



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Dissertação

Estudo Numérico de Defeitos Topológicos em Manganitas Hexagonais (YMnO_3)

Acadêmico: Luiz Felipe Locatelli Giroldo

Orientador: Prof. Dr. Breno Ferraz de Oliveira

Maringá, 26 de Março de 2026



State University of Maringá
Center of Exact Sciences
Department of Physics

Dissertation

Numerical Study of Topological Defects in Hexagonal Manganites (YMnO_3)

Student: Luiz Felipe Locatelli Girollo

Advisor: Prof. Dr. Breno Ferraz de Oliveira

Maringá, May 26, 2026



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Dissertação

Estudo Numérico de Defeitos Topológicos em Manganitas Hexagonais (YMnO_3)

Dissertação ao Departamento de Física da
Universidade Estadual de Maringá, sob ori-
entação do professor Dr. Breno Ferraz de
Oliveira, como parte dos requisitos para ob-
tenção do título de Mestre em Física.

Acadêmico: Luiz Felipe Locatelli Giroldo

Orientador: Prof. Dr. Breno Ferraz de Oliveira

Maringá, 26 de Março de 2026



State University of Maringá
Center of Exact Sciences
Department of Physics

Dissertation

Numerical Study of Topological Defects in Hexagonal Manganites (YMnO_3)

Dissertation presented to the Department of Physics of the State University of Maringá, under the supervision of Professor Dr. Breno Ferraz de Oliveira, as part of the requirements for obtaining the degree of Master of Science in Physics.

Student: Luiz Felipe Locatelli Giroldo

Advisor: Prof. Dr. Breno Ferraz de Oliveira

Maringá, May 26, 2026

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

G526e

Girollo, Luiz Felipe Locatelli

Estudo numérico de defeitos topológicos em manganitas hexagonais (YMnO₃) / Luiz Felipe Locatelli Girollo. -- Maringá, PR, 2026.
66 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Breno Ferraz de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2026.

1. Multiferroicos. 2. Defeitos topológicos. 3. Teoria da Landau. 4. Landau, Lev Davidovich, 1908-1968. I. Oliveira, Breno Ferraz de, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 23.ed. 530.429

Ademir Henrique dos Santos - CRB-9/1065

LUIZ FELIPE LOCATELLI GIROLDO

ESTUDO NUMÉRICO DE DEFEITOS TOPOLÓGICOS EM MANGANITAS HEXAGONAIS (YMNO_3)

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

Aprovado em: Maringá, 26 de março de 2026.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Breno Ferraz de Oliveira – DFI/UEM
Orientador – Presidente



Prof. Dr. Luiz Gustavo Davanse da Silveira – UFPR
Membro Externo



Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos – DFI/UEM
Membro Interno

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha profunda gratidão à minha família, cujo apoio incondicional foi fundamental durante toda minha caminhada na academia e para a realização deste trabalho, em especial aos meus pais, Maria Fátima Locatelli Giroldo e Arquiles Giroldo, pelo amor, sacrifício e incentivo constantes. Agradeço sinceramente ao meu orientador, Prof. Dr. Breno Ferraz de Oliveira, pela orientação, paciência, críticas construtivas e estímulo intelectual e profissional ao longo de todo este percurso.

Reconheço também o Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM) pelo ambiente acadêmico de excelência e pelas oportunidades que possibilitaram meu desenvolvimento científico, assim como a Fundação Araucária, pelo apoio financeiro essencial por meio do fomento ao projeto NAPI-EZC, crucial para a execução desta pesquisa. Aos colegas do grupo e do programa, agradeço pelo companheirismo, momentos compartilhados e pelas discussões enriquecedoras ou não. Por fim, um agradecimento todo especial à minha namorada, Beatriz de Castro Bittencourt, cujo amor, compreensão, apoio diário e parceria foram essenciais nos momentos mais desafiadores desta jornada.

Conteúdo

Agradecimentos	1
Resumo	3
Abstract	4
Introdução	5
1 Materiais Multiferroicos	8
1.1 Ferromagnetismo	8
1.2 Ferroelétricos	11
1.3 Multiferroicos	13
1.4 Manganitas Hexagonais e o Caso do YMnO_3	16
2 Teoria de Landau para Multiferroicos	20
2.1 Fenomenologia de Landau	20
2.2 Teoria de Landau Aplicada em Multiferroicos	22
2.3 Teoria de Landau no YMnO_3	24
3 Metodologia	30
3.1 Metodologia Numérica	30
3.2 Bibliotecas e Programas	36
4 Resultados	38
4.1 Visualização de Defeitos Topológicos no YMnO_3	38
4.2 Análise da Evolução Temporal de Vórtices e Antivórtices	43
4.3 Lei de Escala Temporal	45
4.4 Influência da Temperatura	46
4.5 Correlação Temporal	49
4.6 Contornos da Energia Livre	51
Conclusões	53
Referências Bibliográficas	62

Resumo

A crescente demanda por dispositivos mais eficientes e de menor consumo energético, aliada às preocupações ambientais relacionadas às mudanças climáticas, impulsiona a busca por novas classes de materiais multifuncionais que possam reduzir ou solucionar tais problemas. Neste contexto, os multiferroicos, como são conhecidos os materiais que exibem simultaneamente duas ou três ordens ferroicas, emergem como candidatos promissores para aplicações em spintrônica e dispositivos de memória de múltiplos estados. A descrição fenomenológica desses sistemas é realizada por meio da teoria de Landau, que expressa a energia livre em termos de parâmetros de ordem acoplados; no caso do YMnO_3 , a amplitude de trimerização Q , sua fase Φ e a polarização elétrica P , permitindo capturar a complexidade das interações entre as ordens ferroicas. A evolução temporal do sistema é obtida numericamente através das equações de Ginzburg-Landau dependentes do tempo (TDGL), resolvidas com o método de Runge-Kutta de segunda ordem em redes bi e tridimensionais, enquanto as funções de correlação são calculadas eficientemente via transformada rápida de Fourier implementada pela biblioteca FFTW aplicada na linguagem C. Os resultados revelam que o comprimento característico dos domínios cresce segundo uma lei de potência $\ell(t) \sim t^\beta$, cujo expoente β diminui sistematicamente à medida que a temperatura se aproxima da transição de fase, indicando uma dinâmica de relaxação mais lenta. Adicionalmente, a visualização tridimensional das isosuperfícies de polarização nula permite identificar a morfologia das paredes de domínio e a rede de defeitos topológicos, cuja aniquilação ao longo do tempo governa o processo de ordenamento. Os resultados obtidos aprofundam a compreensão da dinâmica de domínios em multiferroicos impróprios e abrem perspectivas para o controle de estruturas topológicas em dispositivos funcionais, além de fornecerem subsídios para futuras investigações envolvendo campos elétricos e magnéticos externos e diferentes regimes térmicos.

Palavras-Chave: Multiferroicos - Teoria de Landau - Defeitos topológicos

Abstract

The growing demand for more efficient devices with lower energy consumption, coupled with environmental concerns related to climate change, drives the search for new classes of multifunctional materials that could reduce or address such problems. In this context, multiferroics, materials known to exhibit two or three ferroic orders simultaneously, emerge as promising candidates for applications in spintronics and multi-state memory devices. The phenomenological description of these systems is carried out through Landau theory, which expresses the free energy in terms of coupled order parameters; in the case of YMnO_3 , these are the trimerization amplitude Q , its phase Φ , and the electric polarization P , allowing for the capture of the complex interactions between ferroic orders. The temporal evolution of the system is obtained numerically through the time-dependent Ginzburg-Landau equations (TDGL), solved with the second-order Runge-Kutta method on two- and three-dimensional lattices, while the correlation functions are efficiently calculated via the fast Fourier transform implemented by the FFTW library applied in the C language. The results reveal that the characteristic domain length grows according to a power law $\ell(t) \sim t^\beta$, whose exponent β systematically decreases as the temperature approaches the phase transition, indicating a slower relaxation dynamics. Additionally, the three-dimensional visualization of zero-polarization isosurfaces allows the identification of the morphology of domain walls and the network of topological defects, whose annihilation over time governs the ordering process. The obtained results deepen the understanding of domain dynamics in improper multiferroics and open perspectives for controlling topological structures in functional devices, as well as providing support for future investigations involving external electric and magnetic fields and different thermal regimes.

