é dada pela integral sobre todo o volume:

$$T_s^{LDA}[n] = \int d^3r t_s^{hom}(n(\mathbf{r})) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(\mathbf{r})^{5/3}. \quad (2.41)$$

Já o termo de troca $E_{xc}[n]$, deve ser dividido em duas partes, a de troca e a de correlação. A parte da troca E_x pode ser calculada de forma simples, se considerarmos o sistema sendo um gás de elétrons.

$$e_x^{hom}(n) = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{4/3}. \quad (2.42)$$

No entanto, a energia total será:

$$E_x^{LDA}[n] = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3r n(\mathbf{r})^{4/3}. \quad (2.43)$$

Já o termo de correlação E_c é bem mais complicado e não se conhece uma solução exata. Deve-se enfim considerar o problema de muitos corpos, e cálculos numéricos são necessários. É possível encontrar a solução para esse problema, por meio de teoria de perturbação [45, 46] e outra, altamente precisa, por meio de simulações de monte-carlo quântico (QMC) [47]. Com isso é possível obter uma expressão para $e_c^{hom}(n)$.

Independente do método utilizado para parametrizar o termo de correlação, a energia final (troca e correlação) é dada por:

$$E_{xc}[n] \approx E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r e_{xc}^{hom}(n)|_{n \rightarrow n(\mathbf{r})} = \int d^3r e_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})), \quad (2.44)$$

onde $e_{xc}^{hom}(n) = e_x^{hom}(n) + e_c^{hom}(n)$. E por fim, o potencial de troca e correlação correspondente é dado por:

$$v_{xc}^{LDA}[n] = \frac{\partial e_{xc}^{hom}(n)}{\partial n} \Big|_{n \rightarrow n(\mathbf{r})}. \quad (2.45)$$

Esse modelo tem dado resultados muito satisfatórios mesmo em sistemas que são bem diferentes de um gás de elétron. Uma explicação para esse fato, é que o LDA subestima os valores de E_x , mas em compensação ele sobrestima os valores de E_c , e surpreendentemente resulta em excelentes valores para E_{xc} .

2.6.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

O segundo método é a aproximação do gradiente generalizado, que foi elaborado por John P. Perdew e Wang Yue [48]. Enquanto o LDA só leva em consideração a densidade no ponto \mathbf{r} , suponha-se que em sistemas não-homogêneos a taxa de variação também seja relevante. No entanto o método GGA leva em consideração as características que o LDA utiliza, junto com as informações da taxa de variação da densidade, ponto a ponto. As primeiras tentativas de incluir esse efeito no modelo, foram chamadas de *aproximação da expansão do gradiente* (GEA), e baseia-se em incluir contribuições do gradiente na forma $|\nabla n(\mathbf{r})|$, $|\nabla n(\mathbf{r})|^2$ e $\nabla^2 n(\mathbf{r})$ na expressão do LDA. Contudo, a correção na energia cinética de Thomas-Fermi se torna:

$$T_s[n] \approx T_s^W[n] = T_s^{LDA}[n] + \frac{\hbar^2}{8m} \int d^3r \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})}. \quad (2.46)$$

Similarmente, o termo de troca se tornará:

$$E_x[n] \approx E_x^{GGA(2)}[n] = E_x^{LDA}[n] = -\frac{10q^2}{432\pi(3\pi^2)^{1/3}} \int d^3r \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})^{4/3}}. \quad (2.47)$$

Esses exemplos mostram correções de primeira ordem. Porém, muitas vezes essas correções não trazem bons resultados, podendo até piorar. Já correções de segunda ordem, são extremamente difíceis de calcular e ainda não se sabe muito sobre isso.

No início da década de 80, houve um grande avanço quando pesquisadores notaram que seria melhor usar funções mais gerais de $n(\mathbf{r})$ e $|\nabla n(\mathbf{r})|$, ao invés de tentar fazer expansões nesse termos. Esse funcionais, podem ter a forma generalizada

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})), \quad (2.48)$$

e é a conhecida aproximação do gradiente generalizado. As várias formas dessa aproximação diferem através da escolha da função $f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$.

Como o GGA é muito abrangente, o método empregado para obter $f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$ resulta em vários tipos de GGAs. Um dos mais utilizados atualmente em física do estado sólido é o método elaborado por Perdew, Burke e Ernzerhof [49], chamado de GGA-PBE, e na química é o método BLYP-GGA elaborado por Lee, Yang e Parr [50].

Capítulo 3

Resultados

Esse capítulo mostra os resultados obtidos para o composto $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ para $x = 0$, $x = 0,25$, $x = 0,50$, $x = 0,75$ e $x = 1,0$, utilizando os modelos $R3c$ e $Pbnm$. As informações técnicas utilizada nas simulações podem ser encontrada no [Apêndice A](#).

O primeiro passo foi analisar como a energia do sistema varia com o aumento da substituição de átomos de bismuto por neodímio. Com isso foi possível ver qual modelo é o mais estável. O cálculo foi feito, além dos modelos mencionados acima, para $C2c2$ e $P4mm$. Podemos ver na Figura 3.1 que nos quatro casos, houve um decréscimo da energia; com o aumento da substituição de neodímio, aproximadamente linear. Esse comportamento era esperado, já que o $NdFeO_3$ possui energia menor que o $BiFeO_3$ [22, 23, 51]. Segundo as referências citadas anteriormente [22, 23, 51] a energia no modelo $R3c$ em $x = 0$ é de $-31,05 \text{ eV}/f.u.$ e no modelo $Pbnm$ de $-31,00 \text{ eV}/f.u.$; já para o $NdFeO_3$ no modelo $Pbnm$ a energia é de $-37,7 \text{ eV}/f.u.$. Esses três valores de energia são os únicos que pudemos encontrar na literatura. Desse modo, analisando a Figura 3.1 podemos concluir que os modelos mais estáveis são o $R3c$ e o $Pbnm$. O modelo $Pbnm$ apresentou a menor energia em quase todas as concentrações, exceto para $x = 0,0$, onde a energia dos modelos $R3c$ e $Pbnm$ foram aproximadamente iguais. Portanto, a partir desse ponto, os cálculos foram realizados somente para as estruturas $R3c$ e $Pbnm$.

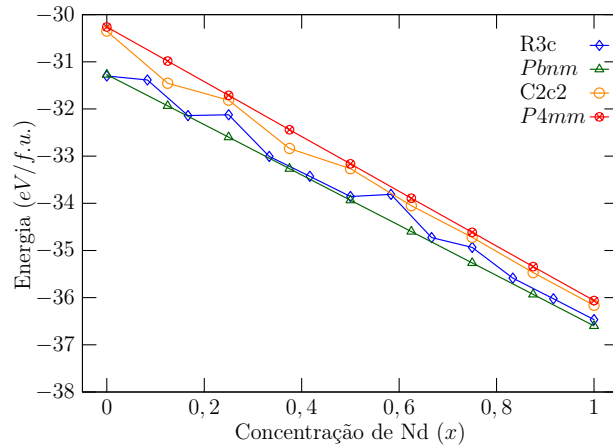


Figura 3.1: Energia total em função da concentração de Nd , para os modelos $R3c$, $Pbnm$, $C2c2$ e $P4mm$.

Na sequência foi analisado o comportamento dos parâmetros de rede com o acréscimo de x . Na Figura 3.2, podemos ver que para a estrutura $R3c$ o parâmetro a decresce linearmente e o parâmetro c cresce com x . Diferentemente do modelo $R3c$, no modelo $Pbnm$ (Figura 3.3) os parâmetros a , b e c decresceram linearmente com x . Esse comportamento segue a lei de Vegard (parâmetro de rede diretamente proporcional a x) [52]. A diminuição dos parâmetros de rede era esperado, pois o raio iônico do neodímio ($1,12\text{\AA}$) é menor que o do bismuto ($1,17\text{\AA}$) [53].

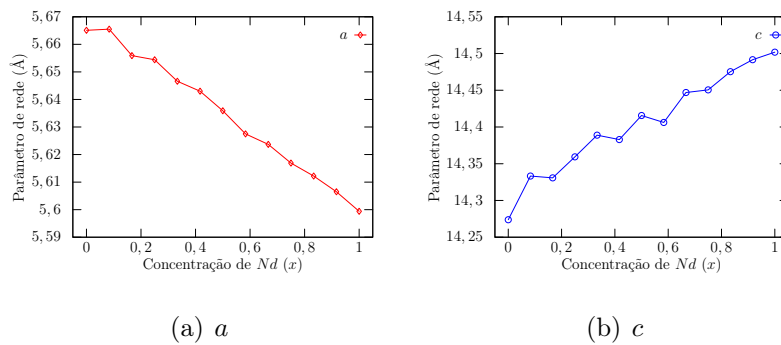


Figura 3.2: Parâmetros de rede a e c em função da concentração de Nd , para a estrutura $R3c$.

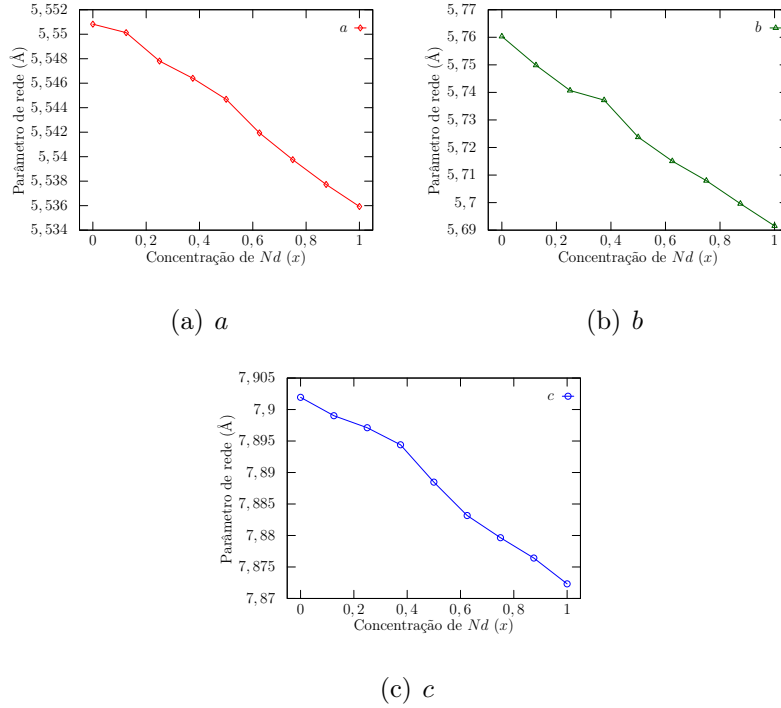


Figura 3.3: Parâmetros de rede a , b e c em função da concentração de Nd , para a estrutura $Pbnm$.

Das referências [22, 23, 51], vemos que, para o modelo $R3c$, os parâmetros a e c são 5,637 Å, e 14,116 Å, respectivamente. Já para o modelo $Pbnm$ os parâmetros a , b e c são 5,494 Å, 5,728 Å, e 7,895 Å, respectivamente, ambos em $x = 0,0$. Por fim, o $NdFeO_3$ possui parâmetros a , b e c iguais a 5,500 Å, 5,697 Å, e 7,864 Å, respectivamente. Notamos então que, segundo essas referências, no modelo $Pbnm$, o acréscimo de neodímio faz o parâmetro a se manter praticamente constante, enquanto b e c diminuem. Esse comportamento está próximo dos nossos cálculos.

Por fim, foi analisado a variação do volume da célula unitária em função do aumento da concentração de neodímio. Podemos ver na Figura 3.4 que em ambas as estruturas o volume diminuiu com o aumento de x , mas somente na $Pbnm$ esse decréscimo foi linear.

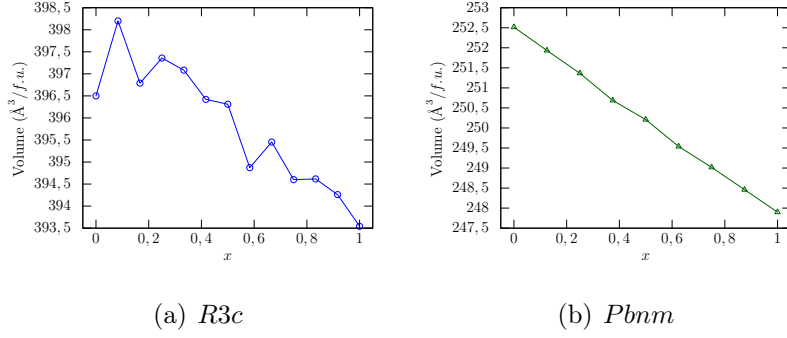


Figura 3.4: Volume da célula unitária em função da concentração de Nd .

Segundo as referências [22, 23, 51], o volume da célula do modelo *R3c* é de $388,5 \text{ \AA}^3/f.u.$, em $x = 0,0$. Ainda segundo as referências, para o modelo *Pbnm* o volume é de $248,4 \text{ \AA}^3/f.u.$ e $246,4 \text{ \AA}^3/f.u.$ para $x = 0,0$ e $x = 1,0$ respectivamente. Ou seja, o volume da célula unitária diminui com o aumento da quantidade de Nd . Em concordância, as nossas simulações mostram o mesmo comportamento.

3.1 Densidade Eletrônica 1D e 2D

Essa seção é destinada a estudar os mapas de densidade eletrônica (2D) e as densidades eletrônicas lineares (1D) do composto $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$. A partir dos cálculos de densidade eletrônica realizados nas simulações, os resultados desta seção foram compilados com a ajuda do programa *vesta*. A análise das densidades pode nos fornecer informações sobre como é a distribuição dos elétrons ao redor dos íons e sobre o comportamento das ligações químicas.

Para entender como a dopagem com neodímio afeta a distribuição espacial dos elétrons no composto $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$, devemos olhar o que acontece dentro de uma perovskita. Então, os resultados que seguem, são baseados na estrutura perovskita da Figura 3.5. E para facilitar, definiremos dez ligações químicas que ocorrem nessa perovskita, como mostrado na Tabela 3.1. Foram escolhidos somente ligações de Bi com o O_6 pois os demais átomos de bismuto com os outros oxigênios apresentaram resultados extremamente parecidos.

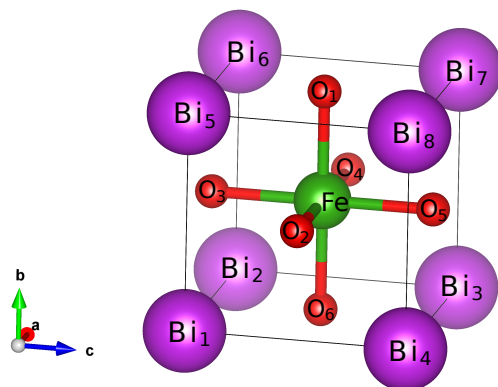


Figura 3.5: Representação esquemática da estrutura perovskita, para o auxílio da visualização das ligações químicas estudadas neste trabalho.