Keywords: Multiferroics, Landau Theory, Topological defects.

Introdução

As sociedades contemporâneas têm sua organização e rotinas influenciadas por sucessivas revoluções tecnológicas ao longo da história. Tais transformações permitiram superar barreiras de desenvolvimento e promoveram melhorias nos âmbitos econômico, social e tecnológico, ainda que seus efeitos não tenham sido distribuídos de maneira igualitária entre os diferentes povos. Em um quadro geral, esses avanços registrados se apoiaram na consolidação de bases teóricas, experimentais e metodológicas, além do contínuo aperfeiçoamento de processos produtivos e da capacidade de projetar e controlar materiais com maior precisão [1].

Entre todas as eras de inovação registradas na história, o processo de industrialização mostrou ser um dos mais decisivos, intensificando a urbanização e impulsionando o crescimento econômico de forma acelerada [2, 3]. Todavia, o progresso associado a esse período não trouxe apenas benefícios. O aumento da população global [4], a ampliação do consumo de energia e a intensificação das emissões de poluentes e gases de efeito estufa passaram a produzir impactos diretos sobre o meio ambiente [5].

Nesse contexto, demonstra-se a correlação entre ações antrópicas e alterações ambientais e climáticas observadas nas últimas décadas, tema que gradualmente se torna central em discussões e acordos internacionais [6]. De acordo com relatórios do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), o aumento da temperatura média global e a intensificação de eventos climáticos extremos, como tornados e secas prolongadas, estão associados ao aumento de emissões de gases de efeito estufa. Como consequência, coloca-se em risco a segurança alimentar, o acesso à água e a manutenção de ecossistemas [7].

Um dos principais responsáveis pelas emissões de gases do efeito estufa é o uso de fontes não renováveis de energia, como carvão mineral, petróleo e gás natural. Embora nas últimas décadas, em virtude de acordos governamentais, tenha-se observado um movimento de transição para fontes renováveis, a matriz energética global ainda apresenta forte dependência de combustíveis fósseis, com incrementos de demanda e exploração em diferentes regiões [8].

Outrossim, a demanda por eletricidade cresce de forma expressiva, impulsionada por setores como construção civil e indústria, e também por aplicações tecnológicas recentes, como a eletrificação de transportes e a expansão de centros de dados e sistemas de refrigeração associados. A fim de atender esse crescimento, torna-se necessária a expansão da capacidade de geração de eletricidade, cenário em que fontes renováveis ganham protagonismo. Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), as fontes renováveis e a energia nuclear representaram 80% do crescimento da geração elétrica no ano de 2024 [9].

Entretanto, a mudança para uma matriz energética mais limpa não elimina desafios materiais e produtivos. A transição energética amplia a demanda por recursos minerais estratégicos, essenciais para componentes de alto desempenho empregados em módulos fotovoltaicos, aerogeradores e baterias. Elementos como cobre, níquel, cobalto e lítio, entre outros, tornam-se centrais para esse processo, ao mesmo tempo em que se elevam riscos associados a disponibilidade, volatilidade de preços e concentração de cadeias produtivas [10, 11]. Soma-se a isso o fato de que a mineração e o refino desses insumos podem produzir impactos ambientais e sociais significativos em regiões próximas às áreas de mineração, o que reforça a necessidade de soluções tecnológicas que conciliem desempenho, segurança de suprimento e sustentabilidade [12].

Diante desse cenário, evidencia-se a necessidade de modificar cadeias produtivas e fontes de energia, tanto para mitigar efeitos das mudanças climáticas quanto para garantir eficiência e confiabilidade em dispositivos e sistemas associados direta ou indiretamente à transição energética. Uma das formas de promover essas alterações consiste no desenvolvimento de inovações tecnológicas capazes de aumentar a eficiência energética e ampliar a funcionalidade de equipamentos, sem ampliar de forma desproporcional a pressão sobre cadeias de extração e processamento [13, 14].

Nessa perspectiva, a pesquisa em ciência dos materiais assume papel estratégico, uma vez que a descoberta e a engenharia de novos compostos produziu historicamente saltos tecnológicos marcantes, como transistores, superímãs e avanços na aviação civil. Tais características abrem espaço para dispositivos mais compactos, eficientes e com ampla aplicabilidade [15].

Entre todos os focos da ciência de materiais, a pesquisa por compostos multiferroicos tem ganhado enorme relevância em virtude de suas propriedades e potenciais aplicações tecnológicas. Materiais multiferroicos apresentam duas ou mais ordens ferroicas em um mesmo sistema, como a ferroeletricidade e o ferromagnetismo. Isto possibilita o controle cruzado de propriedades por campos externos. Por exemplo, pode-se alterar a polarização elétrica de um material aplicando sobre ele um campo magnético externo [16].

As primeiras investigações sistemáticas sobre esses materiais se intensificaram na segunda metade do século XX, mas limitações experimentais e teóricas trouxeram dificuldades para o avanço das pesquisas. Contudo, no início do século XXI, com a consolidação de métodos de síntese, caracterização e modelagem mais avançados, observou-se uma retomada expressiva do interesse na área. A retomada de interesse científico é pautada não somente no avanço do conhecimento fundamental sobre interações entre spin, carga, rede cristalina e graus de liberdade estruturais, mas também pelo potencial tecnológico dos multiferroicos [17].

No que tange às aplicações de materiais multiferroicos, em virtude do caráter multifuncional desses materiais, são previstas aplicações em armazenamento de dados, sensores e atuadores, além de arquiteturas magnetoelétricas em que respostas elétricas e magnéticas podem ser ajustadas de forma controlada [18]. Em particular, o controle de domínios ferroicos, a engenharia de interfaces e o ajuste de simetrias e distorções estruturais são apontados como mecanismos centrais para otimizar respostas multiferroicas e ampliar condições de operação, o que inclui discussões recentes sobre diferentes classes de multiferroicidade e materiais candidatos [19–22].

Não obstante, alguns desafios técnicos e teóricos permanecem em aberto. Pode-se citar a obtenção simultânea de ordens ferroicas robustas e a temperatura ambiente, o entendimento do papel de simetria e frustração magnética, e a identificação de combinações estruturais que favoreçam acoplamento magnetoelétrico mensurável em condições de interesse tecnológico. Todas essas questões, se respondidas, podem contribuir para que os multiferroicos participem ativamente no processo de transição energética e melhorias tecnológicas que visam maior eficiência energética e térmica [23–26].

Diante dessas lacunas teóricas, os métodos computacionais têm contribuído de forma decisiva para acelerar a pesquisa e o desenvolvimento dessa classe de materiais. Por exemplo, abordagens baseadas em primeiros princípios ou teoria do funcional da densidade (DFT) permitem investigar estabilidade estrutural, estrutura eletrônica, propriedades magnéticas e respostas ferroicas. Além disso, favorecem a compreensão dos mecanismos microscópicos associados ao acoplamento magnetoelétrico de compostos ferroicos. Em comparação, o uso de bancos de dados abertos e fluxos de trabalho de alto rendimento tem ampliado a capacidade de triagem e descoberta de compostos com propriedades específicas, reduzindo custos experimentais e orientando a síntese de candidatos promissores [27, 28].

Mais recentemente, alguns centros de pesquisa em materiais têm adotado estratégias de aprendizado de máquina e modelagem de sistemas aplicada à ciência dos materiais. Esse movimento se justifica pelo potencial dessas abordagens em acelerar a exploração científica por

novos materiais. Além disso, ao integrar de forma mais eficiente as etapas de predição, seleção e validação, esses métodos contribuem para tornar o ciclo de descoberta e otimização de materiais mais rápido e direcionado, especialmente em problemas que envolvem múltiplos critérios de desempenho e propriedades desejadas [29, 30].

No contexto brasileiro, além dos desafios científicos inerentes à área de pesquisa, somam-se as limitações estruturais e de financiamento que tornam particularmente relevante a adoção de estratégias computacionais para orientar escolhas, reduzir tentativas e focalizar esforços experimentais e tecnológicos em sistemas com maior probabilidade de sucesso [31]. Portanto, o desenvolvimento e a aplicação de metodologias computacionais em estudos de materiais multiferróicos apresentam potencialidade na contribuição das demandas atuais por eficiência, funcionalidade e sustentabilidade, ao mesmo tempo em que aprofundam a compreensão teórica de interações entre graus de liberdade estruturais, eletrônicos e magnéticos.

Nesse cenário, o presente trabalho dedica-se à investigação da dinâmica de defeitos topológicos em materiais multiferróicos, tomando a manganita hexagonal YMnO_3 como sistema modelo. A escolha desse material justifica-se por suas propriedades ferroelétricas impróprias e pela presença de estruturas de vórtices e antivórtices, cuja evolução temporal ainda não foi completamente elucidada na literatura. A investigação pretendida ocorre por meio da Teoria Fenomenológica de Landau e das equações de Ginzburg-Landau dependentes do tempo, buscando compreender como os parâmetros de ordem evoluem ao longo do tempo, bem como caracterizar o crescimento de domínios, a aniquilação de defeitos e os efeitos da temperatura e de campos elétricos externos sobre essas estruturas [32].

A relevância deste estudo encontra-se na possibilidade de conectar a descrição fenomenológica de transições de fase a fenômenos observáveis em escala macroscópica, contribuindo para o avanço do conhecimento fundamental sobre materiais multiferróicos e para o desenvolvimento de dispositivos baseados no controle de domínios e paredes de domínio. Ademais, a abordagem computacional adotada permite explorar regimes de parâmetros e condições termodinâmicas antes da prática experimental, o que permite orientar as sínteses e caracterizações, poupando tempo e recursos laboratoriais. Os resultados obtidos por meio das metodologias numéricas aplicadas, ao serem confrontados com a literatura vigente, reforçam a validade do modelo utilizado e ampliam a compreensão sobre a dinâmica de defeitos em sistemas com ferroeletricidade imprópria [33].

Este trabalho encontra-se estruturado em capítulos e seções com o intuito de conduzir o leitor a um entendimento amplo e progressivo do tema, de modo que os fundamentos, escolhas metodológicas e resultados sejam apresentados com a clareza necessária para a compreensão e a replicação do estudo, caso necessário. Primeiramente, os [Materiais Multiferróicos](#) são discutidos de forma mais aprofundada, iniciando-se por uma retomada objetiva das definições de ferromagnetismo e ferroeletricidade, seguida de aspectos históricos, características principais e aplicações atuais e potenciais desses materiais. Em sequência, analisa-se a [Teoria de Landau para Multiferróicos](#), com o propósito de estabelecer as bases teóricas que sustentam as modelagens e interpretações adotadas ao longo do trabalho. No momento seguinte, apresenta-se a [Metodologia Numérica](#) utilizada nesta dissertação, destacando-se os métodos matemáticos empregados, bem como os *softwares* e bibliotecas que viabilizaram a implementação dos programas desenvolvidos. Subsequentemente, são expostos os [Resultados](#) obtidos a partir da aplicação da Fenomenologia de Landau no estudo de materiais multiferróicos, incluindo os gráficos construídos com base nos dados e nas resoluções numéricas desenvolvidas, acompanhados das respectivas discussões e da fundamentação com a literatura vigente. Por fim, apresentam-se as [Conclusões](#) referentes ao trabalho realizado, ressaltando-se os resultados mais relevantes, suas implicações e as perspectivas para desenvolvimentos e investigações futuras.

Capítulo 1

Materiais Multiferroicos

Os sólidos podem ser divididos em grupos de materiais de acordo com suas diferentes propriedades e composições. Dentre esses grupos, encontram-se os materiais ferroicos, que têm como característica apresentar uma grandeza intrínseca ao material, que pode assumir um valor não nulo mesmo na ausência de um campo externo conjugado. Os compostos ferroicos mais conhecidos são os ferromagnéticos, associados à magnetização espontânea, e os ferroelétricos, apresentando polarização elétrica espontânea, orientáveis por um campo magnético e elétrico, respectivamente. Em termos estruturais, esses ordenamentos espontâneos estão diretamente ligados a quebras de simetria e diferentes estados de equilíbrio.

O termo multiferroico foi cunhado por Hans Schmid em um artigo de revisão publicado em 1994. Segundo o autor, para que um material seja classificado como multiferroico, ele deve apresentar duas ou mais propriedades ferroicas em um mesmo estado do sistema [34]. Esse grupo de materiais tem sua pesquisa justificada não apenas pela coexistência de ordenamentos ferroicos, mas também pelo fenômeno de acoplamento entre essas ordens, ainda que nem sempre presente, permitindo respostas cruzadas e mecanismos de controle magnetoelétricos desencadeados por deformações estruturais no material. Outrossim, a literatura moderna enfatiza que tais propriedades podem surgir não apenas do volume do material, mas também de domínios, paredes e defeitos topológicos, reforçando a relevância de uma descrição que inclua estrutura e textura de domínios [35, 36].

Diante de todos os aspectos expostos, este capítulo reúne os aspectos essenciais para a compreensão das propriedades, importância e aplicações dos materiais multiferroicos e, em particular, das manganitas hexagonais RMnO_3 , nas quais R representa um metal terra rara de pequeno raio atômico, representadas nesta dissertação pelo YMnO_3 . Inicialmente, faz-se necessária uma revisão de ordenamentos magnéticos e ferroelétricos. Em sequência, são apresentadas definições, classificação e aplicações de multiferroicos. Por fim, volta-se para uma discussão dirigida ao YMnO_3 , destacando domínios, paredes e defeitos topológicos.

1.1 Ferromagnetismo

Sólidos magnéticos podem apresentar dipolos magnéticos intrínsecos ou induzidos pela aplicação de um campo magnético externo. A presença destes dipolos modifica o campo interno e produz um campo de indução magnética $\mathbf{B}$ associado à resposta coletiva do material, descrita pela magnetização $\mathbf{M}$, na presença do campo externo $\mathbf{H}$. Em muitos materiais e em regimes de resposta linear, observa-se experimentalmente que a magnetização é proporcional ao campo aplicado, obedecendo à relação $\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}$, em que χ representa a susceptibilidade magnética do material [37].

O modo no qual diferentes sólidos reagem sob a influência de um campo magnético é utilizado para distingui-los em classes de materiais magnéticos. Materiais que apresentam susceptibili-

dade magnética negativa são chamados de diamagnéticos, e a magnetização induzida orienta-se na direção oposta ao campo externo. Por outro lado, sólidos magnéticos que apresentam susceptibilidade magnética positiva têm sua magnetização induzida na mesma direção do campo externo. Para ambos os casos, as magnetizações induzidas desaparecem na ausência do campo magnético. Além dessas respostas, existem ordenamentos coletivos que não podem ser descritos apenas por uma susceptibilidade constante e apresentam magnetização espontânea mesmo na ausência de um campo magnético externo, como o ferromagnetismo, o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo [38].

O comportamento dos materiais ferromagnéticos apresenta algumas propriedades importantes. A primeira delas diz respeito à dependência da magnetização espontânea com a temperatura, sendo máxima no zero absoluto e nula na temperatura de Curie, na qual o material perde toda sua magnetização espontânea, tornando-se paramagnético [39]. Qualitativamente, a Figura 1.1 apresenta a dependência da magnetização espontânea M em relação com a temperatura T .