Tabela 3.1: Ligações químicas estudadas

Ligação	Símbolo	Ligação	Símbolo
$Bi_1 \rightarrow O_6$	d_1	$Fe \rightarrow O_2$	d_6
$Bi_2 \rightarrow O_6$	d_2	$Fe \rightarrow O_3$	d_7
$Bi_3 \rightarrow O_6$	d_3	$Fe \rightarrow O_4$	d_8
$Bi_4 \rightarrow O_6$	d_4	$Fe \rightarrow O_5$	d_9
$Fe \rightarrow O_1$	d_5	$Fe \rightarrow O_6$	d_{10}

Nas Figuras 3.6 e 3.7 podemos ver como a densidade eletrônica varia na linha que une dois átomos adjacentes (densidade eletrônica linear), para todas as ligações da Tabela 3.1, que foram geradas por meio do software *vesta*. Já nas Figuras 3.8 e na 3.9 podemos encontrar a distância das ligações (Figura 3.8(a) e 3.9(a)), e os valores de *MED* (*minimum electron density*) que mostra o valor de menor densidade eletrônica da ligação química, que nos fornece um parâmetro para uma análise mais precisa dessa ligação.

No modelo *R3c* houve pouca mudança nos tamanhos de todas as ligações com a variação da concentração de *Nd*. Podemos ver que para todas as concentrações de neodímio, o padrão $d_5 = d_6 = d_7$, e $d_8 = d_9 = d_{10}$ se mantiveram. As ligações de d_1 a d_4 tiveram uma mudança mais significativa em $x = 0,75$. Segundo o *MED*, notamos que as ligações d_1 e d_4 apresentaram características de ligações iônicas, pois apresentam valor muito baixo. As ligações de d_5 a d_{10} possui valor mais elevado, que caracteriza uma ligação covalente. Já para d_2 e d_3 , nota-se que a ligação possui características dos dois

tipos de ligações, sendo um possível *Lone pair*. Os resultados de *MED* estão de acordo com resultados experimentais que foram pesquisados em nosso grupo [12].

No modelo *Pbnm*, podemos ver que $d_5 = d_6 = d_7 = d_8 = d_9 = d_{10}$ para todos os valores de x , apresentando uma maior simetria que no modelo *R3c*. Nas ligações de $Bi - O$, houve uma grande mudança nas ligações d_1 , d_2 e d_4 , em $x = 0,75$, e em seguida voltaram para seus valores iniciais. Podemos ver pelo valor do *MED* que as ligações de d_5 a d_{10} apresentaram caráter covalente, assim como no modelo *R3c*. A ligação d_1 se manteve com baixo valor para todos os valores de x mostrando-se iônica, assim como d_3 se manteve com um valor intermediário para todo x , tendo características dos dois tipos de ligações. Por fim, as ligações d_2 e d_4 , se comportam de maneira oposta; quando uma possui baixo valor de *MED* a outra possui valor intermediário, e vice-versa; estando de acordo com o tamanho das ligações, mostrando que, conforme o íon Bi^{3+} se aproxima do O^{2-} ocorre um aumento na densidade eletrônica e vice-versa.

Notamos também que, as densidades de carga no interior da perovskita não coincidem. Assim, temos uma distribuição anisotrópica da carga, resultando em uma polarização elétrica. Por fim, há um aumento da densidade eletrônica nas proximidades do Bi^{3+}/Nd^{3+} , provavelmente estão surgindo ligações fortemente covalente, e aumentam com o acréscimo de neodímio.

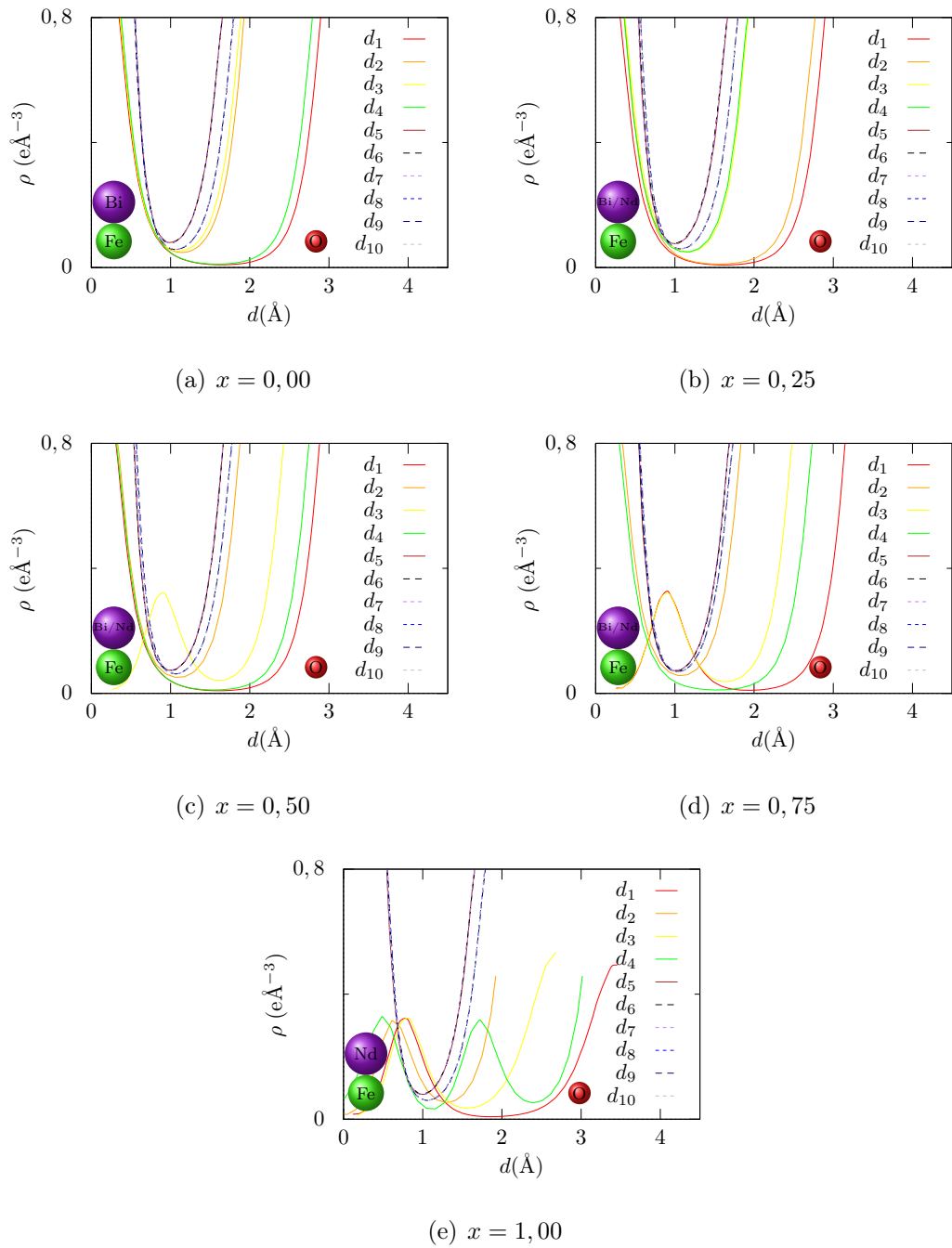


Figura 3.6: Densidade eletrônica linear para o composto $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ no modelo $R3c$.

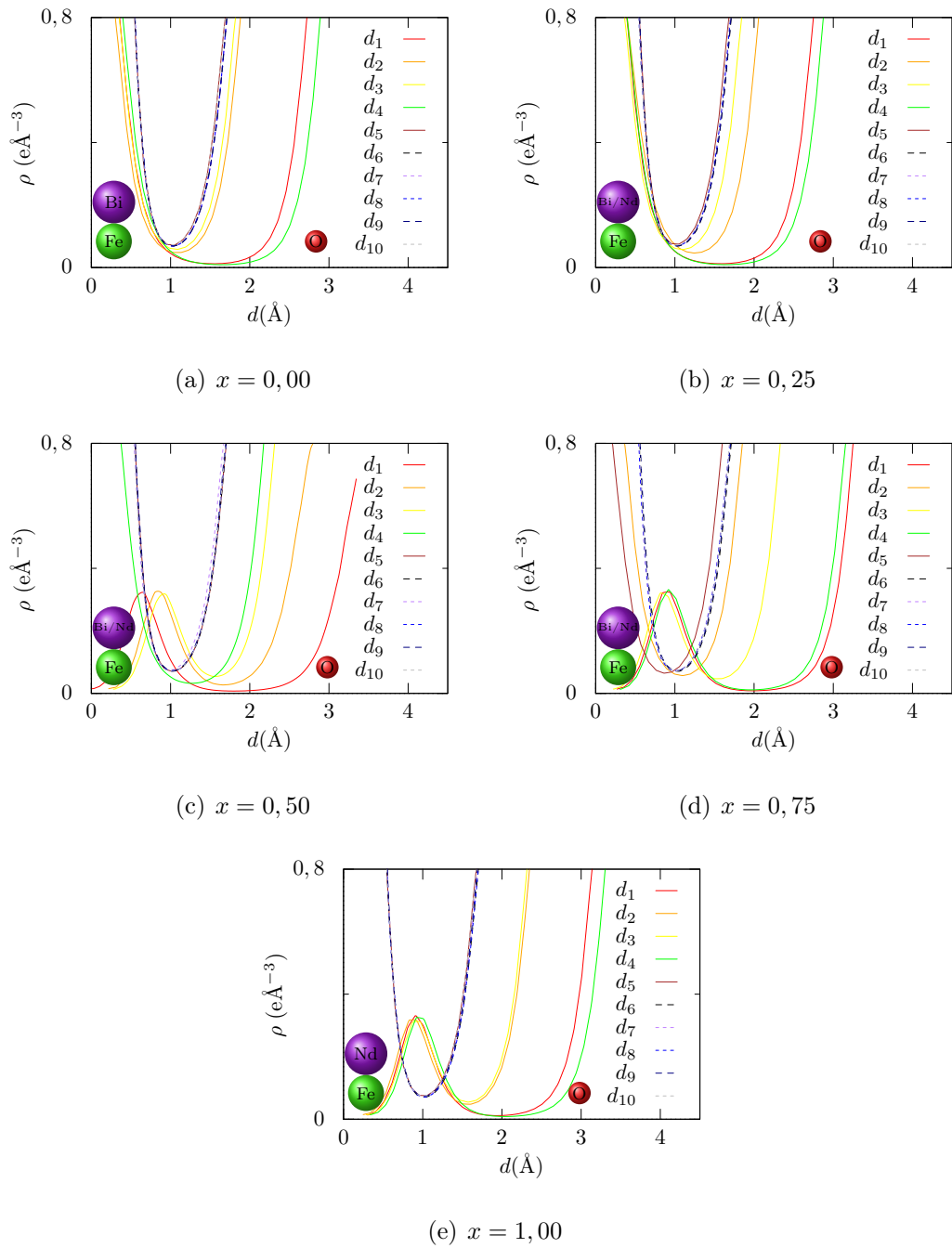
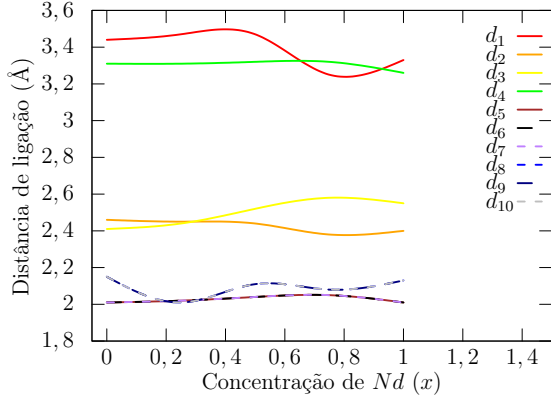
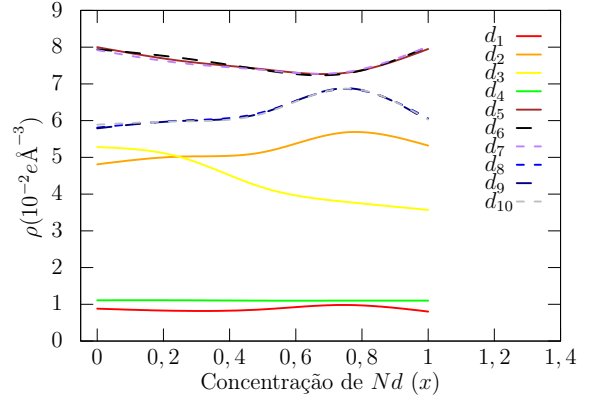


Figura 3.7: Densidade eletrônica linear para o composto $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ no modelo $Pbnm$.

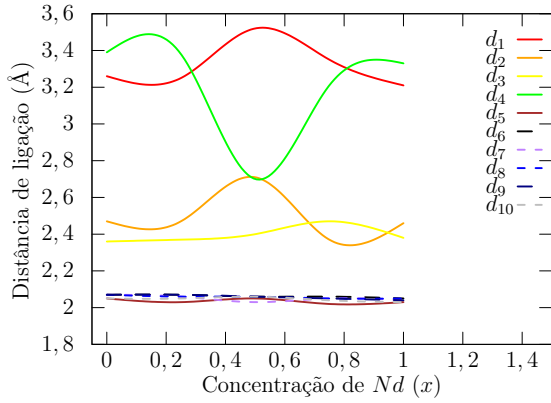


(a) Distâncias \times Concentração de Nd

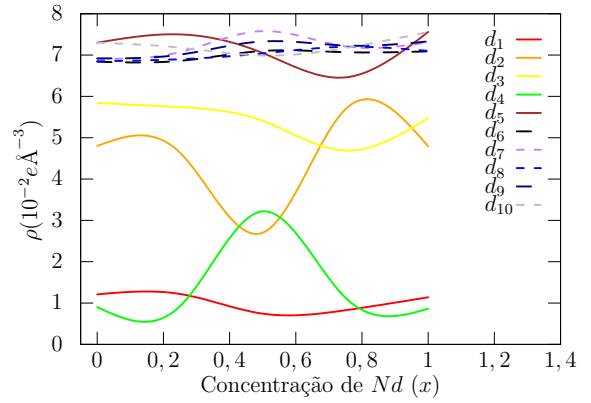


(b) MED

Figura 3.8: Variação da densidade 1D e do MED com o aumento da concentração de Nd no modelo $R3c$.



(a) Distâncias \times Concentração de Nd



(b) MED

Figura 3.9: Variação da densidade 1D e do MED com o aumento da concentração de Nd no modelo $Pbnm$.