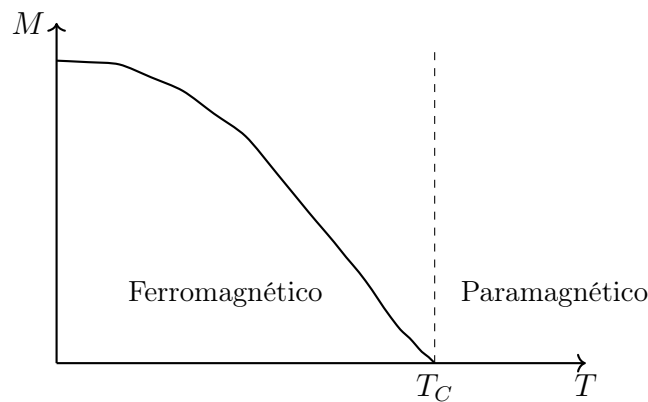


Figura 1.1: Curva qualitativa para a dependência térmica da magnetização espontânea em um ferromagneto, evidenciando a nulidade da magnetização M atingida a temperatura de Curie T_C . Figura esquemática de autoria própria.

A segunda propriedade diz respeito à organização da magnetização em pequenas regiões, denominadas domínios magnéticos. Embora exista magnetização espontânea local em cada um dos domínios, como mostra a Figura 1.2, a orientação aleatória desses domínios pode tornar a magnetização média macroscópica praticamente nula na ausência de um campo aplicado. Quando um campo externo é aplicado, os domínios passam a assumir orientações preferenciais e ocorre o rearranjo das paredes de domínio, favorecendo o surgimento de magnetização macroscópica [39].

Entretanto, esse rearranjo não é completamente reversível, isto é, ao remover o campo, as magnetizações e as paredes de domínio não retornam totalmente às posições anteriores à orientação de um campo magnético externo, uma vez que seu movimento é condicionado por imperfeições cristalinas, como impurezas e tensões internas. Como consequência, o material pode permanecer parcialmente magnetizado mesmo na ausência de um campo externo, caracterizando a magnetização remanente. De maneira análoga, também é necessário aplicar um campo magnético em sentido oposto para anular completamente a magnetização do sistema, definindo o chamado campo coercivo B_c . Esse comportamento dá origem ao ciclo de histerese magnética apresentado esquematicamente na Figura 1.3 [38].

Partindo do estado desmagnetizado, um campo H crescente leva a amostra à saturação positiva. Se H volta a zero, a magnetização não acompanha o caminho de volta. Fica retida uma magnetização remanente B_r . Para zerar a magnetização, é preciso aplicar um campo em sentido contrário, cujo valor absoluto é o campo coercivo H_c . Aumentando ainda mais

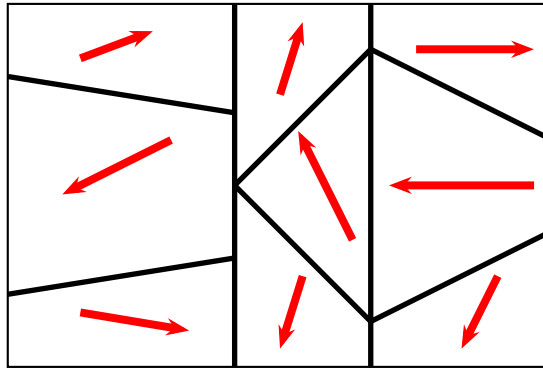


Figura 1.2: Esquema de domínios magnéticos em um cristal. As setas indicam as direções de magnetização dos domínios e as linhas espessas representam as paredes de domínio. Figura de autoria própria.

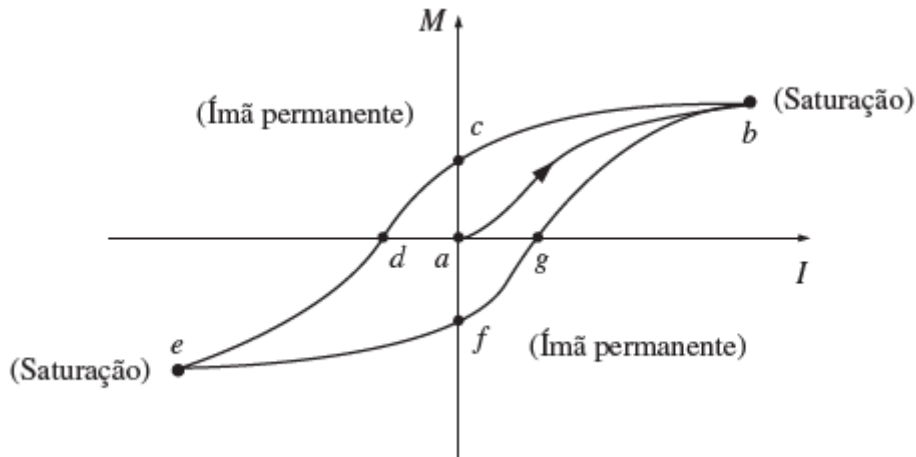


Figura 1.3: Ciclo de histerese magnética B versus H . Os pontos destacados indicam a saturação, a remanência e a coercividade. Imagem retirada de D. Griffiths, *Eletrodinâmica*, Pearson Addison Wesley [40].

esse campo oposto, atinge-se a saturação negativa. Reduzindo o campo a zero novamente, obtém-se uma remanência negativa $-B_r$. Por fim, aplicando um campo positivo crescente, a magnetização volta a passar por zero no ponto H_c positivo e retorna à saturação positiva. O caminho completo descreve o ciclo de histerese.

Os domínios magnéticos surgem porque a energia total de um cristal de grandes dimensões não é minimizada quando o cristal se encontra uniformemente magnetizado. Além disso, o tamanho e a forma dos domínios também são determinados pelo processo de minimização da energia total, a qual pode ser dividida em três contribuições: a energia magnetostática, que seria elevada caso o cristal inteiro se comportasse como um único domínio; a energia associada às paredes de domínio, as quais se manifestam como regiões de campos intensos e não uniformes; e a energia relacionada às diferenças da magnetização ao longo de diferentes direções em relação ao eixo cristalográfico. Dessa maneira, visando equilibrar as contribuições dessas energias, os domínios magnéticos surgem para reduzir a energia total do sistema [38].

O comportamento ferromagnético não pode ser explicado pela física clássica, uma vez que tal tratamento torna o fenômeno energeticamente improvável. Dessa maneira, a teoria quântica produz uma justificativa satisfatória, atrelando a magnetização observada nestes sólidos diretamente ao alinhamento paralelo dos spins dos elétrons que compõem a camada $3d$ de elementos como cobalto, níquel e ferro. Este alinhamento dos spins traz a configuração de menor energia para o sistema, pois minimiza as forças de repulsão coulombiana entre dois elétrons de um mesmo átomo. Esse comportamento é mantido considerando uma rede cristalina de

átomos ferromagnéticos, visto que a grande proximidade entre átomos adjacentes faz com que os elétrons sejam indistinguíveis. Logo, a interação de troca entre os átomos que constituem o sólido também apresentará um estado de menor energia quando os spins de pares adjacentes forem paralelos (ferromagnéticos) ou antiparalelos (antiferromagnéticos) [41].

O antiferromagnetismo, como o nome sugere, contrasta com o ferromagnetismo, de modo que compostos antiferromagnéticos não apresentam magnetização espontânea. Essa propriedade surge em virtude da interação de troca entre átomos vizinhos, que leva os spins a assumirem orientações antiparalelas em relação aos spins adjacentes. Como exposto anteriormente, essa condição promove a minimização da energia total do sistema. Contudo, o alinhamento antiparalelo faz com que as contribuições de magnetização se cancelem, resultando em magnetização macroscópica praticamente nula [37].

Por fim, existem os materiais ferrimagnéticos, os quais apresentam em sua composição diferentes íons magnéticos. Nestes materiais, a interação de troca promove a orientação desses íons de forma semelhante ao caso antiferromagnético, isto é, com momentos de dipolo antiparalelos. Entretanto, por se tratarem de íons distintos, a magnetização resultante não se cancela integralmente. Assim, essa estruturação gera um material com propriedades intermediárias entre os compostos ferromagnéticos e antiferromagnéticos [38].

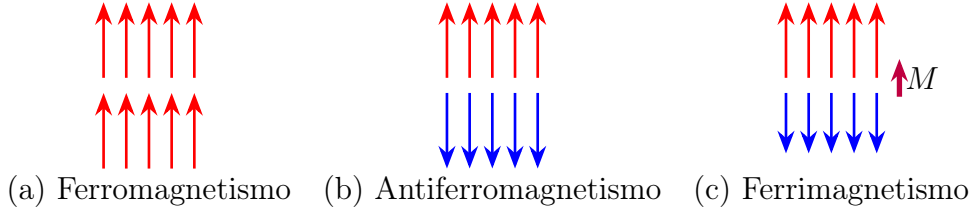


Figura 1.4: Disposição espacial dos spins para materiais (a) ferromagnéticos, (b) antiferromagnéticos e (c) ferrimagnéticos. Imagem adaptada da dissertação de José Devienne [42].

No que tange aos multiferroicos, a discussão magnética raramente se reduz ao caso ferromagnético clássico. Por exemplo, no caso do YMnO_3 , o ordenamento magnético relevante é tipicamente antiferromagnético em baixas temperaturas, enquanto a ordem ferroelétrica se estabelece em temperaturas bem mais elevadas. Essa separação de escalas e mecanismos é coerente com o comportamento típico de multiferroicos de fase única do tipo I [36, 43].

1.2 Ferroelétricos

Os primeiros estudos acerca das propriedades elétricas de compostos sólidos foram conduzidos nos séculos XVIII e XIX. Esses estudos consistiram na análise da dependência do momento de dipolo elétrico com a temperatura, a deformação mecânica do material e o campo elétrico externo, em materiais conhecidos como piroelétricos, piezoelétricos e ferroelétricos. Os dois primeiros grupos, embora revelem acoplamentos importantes entre estrutura cristalina e resposta elétrica, não implicam necessariamente a existência de uma polarização espontânea reorientável por campo elétrico, como ocorre em um ferroelétrico [44].

Define-se a ferroeletricidade como a propriedade de materiais que possuem, pelo menos, duas orientações de equilíbrio do vetor de polarização espontânea na ausência de um campo elétrico externo, e cuja polarização pode mudar entre essas orientações sob ação de um campo elétrico aplicado [45, 46]. Por si só, essa definição indica que a ferroeletricidade não é apenas apresentar polarização, mas sim possuir um estado polar estável e, ao mesmo tempo, a possibilidade física de reversão desse estado por campo externo.

Uma forma útil de organizar e distinguir materiais piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos é considerar o papel da simetria da rede cristalina e da estabilidade polar. Um material é

classificado como piezoelétrico quando, sob tensão mecânica, induz polarização (ou carga elétrica observável) e vice-versa. Materiais piroelétricos apresentam um eixo polar de simetria, o qual permite uma polarização espontânea cuja magnitude pode variar com a temperatura.

Por outro lado, um composto ferroelétrico, além de apresentar uma fase polar, deve possuir estados de polarização energeticamente equivalentes e comutáveis, estabelecidos ao relacionar essa fase a uma fase de maior simetria (fase paraelétrica), de modo que diferentes orientações de P correspondam a estados igualmente permitidos. Dessa maneira, o fenômeno ferroelétrico está diretamente ligado a uma transição estrutural que reduz a simetria e permite o surgimento da polarização elétrica $\mathbf{P}$. A depender do material, essa polarização pode se organizar em múltiplos estados de domínio, cada um associado a uma orientação possível [47, 48].

Analogamente ao caso magnético, do ponto de vista termodinâmico, a maior parte dos materiais ferroelétricos passa por uma transição de fase estrutural que determina o comportamento ferroelétrico. Abaixo da temperatura de transição, T_c , o material apresenta polarização espontânea não nula e, acima dela, entra em uma fase paraelétrica, na qual a polarização média espontânea se anula e a resposta elétrica passa a ser descrita por uma permissividade que decresce com a temperatura. Outrossim, é comum, para alguns ferroelétricos, a presença de sucessivas transições de fase ferroelétricas, porém somente a primeira determina o ponto de Curie. Por fim, é frequente a ocorrência de anomalias nas propriedades dielétricas, térmicas e elásticas de um material que passa pela transição de fase.

Uma vez estabelecidas as semelhanças entre os casos elétricos e magnéticos de polarização, é possível expandir tais analogias para a antiferroeletricidade. Antiferroelétricos são materiais nos quais a polarização macroscópica tende a ser nula em campo baixo, em virtude de um ordenamento antipolar, no qual dipolos locais se organizam em sentidos opostos e se compensam. Todavia, em muitos casos, um campo elétrico suficientemente intenso pode favorecer um estado polar induzido, promovendo uma transição para uma fase ferroelétrica forçada. Em termos físicos, essa situação pode ser entendida como um caso de ferroeletricidade inibida, isto é, ao resfriar, o material estaria próximo de sofrer uma transição ferroelétrica, mas uma transição estrutural não ferroelétrica ocorre primeiro e estabiliza a fase antipolar, impedindo que a transição ferroelétrica espontânea se estabeleça em campo nulo [47, 49, 50].

Ao analisar um composto ferroelétrico, observa-se que a polarização espontânea, em geral, não permanece uniformemente orientada em todo o material. Em vez disso, o cristal se organiza em domínios ferroelétricos, regiões nas quais a polarização mantém um alinhamento bem definido em mesma direção e sentido. As interfaces que separam domínios com orientações distintas são denominadas paredes de domínio. Quando a polarização muda para a direção oposta, a separação ocorre por paredes 180° . Ademais, domínios com polarizações perpendiculares são separados por paredes 90° [45].

A formação de domínios ferroelétricos ocorre porque eles reduzem a energia do sistema, em particular a energia eletrostática associada aos campos elétricos externos e a energia elástica imposta ao material durante a transição de fase. Além disso, a presença de defeitos no cristal, padrões metaestáveis oriundos de processos dinâmicos anteriores e a aplicação orientada de forças mecânicas ou elétricas também podem influenciar sua formação [51].

Em geral, sob a ação de um campo elétrico externo, a reversão da polarização em um ferroelétrico não ocorre como uma rotação uniforme e simultânea de todos os dipolos. Em vez disso, o mecanismo típico envolve a nucleação de domínios energeticamente favoráveis ao campo e ao movimento de paredes de domínio, o que aumenta o volume das regiões alinhadas. Esse processo fundamenta a comutação ferroelétrica e está associado a uma resposta não linear característica: ao variar o campo, a polarização pode descrever um ciclo de histerese. O deslocamento das paredes de domínio não é perfeitamente reversível. Imperfeições cristalinas, defeitos pontuais, tensões internas e interfaces podem atuar como centros de fixação, dificultando o deslocamento e alterando a evolução temporal da reversão da polarização [45].

Essa sensibilidade ajuda a explicar por que domínios e paredes de domínio não são apenas um detalhe microscópico e, em muitos ferroelétricos, eles influenciam de forma mensurável as propriedades dielétricas e piezoelétricas observadas em escala macroscópica, impactando diretamente as aplicações desses componentes. A possibilidade de controlar e reter estados de polarização torna ferroelétricos relevantes para dispositivos de memória não volátil, além de aplicações associadas ao forte acoplamento eletromecânico em materiais ferroelétricos piezoelétricos, como transdutores, atuadores e sensores. Adicionalmente, o controle de domínios pode ser explorado para ajustar propriedades funcionais específicas, de forma que a engenharia de domínio aparece como ferramenta prática e não apenas conceitual [47, 51].