As Figuras de 3.10 a 3.19 mostram as densidades eletrônicas 2D para os planos [100], [200], [001] e [002] da perovskita da Figura 3.5, para todas as concentrações mencionadas anteriormente. Os planos [100] e [001] mostram as ligações entre os íons Bi^{3+}/Nd^{3+} com os O^{2-} , e os planos [200] e [002] mostram as ligações entre Fe^{3+} com O^{2-} .

Observando as figuras mencionadas anteriormente, vemos que não houve mudanças nos planos [200] e [002], que mostram ligações de Fe^{3+} com O^{2-} ; para os dois modelos. Esse resultado está de acordo com os resultados de MED , que possuem altos valores para essas ligações, além disso, não houveram alterações significativas nas distâncias entre Fe

e O . Para os planos $[100]$ e $[001]$ que mostram ligações entre Bi^{3+}/Nd^{3+} com os O^{2-} , também não é possível observar um padrão conforme o acréscimo da concentração de Nd , apenas algumas oscilações aleatórias nas posições dos oxigênios; o que também está em concordância com os resultados das densidades (1D) e MED .

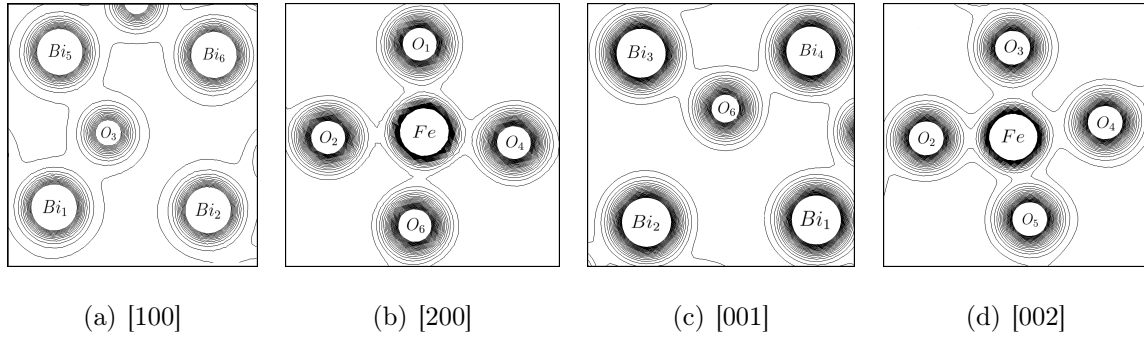


Figura 3.10: Mapas de densidade eletrônica para a estrutura perovskita no modelo $R3c$ com $x = 0, 0$.

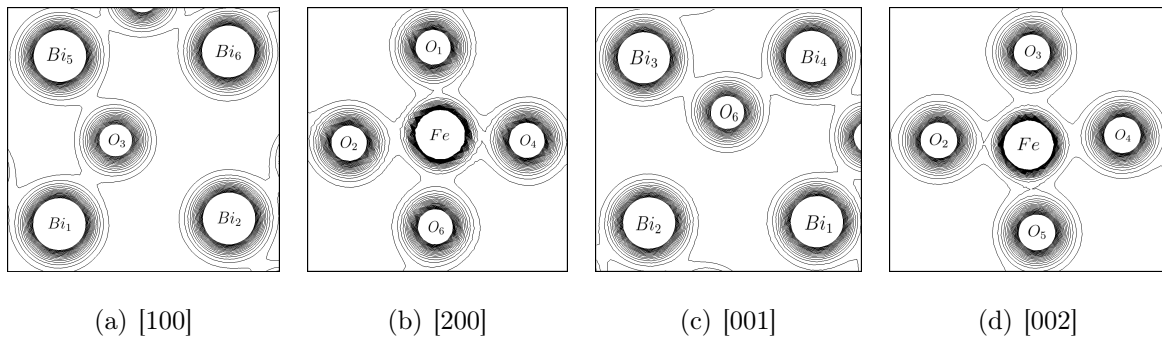


Figura 3.11: Mapas de densidade eletrônica para a estrutura perovskita no modelo $R3c$ com $x = 0, 25$.

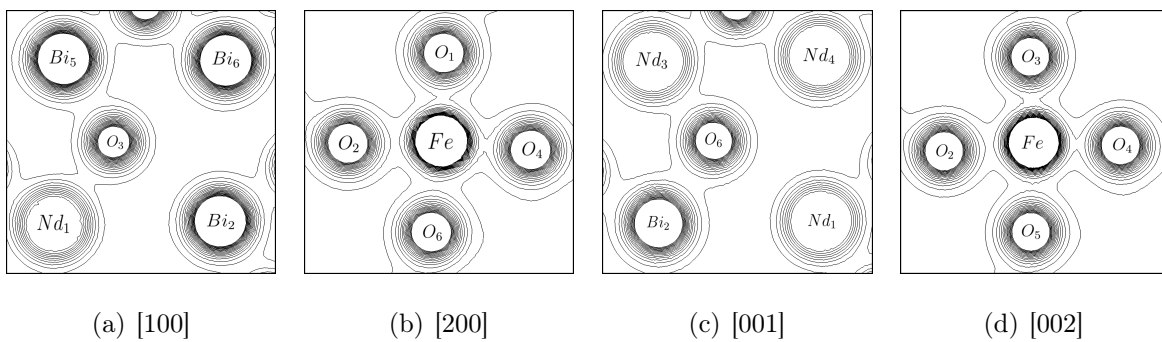


Figura 3.12: Mapas de densidade eletrônica para a estrutura perovskita no modelo $R3c$ com $x = 0, 50$.

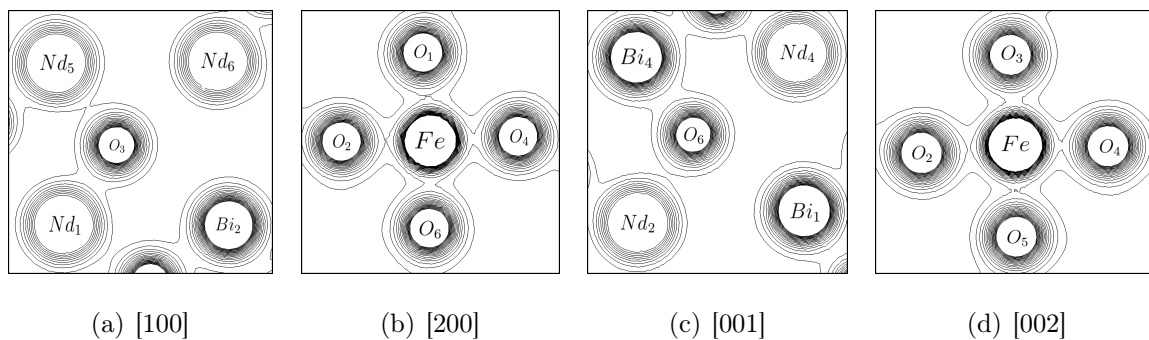


Figura 3.13: Mapas de densidade eletrônica para a estrutura perovskita no modelo $R3c$ com $x = 0,75$.

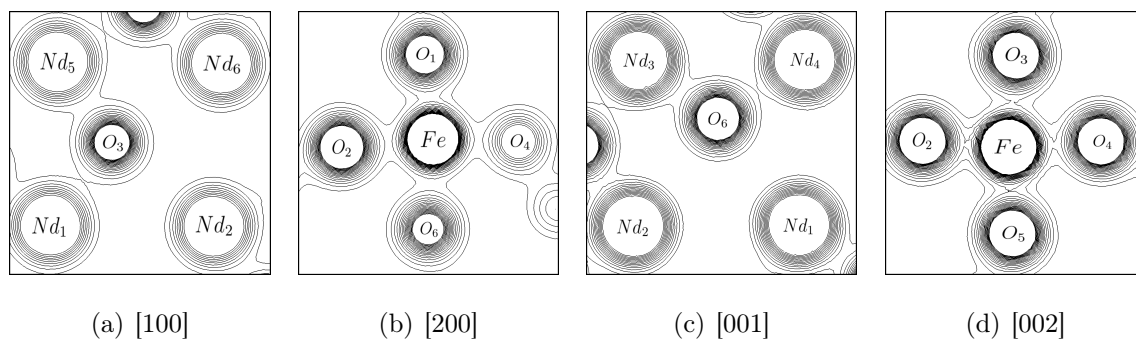


Figura 3.14: Mapas de densidade eletrônica para a estrutura perovskita no modelo $R3c$ com $x = 1,0$.

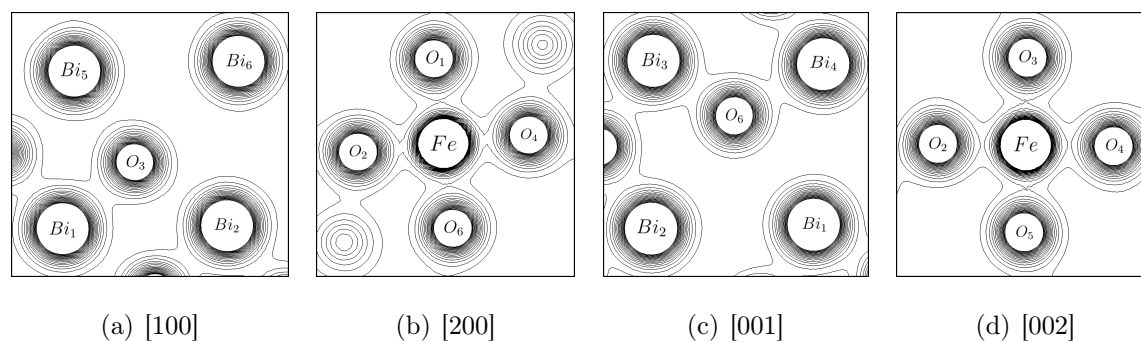


Figura 3.15: Mapas de densidade eletrônica para a estrutura perovskita no modelo $Pbnm$ com $x = 0,0$.

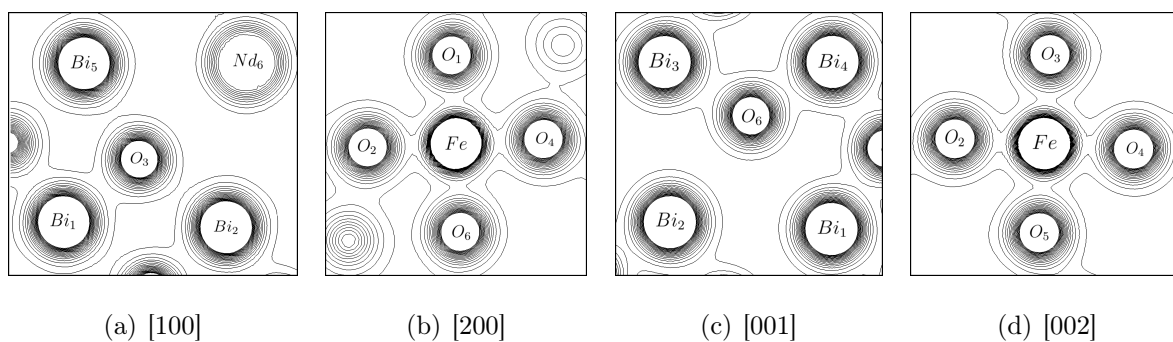


Figura 3.16: Mapas de densidade eletrônica para a estrutura perovskita no modelo $Pbnm$ com $x = 0,25$.

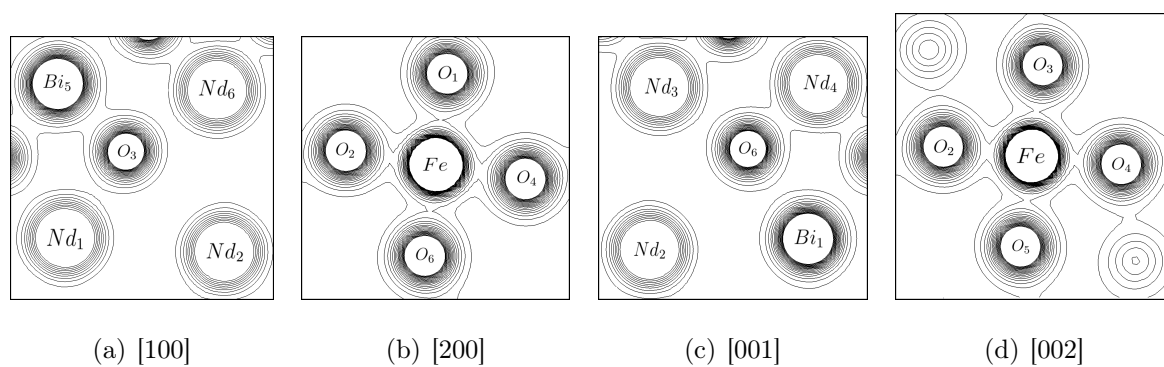


Figura 3.17: Mapas de densidade eletrônica para a estrutura perovskita no modelo $Pbnm$ com $x = 0,50$.

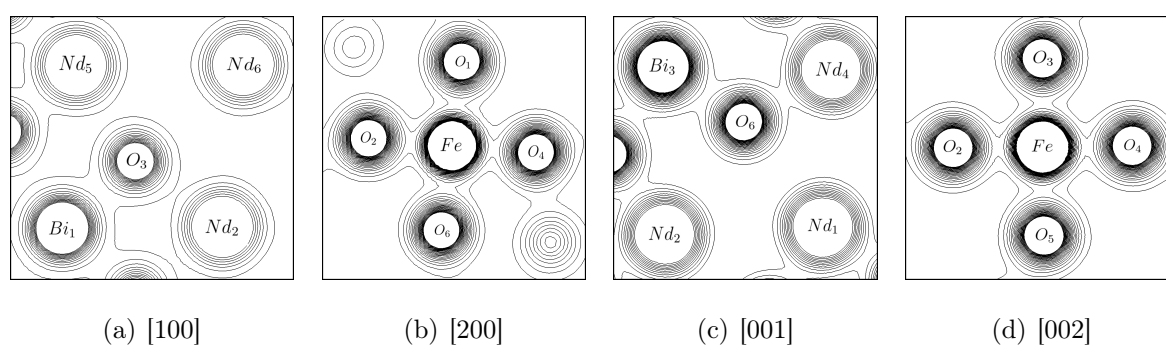


Figura 3.18: Mapas de densidade eletrônica para a estrutura perovskita no modelo $Pbnm$ com $x = 0,75$.