Por fim, no contexto dos materiais multiferroicos, é importante salientar que a ferroeletricidade pode ter origens distintas. Em alguns compostos, a polarização é uma propriedade primária. Em outros, pode surgir como consequência de um ordenamento estrutural diferente, caracterizando a chamada ferroeletricidade imprópria, que será discutida a seguir. Essa distinção será especialmente relevante quando o foco recair sobre o YMnO_3 , no qual a polarização está intimamente ligada à mudança estrutural da rede cristalina durante a transição de fase.

1.3 Multiferroicos

Embora as ordens ferroelétrica e magnética possam coexistir em um mesmo material, o aspecto mais relevante para este trabalho reside na possibilidade de acoplamento entre elas. O efeito magnetoeletrico, previsto por Curie em 1894 e assim denominado por Debye em 1926, permite que a polarização elétrica seja modulada por um campo magnético e, reciprocamente, que a magnetização responda a estímulos elétricos [16, 52].

Conforme explicitado anteriormente, a coexistência de duas ou mais ordens ferroicas em um mesmo composto caracteriza os materiais multiferroicos, cujo interesse científico e tecnológico reside justamente nos acoplamentos cruzados entre essas ordens. Por exemplo, um composto multiferroico pode ter sua polarização elétrica alterada por um campo magnético e, de modo análogo, sua magnetização pode sofrer alterações pela aplicação de um campo elétrico ou de pressão mecânica [35]. A Figura 1.5 ilustra esquematicamente esse controle multifuncional.

Ainda assim, a literatura enfatiza que a magnitude e o tipo de acoplamento dependem do mecanismo físico e das simetrias cristalinas envolvidas, de modo que nem todo multiferroico apresenta uma resposta magnetoeletrica intensa. Essas características possibilitam diversas aplicações, uma vez que os acoplamentos entre as fases permitem a criação de dispositivos com mais graus de liberdade, flexibilizando e ampliando o escopo de aplicações e funcionamento [35, 43, 53].

A divisão de classes de materiais em grupos menores é comum na literatura científica, e os materiais multiferroicos não são exceção. De forma ampla, é usual separar os multiferroicos em dois grupos: os multiferroicos de fase única e os compostos multiferroicos. Os multiferroicos de fase única correspondem a compostos homogêneos em sua estrutura, nos quais duas ou mais ordens ferroicas coexistem no mesmo volume cristalino, tipicamente envolvendo ferroeletricidade e algum tipo de ordenamento magnético. Por sua vez, nos compostos, as propriedades ferroicas encontram-se em fases distintas, e o acoplamento magnetoeletrico é, em geral, extrínseco, mediado principalmente por interfaces e por deformações. No caso dos multiferroicos de fase única, uma subdivisão recorrente, introduzida por Khomskii em 2009, é a classificação em tipo-I e tipo-II [43].

São classificados como multiferroicos do tipo-I os materiais cujas fases ferroicas, embora coexistam no mesmo composto, possuem origens distintas e se manifestam de forma independente das demais ordens. Em muitos casos, a polarização tem origem predominantemente estrutural ou química, enquanto o magnetismo decorre do ordenamento de spins, o que tende a resultar em um acoplamento magnetoeletrico mais moderado quando comparado ao tipo-II. São exemplos

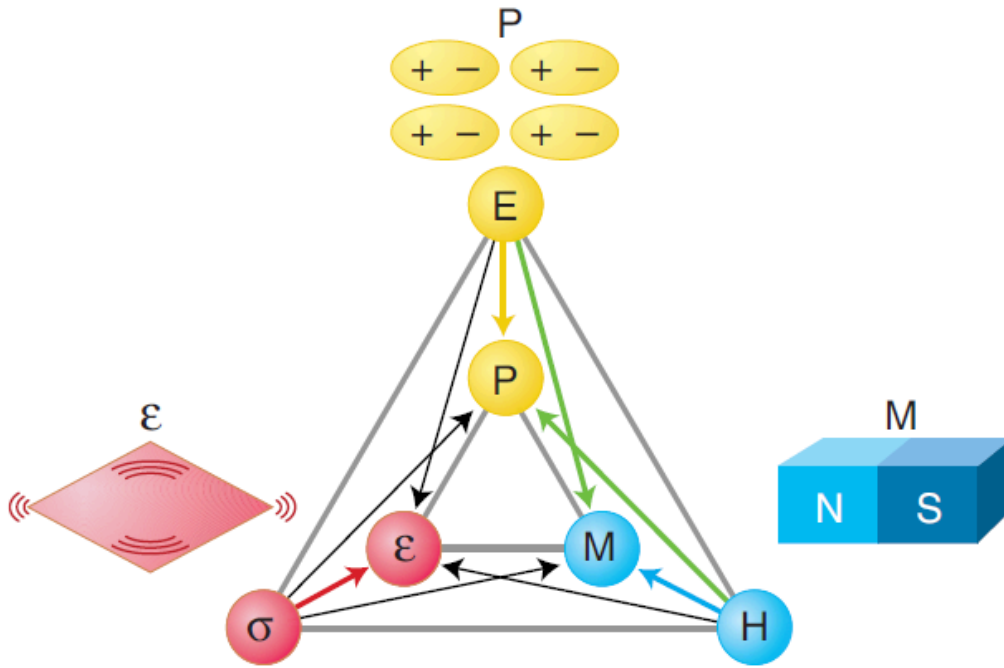


Figura 1.5: Diagrama do controle de fases de compostos multiferroicos. Em exposição encontram-se o campo elétrico E , o campo magnético M e o estresse estrutural σ . Associadas a eles, tem-se, respectivamente, a polarização P , a magnetização M e a tensão ϵ . Para multiferroicos, duas ou mais fases ferroicas coexistindo permitem interações adicionais. Imagem retirada e adaptada de Spaldin, N. et al., *Science*, 309 [53].

de multiferroicos tipo-I o BiFeO_3 e as manganitas hexagonais. O interesse por esses materiais se justifica tanto pela grande versatilidade de aplicações quanto por servir de base para estudos teóricos do grupo, o que permite a compreensão de fenômenos complexos.

Os multiferroicos do tipo-II, por sua vez, apresentam ordenamento ferroelétrico como consequência direta de um estado magneticamente ordenado, de modo que a polarização é induzida por mecanismos associados ao magnetismo. Além disso, os multiferroicos do tipo-II podem ser divididos em dois subgrupos: no primeiro, a ferroeletricidade decorre de um magnetismo espiral específico; no segundo, a ferroeletricidade pode surgir mesmo quando a estrutura magnética é colinear. Como resultado, esses materiais tendem a exibir acoplamento magnetoelétrico mais intenso, ainda que frequentemente apresentem polarização menor e temperaturas críticas mais baixas quando comparados a muitos multiferroicos do tipo-I. Entre os exemplos desse grupo, destacam-se TbMnO_3 , HoMnO_3 e $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ [43, 54].

Os compósitos multiferroicos, ao contrário dos multiferroicos de fase única, têm suas propriedades ferroicas separadas em regiões distintas do material, combinando, por exemplo, uma fase ferroelétrica com uma fase magnética. Nessa classe, o acoplamento é tipicamente mediado por deformações mecânicas e pelas condições de interface, o que torna o desempenho fortemente dependente da arquitetura do compósito e do controle microestrutural. Essa flexibilidade de projeto favorece aplicações, pois permite otimizar o acoplamento magnetoelétrico e buscar operação em condições próximas à temperatura ambiente, conforme o sistema considerado [55]. A Figura 1.6 apresenta um fluxograma para melhor visualização das classificações dos materiais multiferroicos.

A classificação dos multiferroicos não é um fim em si mesma, mas um ponto de partida para entender como esses materiais se traduzem em tecnologia. É justamente a diversidade de comportamentos observada nos tipos I e II e nos compósitos que abre caminho para aplicações práticas, em um contexto onde fontes renováveis ganham cada vez mais espaço. Dados governa-

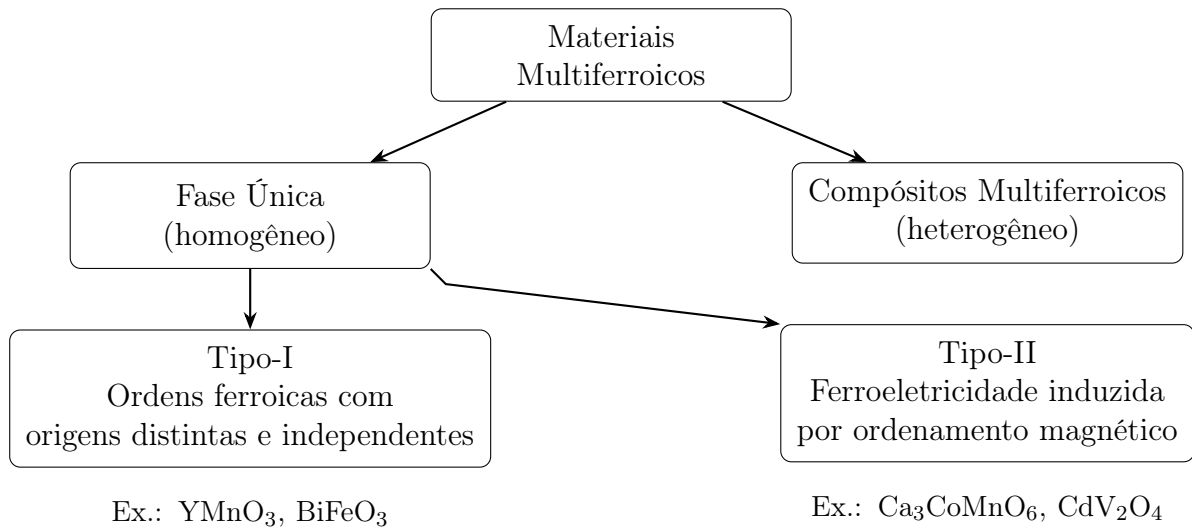


Figura 1.6: Fluxograma esquemático para a classificação de multiferroicos em fase única e compósitos, com a subdivisão tipo-I e tipo-II em fase única. Figura de autoria própria baseada em classificações presentes na literatura atual [36, 43].

mentais indicam que, de janeiro a setembro de 2024, as fontes eólica e solar foram responsáveis por aproximadamente 90% da expansão da oferta na matriz elétrica brasileira [56]. A melhoria da eficiência de dispositivos fotovoltaicos, portanto, segue como uma demanda relevante.

Nesse sentido, os multiferroicos podem oferecer avanços. Estudos demonstram que a dopagem de materiais multiferroicos, como o BiFeO_3 dopado com Co, reduz a largura de banda proibida, propriedade importante ao se analisar a eficiência de um equipamento fotovoltaico. Desse modo, permite-se maior absorção na região do visível e, conseqüentemente, aumento na conversão de energia solar [26].

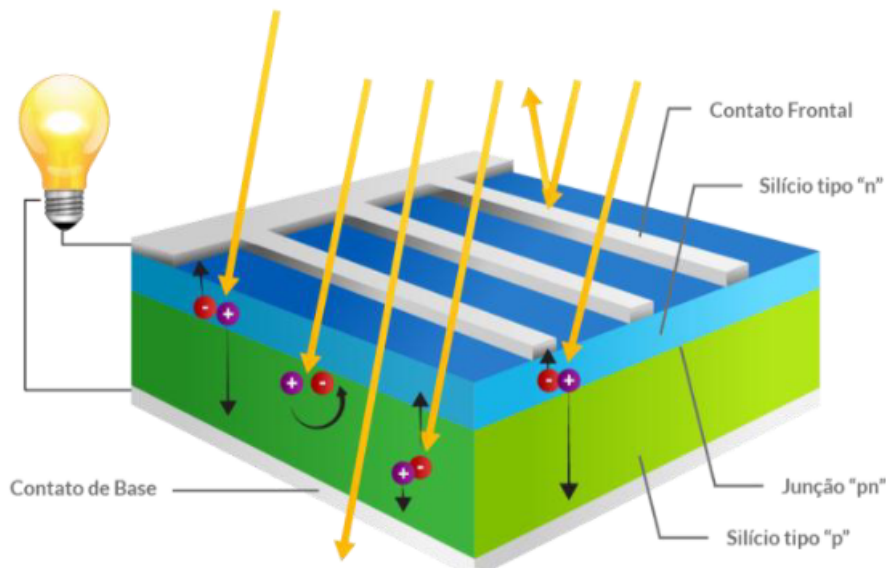


Figura 1.7: Esquematização do funcionamento de uma célula fotovoltaica. A presença de semicondutores dopados possibilita que a energia proveniente do Sol seja convertida em eletricidade. Figura retirada de Barbosa, E. R., Anais do Congresso Brasileiro de Energia Solar - CBENS, 2018 [57].

No mundo moderno, a presença de sensores de campos magnéticos em equipamentos é cada vez maior, sendo requisitos quando o intuito é o de aferir campos magnéticos e outras proprieda-

des indiretamente, como direção, velocidade, ângulo e outras. Estão presentes em equipamentos hospitalares, microscopia eletrônica, detectores de metais, sistemas de segurança, automóveis e outras aplicações. Desse modo, tanto a indústria quanto a ciência requerem sensores mais capazes e eficientes. Uma alternativa de inovação é o emprego de materiais multiferroicos na construção de sensores magnéticos, uma vez que se utilizam do efeito magnetoelétrico induzido magneticamente. Em outras palavras, pode-se aferir o campo magnético de uma região no espaço verificando a mudança da polarização ou deformação no material [58].

Devido às características dos compostos, os sensores magnéticos multiferroicos não são adequados para a detecção de campos oriundos de correntes contínuas. Todavia, estudos revelam grande potencial de aplicação na detecção de campos magnéticos de corrente alternada, operando na região de 10^{-13} T até 10^{-3} T; como forma de comparação, o campo magnético da Terra varia de 22×10^{-6} T a 67×10^{-6} T. Assim, quando comparados aos sensores atuais, as construções baseadas em compósitos multiferroicos são mais baratas e simples de serem construídas, além de funcionarem em temperatura ambiente, o que as torna uma alternativa interessante a curto e longo prazo [55].

No âmbito do armazenamento de dados, os discos rígidos magnéticos (HDDs) modernos enfrentam problemas na expansão de sua capacidade de armazenamento. Aumentar a densidade de informações requer leitores de gravação magnética com dimensões cada vez menores, o que acarreta uma maior complexidade na sua construção. Uma possível solução para este problema seria a adoção de um multiferroico de três camadas que, teoricamente, permite reduzir o consumo de energia, aumentar a performance térmica e elevar a densidade de armazenamento por área destes equipamentos.

Ainda neste contexto, a *Random Access Memory* (RAM) é um dispositivo de memória que possibilita acesso rápido aos dados armazenados, sendo fundamental para a execução de programas e sistemas operacionais. As tecnologias atuais baseiam-se em materiais ferroelétricos (FRAM) ou magnetorresistivos (MRAM). Os ferroelétricos têm sua aplicabilidade limitada devido à necessidade de destruição de dados na leitura e reinicialização total do sistema; já os magnetorresistivos têm um funcionamento energeticamente ineficiente, além de problemas térmicos [55].

Na tentativa de superar tais adversidades, surge a proposta de utilizar materiais multiferroicos (MFRAM), que não apenas reduzem ou eliminam essas restrições, mas também viabilizam um dispositivo com quatro possíveis estados de memória, dois elétricos e dois magnéticos. Essa abordagem, ainda em desenvolvimento, resulta em uma tecnologia com maior eficiência energética, maior densidade de informações e amplas possibilidades de aplicação [59].

Diante das diversas aplicações apresentadas, nota-se a importância destes materiais para a construção de um futuro mais verde e energeticamente mais eficiente. No entanto, existem ainda melhorias e expansões a serem feitas nas áreas teóricas e de manufatura envolvendo multiferroicos. Logo, é de interesse investigar propriedades e comportamentos de uma família de materiais multiferroicos conhecida como manganitas hexagonais, representada nesta dissertação pelo YMnO_3 .