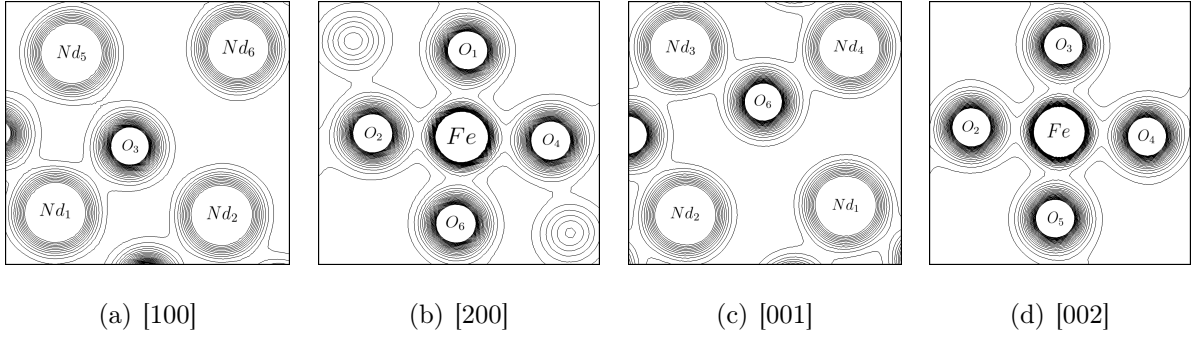


Figura 3.19: Mapas de densidade eletrônica para a estrutura perovskita no modelo $Pbnm$ com $x = 1, 0$.

3.2 Strain

Essa seção mostra o que acontece com o composto $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ quando uma pressão é aplicada sob o material. Os cálculos levaram em consideração, a pressão sendo aplicada sobre os três eixos ortogonais simultaneamente, e como as estruturas foram relaxadas inicialmente, o zero da energia está em a/a_0 . Podemos ver na Figura 3.20 que, em $x = 0, 0$, na ausência de *strain* (diminuição ou aumento do parâmetro de rede) o material tem, aproximadamente a mesma energia tanto no modelo $R3c$ quanto no $Pbnm$. Conforme decrescemos o parâmetro de rede (aumentando a pressão), vemos que a energia do modelo $R3c$ cresce mais que a do $Pbnm$, tornando-a mais instável. Já com o acréscimo do *strain* (pressão negativa), ocorre o oposto. Por fim, para $x = 0, 25$, $x = 0, 50$ e $x = 1, 00$ (Figura 3.20(b) e 3.20(c)), o comportamento é semelhante ao anterior, ocorrendo o deslocamento do ponto de intersecção das duas curvas, e havendo uma maior diferença entre as energias dos modelos $R3c$ e $Pbnm$, para o lado do *strain* negativo. Não foi possível calcular o *strain* do modelo $R3c$ em $x = 0, 75$ devido a problemas de convergência, porém é possível observar um padrão nas figuras, no qual é esperado que essa concentração o siga também.

3.3 Estrutura de Bandas

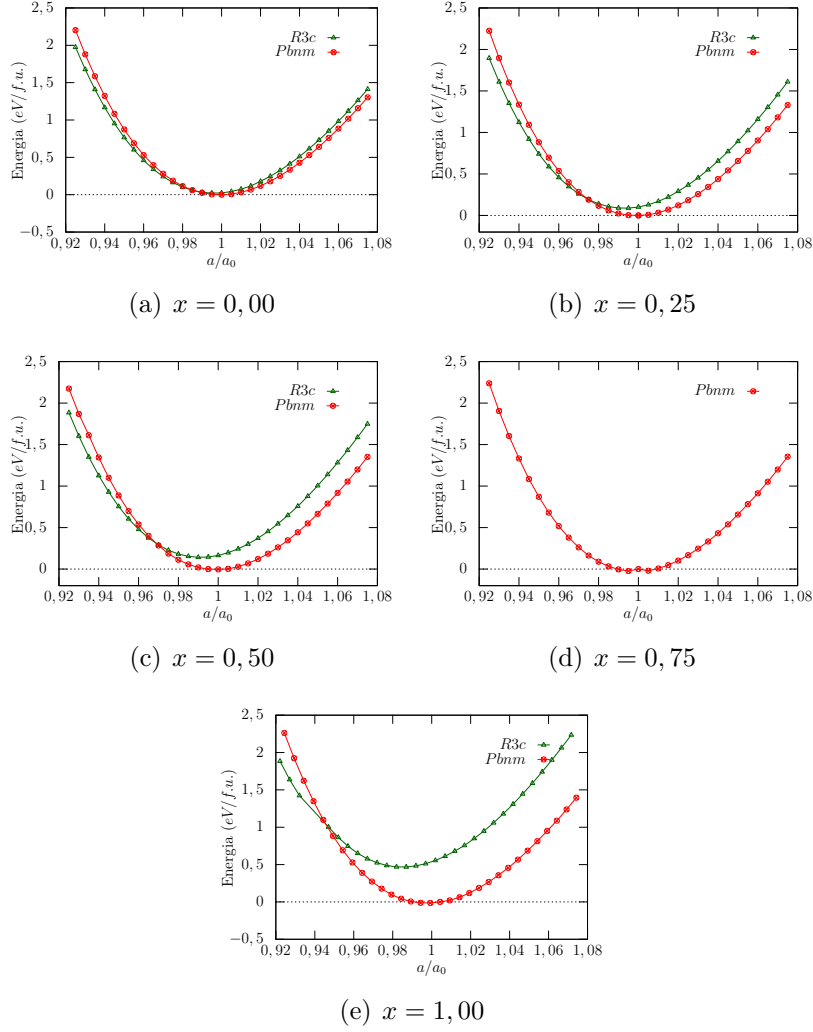


Figura 3.20: Energia em função do strain.

Esta seção apresenta as estruturas de bandas para os modelos $R3c$ e $Pbnm$, para todas as concentrações mencionadas acima. Por meio disso, é possível obter informações sobre a condutividade elétrica do material.

Como podemos ver na Tabela 3.2 e na Figura 3.21, houve um decréscimo no valor do gap em relação a concentração de neodímio; além disso, a energia de gap do modelo $Pbnm$ é sempre menor que a do $R3c$. Com relação aos valores encontrados nas referências [22, 23, 51], foram obtidos valores um pouco inferiores (aproximadamente 0,6 eV em todos os casos). Para $x = 0,25, 0,50$ e $0,75$ não existem simulações na literatura, por isso não pudemos comparar.

Podemos encontrar, da figura 3.36(e) a 3.36(e), as estruturas de bandas para todas as concentrações de neodímio estudadas, e para os modelos $R3c$ e $Pbnm$. Ao lado

esquerdo das figuras, encontra-se a estrutura de bandas *up* e a esquerda, a estrutura de bandas *down*. A linha tracejada indica o nível de Fermi. Segundo a referência [17], os estados mais elevados da banda de valência são formados pelos orbitais *2p* dos átomos de oxigênio, assim como os estados mais baixos da banda de condução, são formados pelos orbitais *3d* dos átomos de ferro.

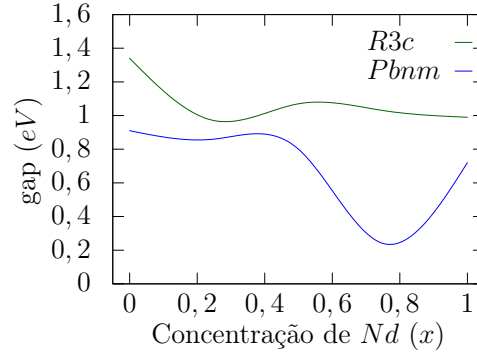


Figura 3.21: *Gap* de energia em função da concentração de neodímio, para os modelos *R3c* e *Pbnm*.

Tabela 3.2: Band-Gap para os modelos *R3c* e *Pbnm* para todas as concentrações.

x	Gap <i>R3c</i> (eV)	[22] (eV)	Gap <i>Pbnm</i> (eV)	[23,51] (eV)
0,00	1,34	1,91	0,91	1,52
0,25	0,97	-	0,86	-
0,50	1,07	-	0,80	-
0,75	1,03	-	0,24	-
1,00	0,99	-	0,72	1,47

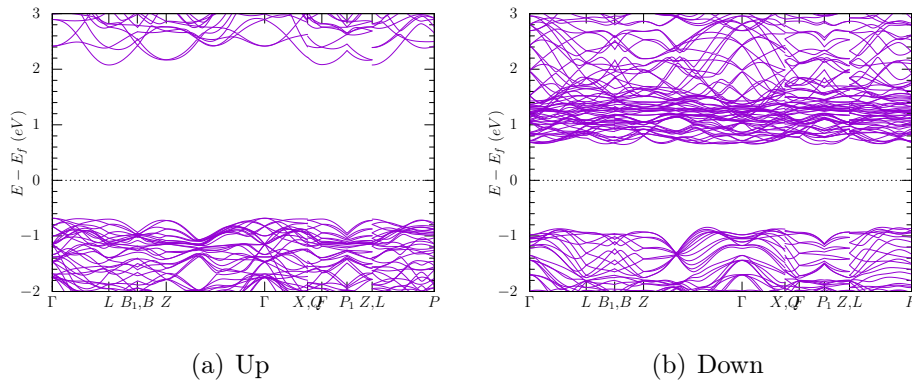


Figura 3.22: Estrutura de bandas para o modelo *R3c* com $x = 0$.

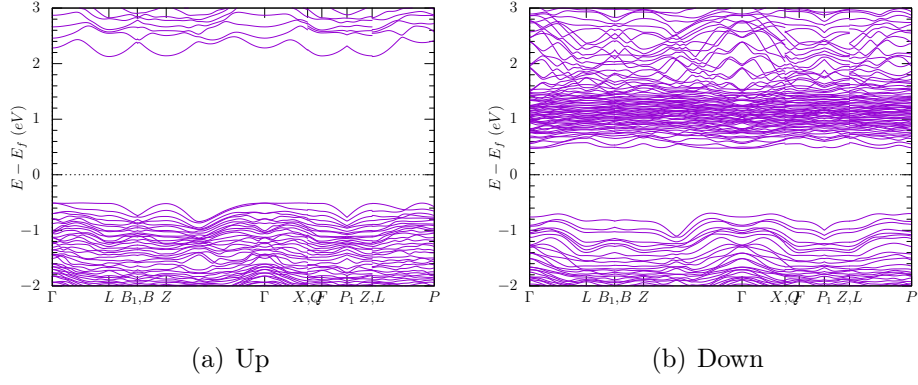


Figura 3.23: Estrutura de bandas para o modelo $R3c$ com $x = 0,25$.

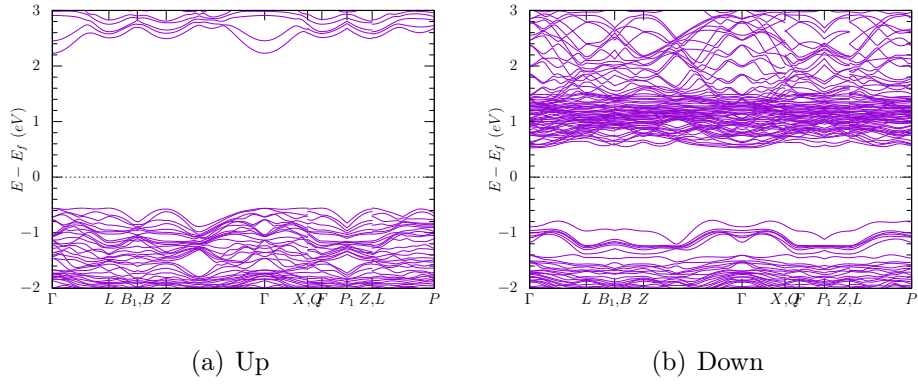


Figura 3.24: Estrutura de bandas para o modelo $R3c$ com $x = 0,50$.

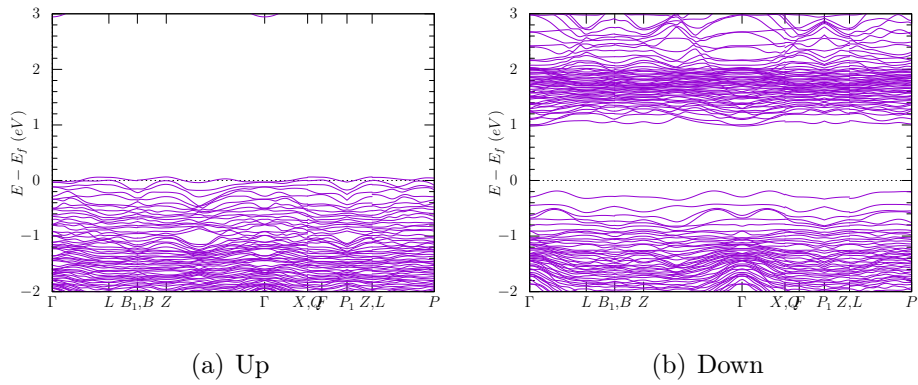


Figura 3.25: Estrutura de bandas para o modelo $R3c$ com $x = 0,75$.

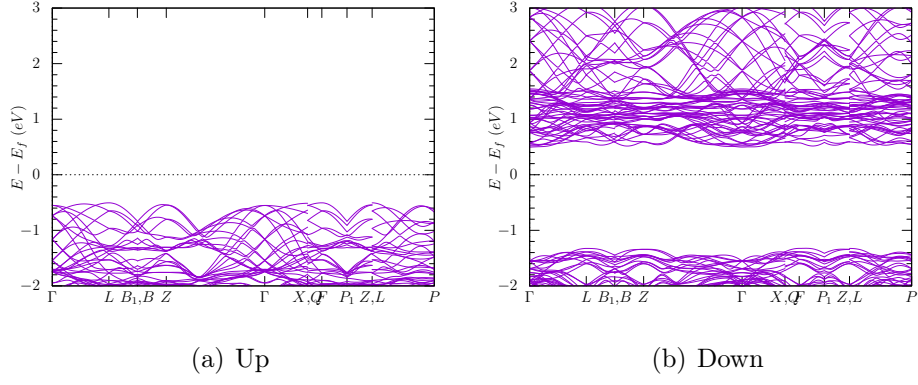


Figura 3.26: Estrutura de bandas para o modelo $R3c$ com $x = 1, 0$.

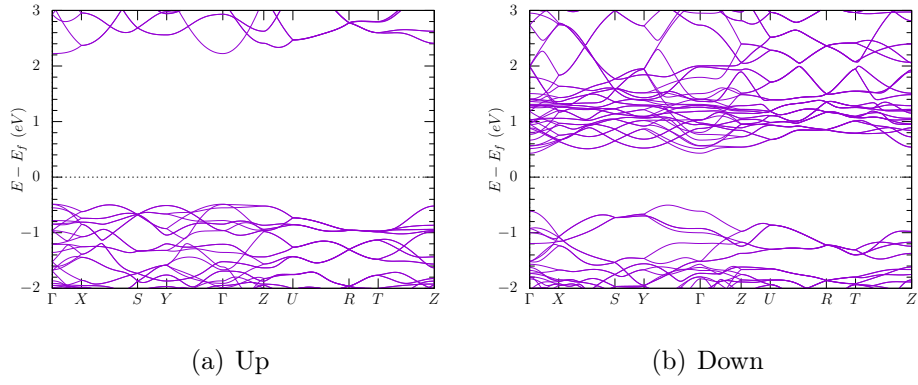


Figura 3.27: Estrutura de bandas para o modelo $Pbnm$ com $x = 0$.

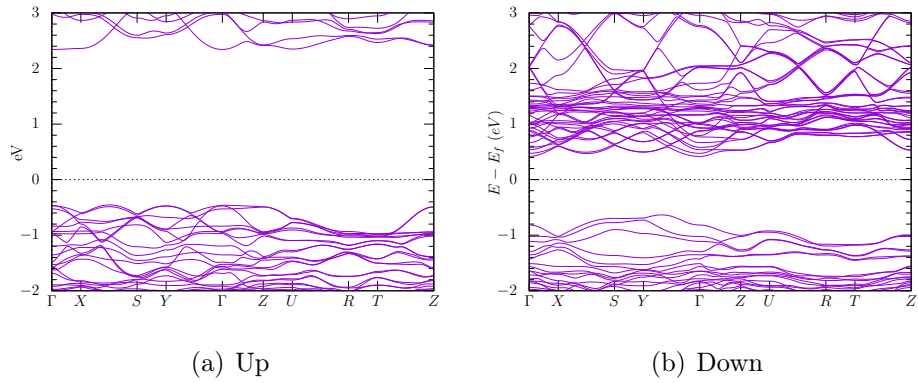


Figura 3.28: Estrutura de bandas para o modelo $Pbnm$ com $x = 0, 25$.

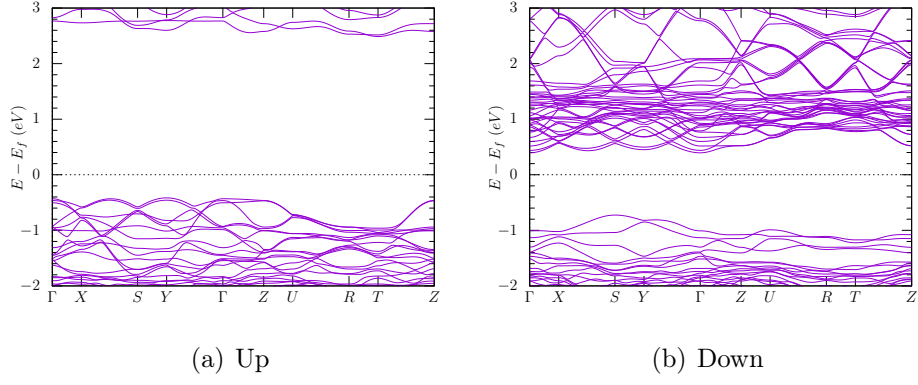


Figura 3.29: Estrutura de bandas para o modelo $Pbnm$ com $x = 0,50$.

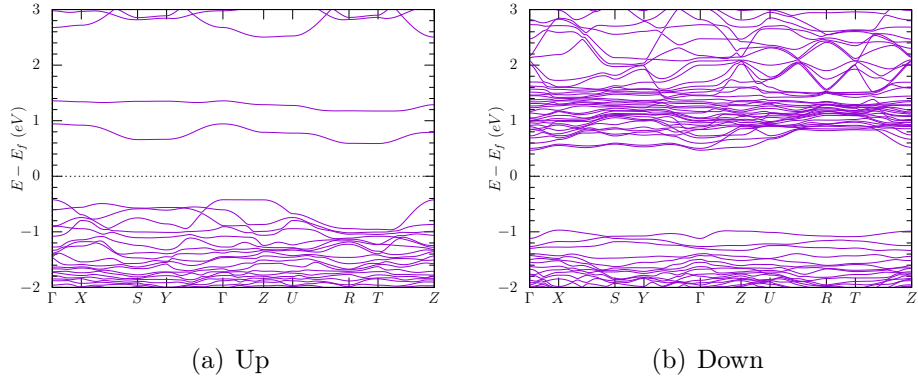


Figura 3.30: Estrutura de bandas para o modelo $Pbnm$ com $x = 0,75$.

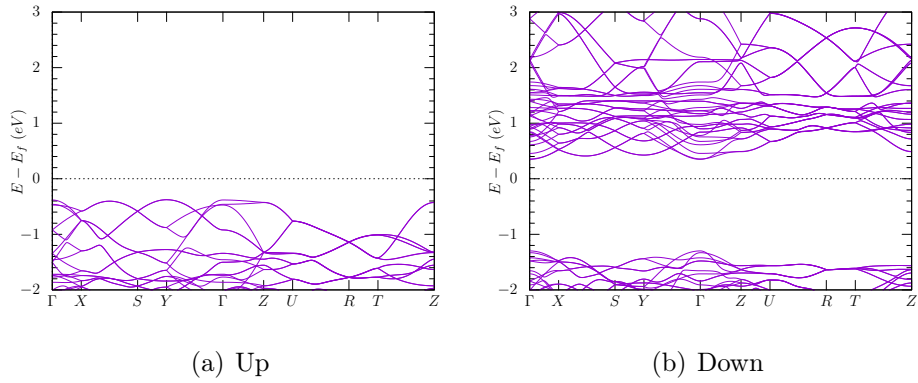


Figura 3.31: Estrutura de bandas para o modelo $Pbnm$ com $x = 1,0$.

3.4 Polarização

Nesta seção encontra-se os resultados para o módulo da polarização elétrica, para os dois modelos propostos. Podemos ver, na Figura 3.32, que para o modelo $R3c$ em $x = 0$, a polarização elétrica possui um valor de aproximadamente $40 \mu C/cm^2$; conforme o aumento de x esse valor cresce até $55 \mu C/cm^2$, depois diminui até $10 \mu C/cm^2$ e por fim aumenta novamente até $30 \mu C/cm^2$. No modelo $Pbnm$, em $x = 0$ a polarização é nula, porém, conforme o valor de x aumenta, a polarização chega a $50 \mu C/cm^2$ em $x = 0,50$; por fim, a polarização volta a ser nula. Vemos que os valores estão abaixo do que pode ser encontrado na literatura, que estão entre $90 \mu C/cm^2$ e $100 \mu C/cm^2$ [3]. Este resultado indica que a dopagem com neodímio provoca uma distorção na rede, e causa um deslocamento de cargas elétricas. Indica também que no modelo $Pbnm$ a estrutura é mais simétrica que no modelo $R3c$ em $x = 0,0$ e $x = 1,0$ devido a polarização ser nula.

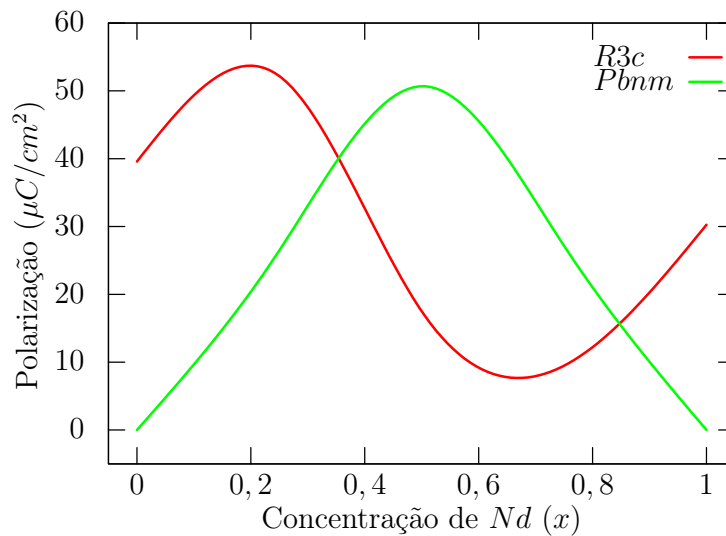


Figura 3.32: Polarização elétrica em função de x para os modelos $R3c$ e $Pbnm$.

3.5 Densidade de Estados e Magnetização

Nessa seção, encontra-se os resultados para as densidades de estado total (DOS) e parcial ($PDOS$) para o composto $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ para os mesmos valores de x estudados

anteriormente, e para os dois modelos propostos. Por fim, podemos ver a polarização magnética resultante.

Nas Figuras 3.33 e 3.34 encontra-se as densidades de estado para o modelo $R3c$ e $Pbnm$ respectivamente, para os cinco valores de x propostos. Os gráficos possuem 3 curvas cada um, sendo os valores para as densidades de estado Up , $Down$ e total. Não foi observado muitas alterações conforme o aumento da concentração de neodímio, para nenhum dos modelos. O que podemos observar é que o sistema possui uma magnetização resultante em todos os casos, já que há uma alta densidade de estados próximo do nível de Fermi.

Já as Figuras 3.35 e 3.36 mostram as densidades de estado para os orbitais $6s$ do bismuto, $3d$ do ferro, $2p$ do oxigênio e $3d$ do neodímio, para os modelos e concentrações propostas. Podemos ver então que os estados mais altos da banda de valência são formados pelos orbitais $2p$ dos átomos de oxigênio e os estados mais baixos da banda de condução são formados pelos orbitais $3d$ dos átomos de ferro. Isso confirma os resultados das estruturas de banda da seção anterior e mostra concordância com a referência [17]. Observamos também que, no modelo $R3c$, conforme se aumenta a concentração de neodímio, há um aumento também na contribuição do orbital $3d$ do neodímio, fazendo com que a contribuição do ferro e do oxigênio seja reduzida. Isso ocorre até $x = 0,75$; depois em $x = 1,00$ a contribuição do neodímio é reduzida também. O mesmo ocorre no modelo $Pbnm$, porém somente até a concentração de $x = 0,50$. Por fim, vemos que em nenhum dos casos os átomos de bismuto contribuem para a polarização magnética.

Por fim, nosso último resultado mostra a polarização magnética resultante, na Figura 3.37. Notamos que conforme acrescenta-se neodímio, ocorre também a diminuição da polarização magnética, em ambos os modelos. Esse resultado está de acordo com os resultados de densidade de estados, pois o neodímio contribui menos que o bismuto para a magnetização do sistema. Além disso, nota-se que, para todos os valores de x , a polarização do modelo $Pbnm$ é menor que no modelo $R3c$, por aproximadamente $0,33 \mu B/f.u.$.

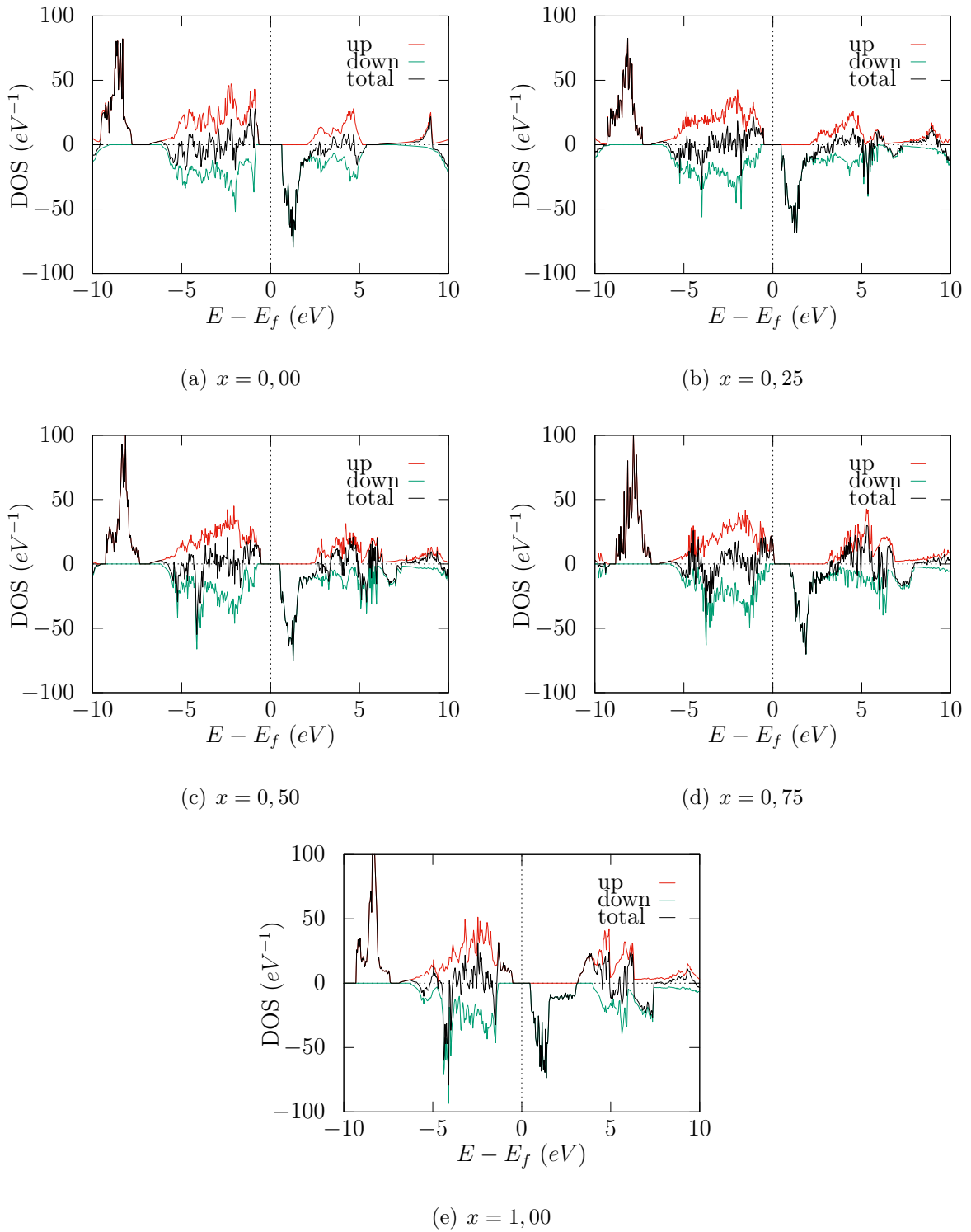


Figura 3.33: Densidade de estados (DOS) em função de x para a estrutura $R3c$.

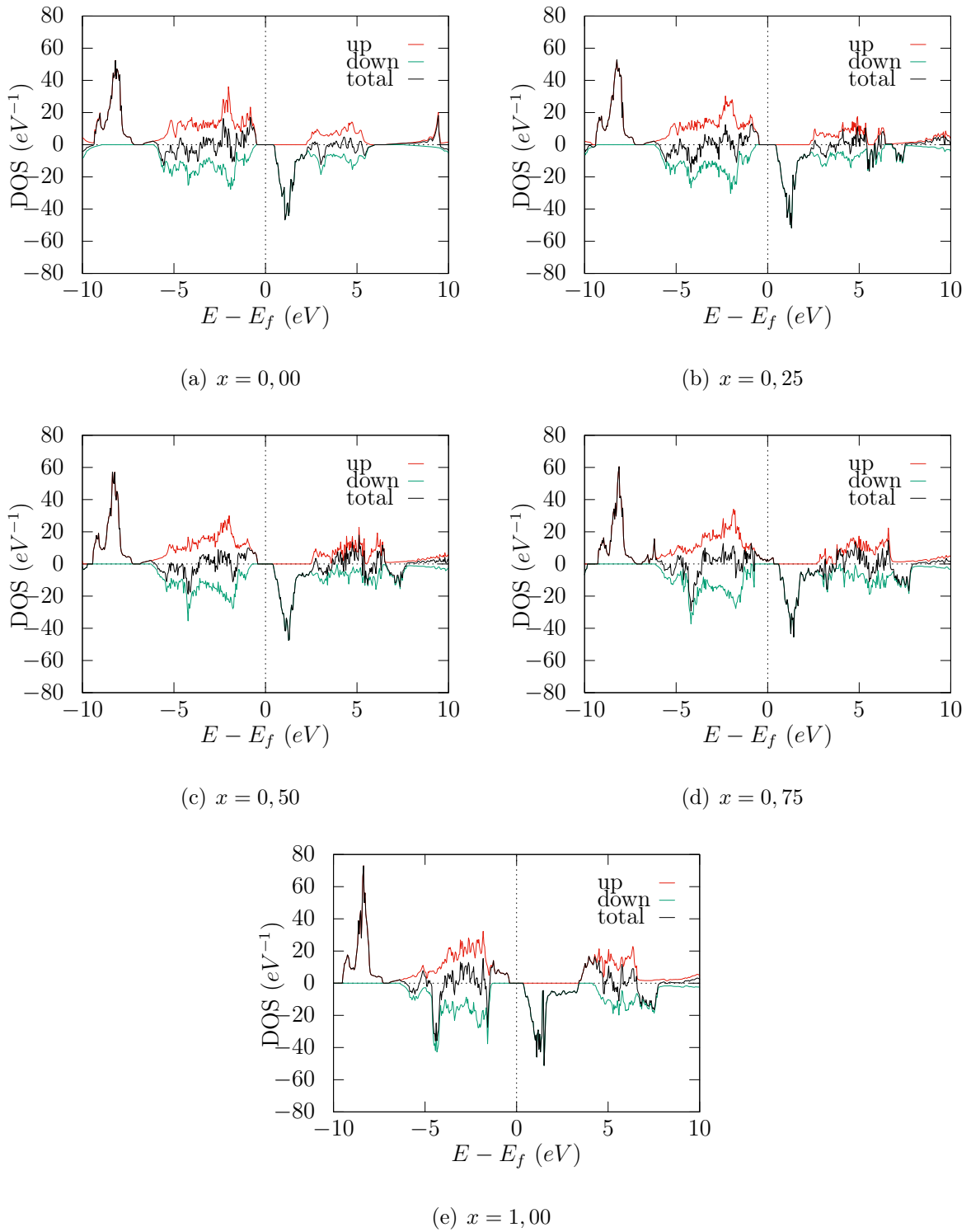


Figura 3.34: Densidade de estados (DOS) em função de x para a estrutura $Pb_{1-x}Bi_x$.

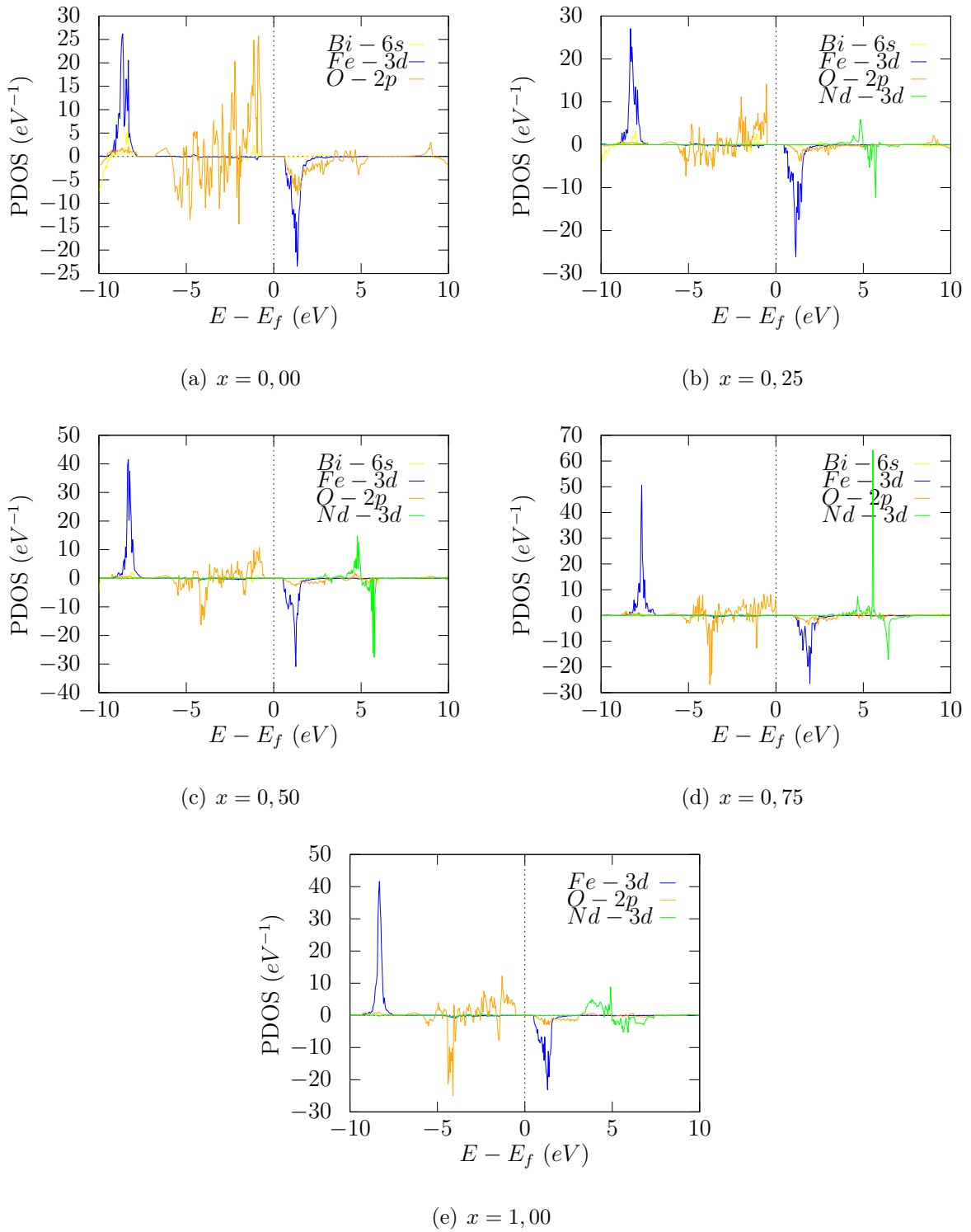


Figura 3.35: Densidade de estados (PDOS) em função de x para a estrutura $R3c$.

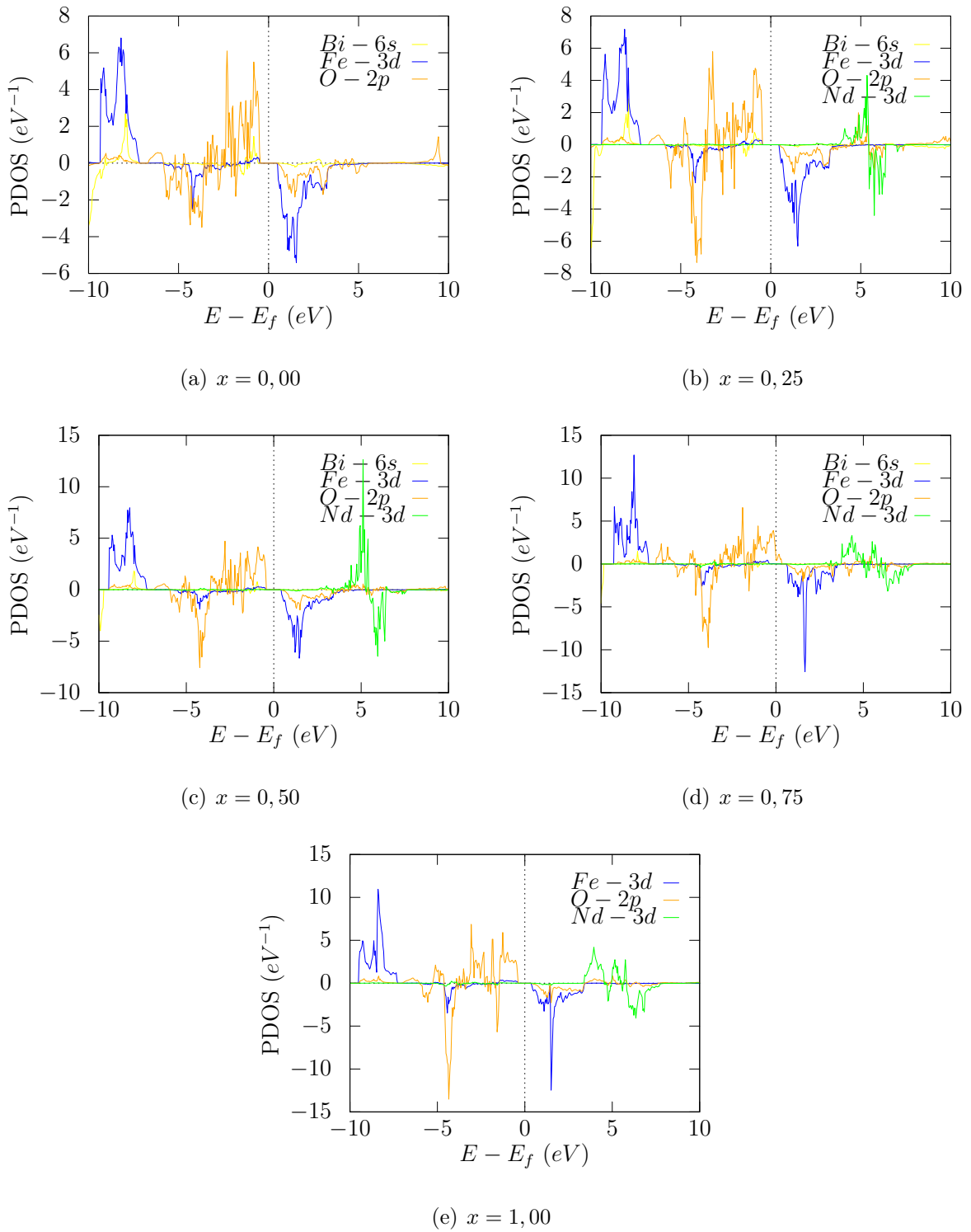


Figura 3.36: Densidade de estados (PDOS) em função de x para a estrutura $Pbnm$.

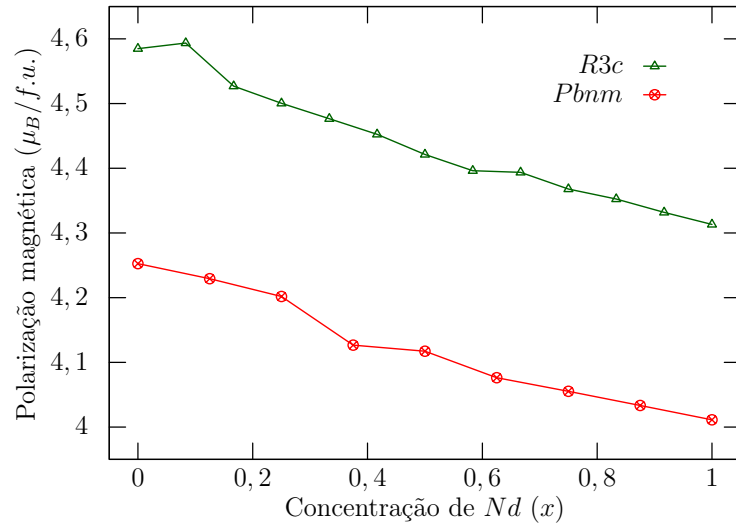


Figura 3.37: Polarização magnética em função de x para os modelos *R3c* e *Pbnm*.

Conclusões

Neste trabalho foi feita uma revisão bibliográfica sobre multiferróicos e sobre o composto $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$, suas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas. Na sequência apresentamos a Teoria do Funcional da Densidade, de maneira mais formal, com um nível matemático não muito profundo. Feito isso, o trabalho mostrou como as simulações foram executadas e alguns detalhes técnicos do *software* utilizado. Por fim, trouxemos os resultados do estudo feito no composto $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$, para $x = 0,00$, $x = 0,25$, $x = 0,50$, $x = 0,75$ e $x = 1,00$; no qual foi empregado a Teoria do Funcional da Densidade, que está implementada no código *OpenMX*. Com isso, foi possível analisar parâmetros estruturais, eletrônicos, elétricos e magnéticos.

Inicialmente foi proposto um estudo da energia do composto, em diferentes estruturas cristalinas, com o objetivo de analisar qual delas representa melhor o material. Vimos que os modelos $C2c2$ e $P4mm$ possuem as energias mais altas, e por isso não foi dado continuidade. Os dois modelos que se mostraram mais estáveis, foram o $R3c$ e o $Pbnm$, no qual, para $x = 0$, não houve diferença de energia; já para outras concentrações de neodímio, o modelo $Pbnm$ descreveu a estrutura de menor energia do composto. Ainda sobre a estrutura do composto, foi visto que, ao aumentar a concentração de neodímio, o modelo $R3c$ tem um acréscimo em seu parâmetro de rede a e um decréscimo em c ; já no modelo $Pbnm$, os parâmetros a , b e c decrescem.

Na análise das densidades eletrônicas, notamos que houve poucas mudanças nos tamanhos das ligações e nos valores de MED , salvo algumas exceções. Vimos que as ligações entre Fe e O possuem características de ligações covalentes, e ligações entre Bi/Nd e O , ora apresentam caráter iônica, ora uma mistura de iônica com covalente.

A polarização elétrica mostrou que o modelo $Pbnm$ não possui polarização em $x = 0,0$ e $x = 1,0$, mas em $x = 0,50$, a polarização é de $50 \mu C/cm^2$. No modelo $R3c$, a

polarização se comportou como uma senoide, começando em $40 \mu C/cm^2$, passando por $55 \mu C/cm^2$, depois em $10 \mu C/cm^2$ e terminando em $30 \mu C/cm^2$. Isso mostra que o neodímio provoca distorções na rede e conseqüentemente na polarização elétrica.

No estudo sobre as características magnéticas do composto, concluímos que, ao aumentarmos a concentração de neodímio no composto, ocorre a diminuição do *gap* de energia, tornando-o menos isolante; já os valores do *gap* apresentaram um valor de aproximadamente $0,6 eV$ menor, em relação a valores encontrados na literatura. Por fim, vimos que o material possui uma polarização magnética resultante, e que varia pouco em relação a concentração de neodímio, para os dois modelos propostos. Além disso, vimos que a polarização magnética é formada pelos orbitais $3d$ do ferro (banda de condução) e $2p$ do oxigênio (banda de valência). O bismuto não mostrou contribuição na polarização magnética; já o neodímio, teve participação e foi aumentando sua contribuição com o acréscimo de x nos modelos $R3c$ e $Pbnm$, respectivamente. A polarização magnética total decresceu com o acréscimo de neodímio para ambos os modelos, no qual no modelo $R3c$ o valor permaneceu maior que no modelo $Pbnm$, para todos os valores de x .

Perspectivas

A partir desse trabalho e com o aprendizado de se trabalhar com ferramentas computacionais, será dada continuidade a este estudo, no doutorado, sobre propriedades elétricas, magnéticas, eletrônicas e estruturais de materiais multiferróicos, em especial o $BiFeO_3$. Além disso, será estudado também, efeitos de isolante topológico em multicamadas de $BiFeO_3 - BaTiO_3$.

Apêndice A

Simulações

Este apêndice é destinado a mostrar os detalhes técnicos e a construção dos arquivos de entrada de todas as simulações do presente trabalho.

As simulações foram realizadas no software *OpenMX*, que é um programa de código aberto, e que tem implementado os cálculos de *DFT*. Com a ajuda das referências citadas na [seção 1.4](#) [28–33] foi possível estabelecer as configurações mais adequadas.

Todas as simulações foram executadas no Cluster *Aguaia*¹ da Universidade de São Paulo, que é constituído de 64 servidores físicos com 20 cores e 512 *GB* de memória *RAM*. O processador é um Intel(R) Xeon(R) CPU *E7 – 2870 @ 2.40 GHz* e possui de 45 *TB* de memória de armazenamento. O acesso foi fornecido pelo Professor Dr. José Eduardo Padilha.

A.1 Modelos

Foram estudadas as composições $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$, com $x = 0,0$, $x = 0,25$, $x = 0,5$, $x = 0,75$ e $x = 1,0$, para os modelos *R3c*, *Pbnm*, *C2c2* e *P4mm*. Porém só foi dado continuidade nas simulações para os modelos *R3c* e *Pbnm*; já que *C2c2* e *P4mm* se mostraram muito instáveis. Os parâmetros de rede e ângulos usados estão contidos na Tabela [A.1](#).

¹<https://www.usp.br/hpc/aguaia.php>

Tabela A.1: Dados cristalográficos

<i>R3c</i> [22]	<i>Pbnm</i> [23]	<i>C2c2</i> [24]	<i>P4mm</i> [25]
$a = b = 5,55\text{\AA}$	$a = 5,70\text{\AA}$	$a = 5,49\text{\AA}$	$a = b = 3,99\text{\AA}$
$c = 13,78\text{\AA}$	$b = 5,50\text{\AA}$	$b = 5,52\text{\AA}$	$c = 4,00\text{\AA}$
$\alpha = \beta = 90^\circ$	$c = 8,03\text{\AA}$	$c = 7,89\text{\AA}$	-
$\gamma = 120^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 89,92^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Inicialmente foram feitos cálculos de relaxação da rede, respeitando as simetrias dos modelos propostos. Posteriormente, foi realizado a relaxação total do sistema, com o intuito de analisar quais modelos apresentariam menor energia, chegando ao modelo mais estável energeticamente.

Com as estruturas cristalinas relaxadas foi possível obter o restante dos resultados, que consta no [Capítulo 3](#). A etapa seguinte foi analisar os arquivos fornecidos pelo *OpenMX*, por meio dos programas *vesta*² e *gnuplot*. Com esses programas auxiliares, foi possível gerar gráficos e visualizar as densidades linear e 2D; a variação dos parâmetros de rede com o acréscimo de x , os efeitos de strain, as estrutura de bandas, as densidades de estado, a polarização elétrica e a magnetização, em função do acréscimo de neodímio.

A.2 OpenMX

O *OpenMX*³ (Open source package for material explorer) é um conjunto de pacotes opensource para simulações de materiais em nanoescala, no qual possui a implementação da Teoria do Funcional da Densidade. O pacote possui implementado também, pseudopotenciais de norma conservada e funções atômicas de base localizadas. Como vimos no [Capítulo 2](#), o programa resolve as equações de Kohn-Sham, inicialmente expandindo os orbitais de Kohn-Sham para um potencial confinado, como uma combinação linear de orbitais atômicos primitivos. Posteriormente, é possível minimizar o resultado anterior, por meio do método variacional e em seguida, obter a energia do estado fundamental [54].

²Programa gratuito, disponível em: <http://jp-minerals.org/vesta/en/>

³Programa gratuito, disponível em: www.openmx-square.org/

A.3 Construção dos Arquivos de Entrada

O primeiro passo foi escolher os PS e as configurações mais adequadas. Seguindo as recomendações do *OpenMX* [36], para o átomo de oxigênio, foram considerados os orbitais de valência $2s$ e $2p$ (6 elétrons); para os átomos de ferro, os orbitais $3p$, $3d$ e $4s$ (14 elétrons); para o átomo de bismuto os orbitais $5d$, $6s$ e $6p$ (15 elétrons) e para o átomo de neodímio, os orbitais $5s$, $5p$, $5d$ e $6s$. Em todos os casos, foram utilizados pseudopotenciais com aproximação de troca e correlação GGA-PBE como elaborado por Perdew, Burke e Ernzerhof. No caso do átomo de ferro, é necessário uma correção na energia conhecida como correção de Hubbard, de $4,5 eV$ no orbital d , pois as aproximações *LDA* e *GGA* não são capazes de descrever corretamente o pseudopotencial de alguns átomos, como é o caso do ferro [55].

Definidos os PS é necessário então determinar as posições atômicas do sistema. Para isso, foram utilizados as posições fornecidas pela referência [56], e então todas as simulações puderam ser iniciadas. As células unitárias das estruturas *R3c* e *Pbnm* possuem 30 átomos e 20 átomos respectivamente. Para aumentar a precisão dos cálculos e para garantir as substituições de *Bi* por *Nd* quantidades corretas, as células foram expandidas; a *R3c* foi duplicada no eixo z e a *Pbnm* duplicada no eixo x , resultando em 60 e 40 átomos, respectivamente.

A.3.1 Special quasirandom structures (SQS)

Para os materiais puros ($x = 0$ e $x = 1$), não foi necessário nenhum ajuste adicional nas posições atômicas dos átomos no arquivo de entrada. Já para as outras concentrações, foi necessário fazer a distribuição dos átomos substituídos de maneira aleatória, utilizando o método *Special quasirandom structures (SQS)* [57, 58].

Para estudar substituições atômicas do tipo $A_{1-x}B_x$, do ponto de vista teórico, é necessário fazer a distribuição dos átomos através da rede. Inicialmente isso era feito de maneira aleatória sítio a sítio. Porém, como no DFT a rede é finita, a forma com que a distribuição é feita pode ter influência muito relevante nos resultados. No entanto, Alex Zunger *et al.* desenvolveram um método que, permite fazer a distribuição dos átomos de forma que a função de correlação radial se assemelha a de uma rede infinita perfeitamente

aleatória, e que é muito melhor que o método padrão.

Utilizando o modelo de Ising, a função de correlação entre dois sítios é dada por [59]:

$$\Pi_m(\sigma) = \frac{1}{Z_m N} \sum_{i,j} \Delta_m(i,j) S_i S_j, \quad (\text{A.1})$$

onde $\Pi_m(\sigma)$ é o par de correlação de m -ésima ordem, Z_m é o número de vizinhos de m -ésima ordem para um sítio, N é o número de átomos na célula, $\Delta_m(i,j)$ é 1 se os sítios i e j são vizinhos de m -ésima ordem e 0 caso contrário, e S_i é uma variável que assume o valor de -1 se o sítio A for ocupado por um neodímio, e $+1$ se for ocupado por um bismuto.

Já a correlação de uma rede infinita perfeitamente aleatória, que não depende de m , é dada por:

$$\Pi_m(R) = (2x - 1)^2, \quad (\text{A.2})$$

onde x é a concentração de neodímio.

Por fim, a aleatoriedade de uma dada configuração será a diferença da correlação da configuração e a correlação de uma rede infinita e perfeitamente aleatória:

$$\delta\Pi_m(\sigma) = |\Pi_m(\sigma) - \Pi_m(R)|. \quad (\text{A.3})$$

Através da variável $\delta\Pi_m(\sigma)$, foi possível determinar as estruturas estudadas, utilizando um script e seguindo os seguintes passos: (i) nós geramos a rede de bismutos e trocamos uma quantidade específica por neodímios na supercélula, gerando a concentração desejada; (ii) calculamos $\delta\Pi_m(\sigma)$ para essa configuração; (iii) se esse valor for grande, geramos uma nova configuração aleatória, e repetimos o procedimento, até que $\delta\Pi_m(\sigma)$ tenha um valor pequeno, menor que uma tolerância pré estabelecida ϵ . Para todos os cálculos, o valor de ϵ foi de 0.0005.

Podemos ver um exemplo de um arquivo de entrada do *OpenMX* abaixo.

```

1 #
2 # BiFeO
3 #
4
5 System.CurrentDirectory ./ # default=./

```

```

6 System.Name BiFeO3 # #Nome dos arquivos de saída
7 level.of.stdout 1 # default=1 (1-3)
8 level.of.fileout 1 # default=1 (0-2)
9 DATA.PATH /lince_data/padilha/openmx3.8/DFT_DATA13 #Diretório dos pseudopotenciais e basis set
10
11 #
12 # Definition of Atomic Species
13 #
14
15 Species.Number 3 # Número de especies de átomos
16 <Definition.of.Atomic.Species
17 O O5.0-s2p2 O_PBE13 # Átomo de oxigênio, dois orbitais s's e dois p's
18 Bi Bi8.0-s2p2d2 Bi_PBE13 # Átomo de bismuto, dois orbitais s's e dois p's e dois d's
19 Fe Fe6.0S-s2p2d2 Fe_PBE13S # Átomo de ferro, dois orbitais s's e dois p's e dois d's
20 Definition.of.Atomic.Species>
21
22 <hubbard.u.values # ev
23 O 1s 0.0 2s 0.0 1p 0.0 2p 0.0
24 Bi 1s 0.0 2s 0.0 1p 0.0 2p 0.0 1d 0.0 2d 0.0
25 Fe 1s 0.0 2s 0.0 1p 0.0 2p 0.0 1d 4.5 2d 0.0 # Correção Hubbard de 4,5 eV no orbital d do ferro
26 Hubbard.U.values>
27
28 #
29 # Atoms
30 #
31
32 Atoms.Number 40 # Número de átomos
33 Atoms.SpeciesAndCoordinates.Unit FRAC # Ang|AU # Unidade de medida utilizada nas posições atômicas
34
35 # Nº #Átomo #Coordenada x #y #z #Spin inicial Up Down #Correção Hubbard
36 <Atoms.SpeciesAndCoordinates
37 1 Fe 0.249999985 0.000000000 0.499999970 8.00 6.00 on
38 2 Fe 0.750000000 0.000000000 0.499999970 8.00 6.00 on
39 3 Fe 0.249999985 0.000000000 0.000000000 8.00 6.00 on
40 4 Fe 0.750000000 0.000000000 0.000000000 8.00 6.00 on
41 5 Fe 0.000000000 0.499999970 0.499999970 8.00 6.00 on
42 6 Fe 0.500000000 0.499999970 0.499999970 8.00 6.00 on
43 7 Fe 0.000000000 0.499999970 0.000000000 8.00 6.00 on
44 8 Fe 0.500000000 0.499999970 0.000000000 8.00 6.00 on
45 9 Bi 0.244845003 0.447829962 0.749999940 7.50 7.50 on
46 10 Bi 0.744845033 0.447829962 0.749999940 7.50 7.50 on
47 11 Bi 0.494845003 0.052169997 0.249999985 7.50 7.50 on
48 12 Bi 0.994845033 0.052169997 0.249999985 7.50 7.50 on
49 13 Bi 0.255154938 0.552169919 0.249999985 7.50 7.50 on
50 14 Bi 0.755154967 0.552169919 0.249999985 7.50 7.50 on
51 15 Bi 0.005155013 0.947829962 0.749999940 7.50 7.50 on
52 16 Bi 0.505155027 0.947829962 0.749999940 7.50 7.50 on
53 17 O 0.200054988 0.970139921 0.249999985 3.00 3.00 on
54 18 O 0.700055003 0.970139921 0.249999985 3.00 3.00 on

```

```

55  19  0      0.152984977  0.697219968  0.548799932      3.00  3.00  on
56  20  0      0.652984977  0.697219968  0.548799932      3.00  3.00  on
57  21  0      0.097015001  0.197219983  0.951199949      3.00  3.00  on
58  22  0      0.597015023  0.197219983  0.951199949      3.00  3.00  on
59  23  0      0.299944967  0.029859997  0.749999940      3.00  3.00  on
60  24  0      0.799944997  0.029859997  0.749999940      3.00  3.00  on
61  25  0      0.347014993  0.302779973  0.048799995      3.00  3.00  on
62  26  0      0.847015023  0.302779973  0.048799995      3.00  3.00  on
63  27  0      0.402984947  0.802779913  0.451199979      3.00  3.00  on
64  28  0      0.902984977  0.802779913  0.451199979      3.00  3.00  on
65  29  0      0.450054973  0.529859960  0.749999940      3.00  3.00  on
66  30  0      0.950055003  0.529859960  0.749999940      3.00  3.00  on
67  31  0      0.152984977  0.697219968  0.951199949      3.00  3.00  on
68  32  0      0.652984977  0.697219968  0.951199949      3.00  3.00  on
69  33  0      0.347014993  0.302779973  0.451199979      3.00  3.00  on
70  34  0      0.847015023  0.302779973  0.451199979      3.00  3.00  on
71  35  0      0.097015001  0.197219983  0.548799932      3.00  3.00  on
72  36  0      0.597015023  0.197219983  0.548799932      3.00  3.00  on
73  37  0      0.402984947  0.802779913  0.048799995      3.00  3.00  on
74  38  0      0.902984977  0.802779913  0.048799995      3.00  3.00  on
75  39  0      0.049944993  0.470139980  0.249999985      3.00  3.00  on
76  40  0      0.549944997  0.470139980  0.249999985      3.00  3.00  on
77  Atoms.SpeciesAndCoordinates>
78
79  Atoms.UnitVectors.Unit  Ang      # Unidade de medida utilizado nos vetores da rede
80  <Atoms.UnitVectors
81  11.0528001785  0.0000000000  0.0000000000      # Vetores x, y e z da rede utilizada
82  0.0000000000  5.7571997643  0.0000000000
83  0.0000000000  0.0000000000  7.9074001312
84  Atoms.UnitVectors>
85
86  #
87  # SCF or Electronic System
88  #
89
90  scf.XcType      GGA-PBE      # LDA|LSDA-CA|LSDA-PW|GGA-PBE
91  scf.SpinPolarization  On      # On|Off|NC
92  scf.Hubbard.U      On      # On|Off , default=off
93  scf.Hubbard.Occupation  dual      # onsite|full|dual, default=dual
94  scf.ElectronicTemperature  300.0      # default=300 (K)
95  scf.energycutoff  300.0      # default=150 (Ry)
96  scf.Kgrid      2 4 3      # means 4x4x4
97  scf.maxIter      300      # default=40
98  scf.EigenvalueSolver  band      # DC|GDC|Cluster|Band
99  scf.Mixing.Type      rmm-diisk      # Simple|Rmm-Diis|Gr-Pulay|Kerker|Rmm-Diisk
100  scf.Init.Mixing.Weight  0.01      # default=0.30
101  scf.Min.Mixing.Weight  0.01      # default=0.001
102  scf.Max.Mixing.Weight  0.1      # default=0.40
103  scf.Mixing.History  30      # default=5

```



```

104 scf.Mixing.StartPulay      10      # default=6
105 scf.criterion              1.0e-6  # default=1.0e-6 (Hartree)
106 scf.lapack.dste           dstevx  # dstegr|dstedc|dstevx, default=dstegr
107 scf.restart               off
108
109 #
110 # MD or Geometry Optimization
111 #
112
113 MD.Type                    OPTC2   #Opt|DIIS|BFGS|RF|EF
114 MD.Opt.DIIS.History        15     #default=3
115 MD.Opt.StartDIIS          15     #default=5
116 MD.Opt.EveryDIIS          500    #default=200
117 MD.maxIter                 200    #default=1
118 MD.Opt.criterion           6.0e-4  #default=0.0003 (Hartree/Bohr)
119 MD.TimeStep                 1.0     # default=0.5 (fs)

```

Todas as simulações foram feitas considerando-se polarização de spin, correção de Hubbard de 4,5 eV no orbital d do ferro, energycutoff de 300 Ry e um kgrid de $3 \times 3 \times 1$ para estrutura $R3c$ e $2 \times 4 \times 3$ para $Pbnm$ [60]. Foi considerado também, ordenamento magnético do tipo antiferromagnético do tipo G .

Por fim, para os cálculos de estruturas de banda e densidades de estados, foi necessário se definir as zonas de Brillouin para cada modelo. Com a ajuda da referência [61], foram determinadas as duas zonas de Brillouin utilizadas neste trabalho. Para o modelo $R3c$ o caminho de alta simetria da zona de Brillouin é dado por: $\Gamma - L - B_1|B - Z - \Gamma - X|Q - F - P_1 - Z|L - P$ (Figura A.1(a)), e para o modelo $Pbnm$: $\Gamma - X - S - Y - \Gamma - Z - U - R - T - Z|Y - T|U - X|S - R$ (Figura A.1(b)).

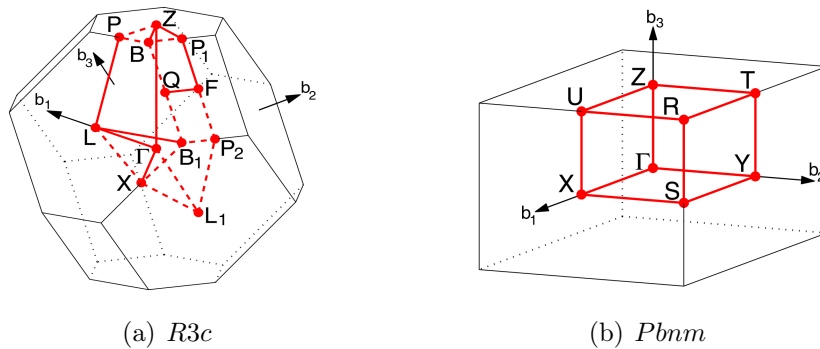


Figura A.1: Zonas de Brillouin.

Os cálculos de polarização elétrica foram realizados baseados no método da fase de Berry, que está implementado nos códigos do *OpenMX* [62]. Cálculos com acoplamento

spin-órbita foram realizados mas houve problemas com a convergência do sistema, e foram desconsiderados.

Referências Bibliográficas

- [1] A. D. B. Ferreira, P. R. Nóvoa, and A. T. Marques, “Multifunctional material systems: A state-of-the-art review,” *Composite Structures*, vol. 151, pp. 3–35, sep 2016.
- [2] G. Catalan and J. F. Scott, “Physics and applications of bismuth ferrite,” *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 2463–2485, jun 2009.
- [3] K. GUO, R. ZHANG, T. HE, H. KONG, and C. DENG, “Multiferroic and in-plane magnetoelectric coupling properties of BiFeO₃ nano-films with substitution of rare earth ions la³⁺ and nd³⁺,” *Journal of Rare Earths*, vol. 34, pp. 1228–1234, dec 2016.
- [4] L. Martin and R. Ramesh, “Multiferroic and magnetoelectric heterostructures,” *Acta Materialia*, vol. 60, pp. 2449–2470, apr 2012.
- [5] Q.-Y. Rong, W.-Z. Xiao, G. Xiao, A.-M. Hu, and L.-L. Wang, “Magnetic properties in BiFeO₃ doped with cu and zn first-principles investigation,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 674, pp. 463–469, jul 2016.
- [6] A. J. Mincache, *Síntese e estudo de propriedades ferroicas do sistema (Bi_{1-x}Nd_x)(Fe_{1-y}Co_y)O₃*. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil, 2014.
- [7] S. Pattanayak and R. Choudhary, “Synthesis, electrical and magnetic characteristics of Nd-modified BiFeO₃,” *Ceramics International*, vol. 41, no. 8, pp. 9403 – 9410, 2015.
- [8] G. M. Santos, *Estudo das Propriedades Estruturais, Ferroicas e Multiferroicas de Compostos Baseados no AlFeO₃*. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil, 2015.

- [9] I. B. Catellani, *Estudo Experimental e Teórico de Propriedades Estruturais, Ferroicas e Multiferroicas de Compostos Baseados no BiFeO₃*. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil, 2016.
- [10] P.-C. Juan, J.-L. Wang, T.-Y. Hsieh, C.-L. Lin, C.-M. Yang, and D.-C. Shye, “The physical and electrical characterizations of Cr-doped BiFeO₃ ferroelectric thin films for nonvolatile memory applications,” *Microelectronic Engineering*, vol. 138, pp. 86–90, apr 2015.
- [11] S. Kaya and E. Yilmaz, “Use of BiFeO₃ layer as a dielectric in MOS based radiation sensors fabricated on a Si substrate,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 319, pp. 168–170, jan 2014.
- [12] O. G. de Oliveira, *Refinamento estrutural e calculos de densidade eletrônica no sistema multiferróico (Bi_{1-x}Nd_x)(Fe_{1-y}Co_y)O₃*. PhD thesis.
- [13] L. G. D. da Silveira, *Avaliação da dinâmica de portadores de carga em cerâmicas multiferroicas por meio de espectroscopia dielétrica*. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil, 2015.
- [14] J. de Los Santos Guerra, *Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos*. PhD thesis, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil, 2004.
- [15] M. Islam, W. Araki, and Y. Arai, “Mechanical behavior of ferroelastic LaAlO₃,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, pp. 1665–1671, apr 2017.
- [16] C. Michel, J.-M. Moreau, G. D. Achenbach, R. Gerson, and W. James, “The atomic structure of BiFeO₃,” *Solid State Communications*, vol. 7, pp. 701–704, may 1969.
- [17] P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, and O. Eriksson, “Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 224412, Dec 2006.
- [18] S. R. Das, R. N. P. Choudhary, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar, P. Dutta, A. Manivannan, and M. S. Seehra, “Structural and multiferroic properties of La-modified BiFeO₃ ceramics,” *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 3, p. 034104, 2007.

- [19] D. Wang, A. Khesro, S. Murakami, A. Feteira, Q. Zhao, and I. M. Reaney, “Temperature dependent, large electromechanical strain in nd-doped $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free ceramics,” *Journal of the European Ceramic Society*, oct 2016.
- [20] S. Liu, H. Luo, S. Yan, L. Yao, J. He, Y. Li, L. He, S. Huang, and L. Deng, “Effect of Nd-doping on structure and microwave electromagnetic properties of BiFeO_3 ,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 426, pp. 267–272, mar 2017.
- [21] X. Xue, G. Tan, W. Liu, and H. Hao, “Study on pure and Nd-doped BiFeO_3 thin films prepared by chemical solution deposition method,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 604, pp. 57 – 65, 2014.
- [22] K. Persson, “Materials data on FeBiO_3 (sg:161) by materials project,” 2014.
- [23] K. Persson, “Materials data on FeBiO_3 (sg:62) by materials project,” 2014.
- [24] K. Persson, “Materials data on febio3 (sg:63) by materials project,” 2016.
- [25] K. Persson, “Materials data on febio3 (sg:221) by materials project,” 2014.
- [26] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, and K. M. Rabe, “First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO_3 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 014113, Jan 2005.
- [27] R. Seshadri and N. A. Hill, “Visualizing the role of Bi 6s “lone pairs” in the off-center distortion in ferromagnetic BiMnO_3 ,” *Chemistry of Materials*, vol. 13, pp. 2892–2899, sep 2001.
- [28] O. Diéguez, O. E. González-Vázquez, J. C. Wojdeł, and J. Íñiguez, “First-principles predictions of low-energy phases of multiferroic BiFeO_3 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 094105, Mar 2011.
- [29] J. Kaczkowski, M. Pugaczowa-Michalska, and A. Jezierski, “Electronic structure of BiFeO_3 in different crystal phases,” *Acta Physica Polonica A*, vol. 127, pp. 266–268, feb 2015.
- [30] D. Bensaid, Nour, E. Benkhattou, and A. Kourdassi, “Structural and electronic properties of BiFeO_3 ($X = \text{Mn, Fe, Cr}$),” *Journal of Modern Physics*, vol. 02, no. 07, pp. 642–650, 2011.

- [31] K. Koumpouras and I. Galanakis, “Ab-initio study of competing magnetic configurations in cubic BiFeO₃ alloys,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, pp. 2328–2333, sep 2011.
- [32] C. He, Z.-J. Ma, B.-Z. Sun, R.-J. Sa, and K. Wu, “The electronic, optical and ferroelectric properties of BiFeO₃ during polarization reversal: A first principle study,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 623, pp. 393 – 400, 2015.
- [33] P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, and O. Eriksson, “Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO₃,” *Physical Review B*, vol. 74, dec 2006.
- [34] R. Przeniosło, I. Sosnowska, and P. Fischer, “Magnetic moment ordering of Nd³⁺ ions in NdFeO₃,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 140-144, pp. 2153–2154, feb 1995.
- [35] A. Gaur, P. Singh, N. Choudhary, D. Kumar, M. Shariq, K. Singh, N. Kaur, and D. Kaur, “Structural, optical and magnetic properties of Nd-doped BiFeO₃ thin films prepared by pulsed laser deposition,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, no. 10, pp. 1877 – 1882, 2011.
- [36] “Openmx.” http://www.jaist.ac.jp/~t-ozaki/vps_pao2013/. Acessado em 06/01/2017.
- [37] K. Capelle, “A bird’s-eye view of density-functional theory,” *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, pp. 1318 – 1343, 12 2006.
- [38] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [39] H. A. Duarte, “Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas,” *Química Nova*, vol. 24, pp. 501–508, aug 2001.
- [40] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, pp. 1494–1497, Nov 1979.

- [41] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 1993–2006, Jan 1991.
- [42] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, “The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, p. 2745, 2002.
- [43] T. Ozaki, “Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures,” *Physical Review B*, vol. 67, apr 2003.
- [44] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133–A1138, nov 1965.
- [45] U. von Barth and L. Hedin, “A local exchange-correlation potential for the spin polarized case.,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 5, no. 13, p. 1629, 1972.
- [46] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, “Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 4274–4298, May 1976.
- [47] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 566–569, Aug 1980.
- [48] J. P. Perdew and W. Yue, “Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation,” *Phys. Rev. B*, vol. 33, pp. 8800–8802, Jun 1986.
- [49] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [50] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Phys. Rev. A*, vol. 38, pp. 3098–3100, Sep 1988.
- [51] K. Persson, “Materials data on NdFeO₃ (sg:62) by materials project,” 2014.
- [52] A. R. Denton and N. W. Ashcroft, “Vegard’s law,” *Physical Review A*, vol. 43, pp. 3161–3164, mar 1991.

- [53] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, pp. 751–767, Sep 1976.
- [54] V. F. Silva, *Estudo das propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas da adsorção de Au em siliceno com defeitos estruturais*. PhD thesis, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil, 2015.
- [55] B. Himmetoglu, A. Floris, S. de Gironcoli, and M. Cococcioni, “Hubbard-corrected DFT energy functionals: The LDA+U description of correlated systems,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 114, pp. 14–49, jul 2013.
- [56] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, and K. a. Persson, “The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation,” *APL Materials*, vol. 1, no. 1, p. 011002, 2013.
- [57] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, and A. Zunger, “Electronic properties of random alloys: Special quasirandom structures,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp. 9622–9649, Nov 1990.
- [58] A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard, “Special quasirandom structures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, pp. 353–356, Jul 1990.
- [59] P. Venezuela, G. M. Dalpian, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, “Ab initio determination of the atomistic structure of $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ alloy,” *Physical Review B*, vol. 64, oct 2001.
- [60] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, Jun 1976.
- [61] W. Setyawan and S. Curtarolo, “High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools,” *Computational Materials Science*, vol. 49, no. 2, pp. 299–312, 2010.
- [62] R. D. King-Smith and D. Vanderbilt, “Theory of polarization of crystalline solids,” *Physical Review B*, vol. 47, pp. 1651–1654, jan 1993.