1.4 Manganitas Hexagonais e o Caso do YMnO_3

Entre os multiferroicos do tipo-I, o YMnO_3 consolidou-se como um material modelo por reunir, no mesmo cristal, uma transição estrutural que estabelece a fase polar e, em temperaturas muito menores, um ordenamento magnético associado aos spins do Mn. Essa separação de escalas é valiosa pois permite discutir como a instabilidade estrutural organiza a polarização ferroelétrica e como a microestrutura resultante, formada por domínios, paredes e defeitos topológicos, passa a dominar várias respostas físicas observáveis. Por esse motivo, a literatura recorre com frequência ao YMnO_3 para investigar ferroeletricidade imprópria e texturas

topológicas ferroicas, temas que se conectam diretamente ao objetivo desta dissertação [32, 60].

Da perspectiva da cristalografia, o YMnO_3 pertence ao grupo de materiais conhecidos como manganitas hexagonais RMnO_3 , em que R representa uma terra rara de pequeno raio atômico, aqui o ítrio (Y). A Figura 1.8 expõe a estrutura cristalina do material alvo deste trabalho. Nela, é possível observar o arranjo de bipirâmides MnO_5 conectadas de modo a formar uma rede triangular no plano basal, enquanto as camadas contendo os íons R se alternam ao longo do eixo cristalográfico.

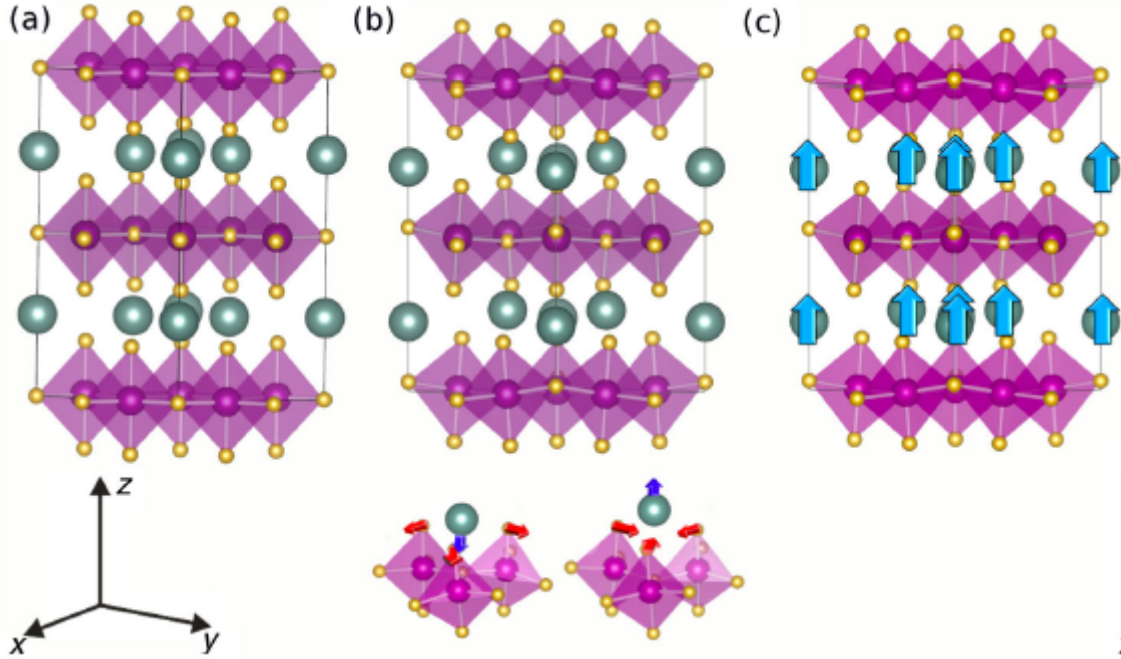


Figura 1.8: Disposição espacial da estrutura cristalina das manganitas hexagonais RMnO_3 ($R = \text{Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y}$ ou Sc). Os íons R estão representados em azul, os átomos de manganês em roxo e os oxigênios em amarelo. Em (a), a estrutura de alta simetria $P6_3/mmc$ antes da trimerização. Em (b), o efeito do modo de trimerização K_3 sobre os íons R e as bipirâmides MnO_5 , com destaque para os deslocamentos verticais dos íons R. Em (c), os deslocamentos adicionais dos íons R (setas azuis) que dão origem à polarização ferroelétrica. Imagem retirada de Griffin *et al.*, *Physical Review X* [61].

Essa geometria não é apenas um detalhe estrutural, pois já antecipa duas consequências importantes. Primeiro, se a interação magnética entre vizinhos tende a favorecer alinhamentos antiparalelos, uma rede triangular impede que todos os pares de vizinhos satisfaçam essa preferência ao mesmo tempo. Em outras palavras, ao escolher dois spins como antiparalelos, o terceiro, por estar ligado a ambos, não consegue ser antiparalelo aos dois simultaneamente. Esse conflito geométrico é o que se chama frustração magnética e, como resultado, o sistema pode apresentar muitas configurações próximas em energia, tornando o ordenamento em baixas temperaturas mais sensível a anisotropias, deformações e campos externos.

Uma segunda consequência surge da possibilidade de inclinações e deslocamentos dos oxigênios apicais, de modo que a própria organização das bipirâmides MnO_5 fornece um caminho estrutural eficiente para a redução da simetria do cristal. Quando essas distorções passam a ocorrer de modo coletivo, elas alteram as posições relativas de cargas positivas e negativas e tornam possível uma separação média de carga ao longo do eixo cristalográfico, isto é, uma polarização macroscópica, estabilizando a fase polar. Dessa maneira, a estrutura cristalina evidencia que a polarização surge como consequência de uma reorganização estrutural coletiva no YMnO_3 [62, 63].

A fim de organizar a discussão de forma objetiva, é útil esclarecer o que significa afirmar que a manganita de ítrio passa de uma fase de alta simetria para uma fase polar. A simetria de um cristal é descrita por grupos espaciais, que o classificam de acordo com sua estrutura e com as operações de simetria, como rotações, translações e suas combinações, como eixos helicoidais e planos de deslizamento, que deixam a rede cristalina invariante [64].

No YMnO_3 , a fase de alta temperatura é comumente descrita como paraelétrica e centrosimétrica, enquanto a fase de baixa temperatura é não centrosimétrica e polar. Em termos de notação dos grupos cristalográficos, essa mudança é frequentemente expressa como a passagem de uma estrutura do tipo $P6_3/mmc$ para uma estrutura do tipo $P6_3cm$, ainda que parte da literatura discuta a possibilidade de uma fase intermediária não polar em um intervalo de temperatura [65]. A ideia física por trás desses símbolos se traduz na seguinte proposição: ao perder elementos de simetria, o cristal deixa de proibir, por simetria, uma polarização macroscópica ao longo do eixo cristalográfico. Entretanto, a existência e a estabilidade efetiva dessa polarização dependem do mecanismo microscópico que estabiliza a distorção estrutural e dos acoplamentos entre os modos relevantes [63].

Essas ponderações são cruciais para compreender o YMnO_3 , uma vez que a polarização não aparece como consequência de uma instabilidade polar convencional. Nesse composto, a ferroeletricidade é classificada como imprópria, pois a distorção estrutural ocasiona a polarização elétrica espontânea, característica relevante para os capítulos a seguir. Microscopicamente, a transição é dirigida por uma distorção dominante que envolve uma reorganização das bipirâmides MnO_5 , associada à triplicação do volume da célula unitária. Uma maneira de descrever esse processo é dizer que um modo estrutural de fronteira de zona, rotulado como K_3 , condensa e fixa a nova simetria do cristal. A polarização ao longo do eixo cristalográfico emerge como um efeito secundário, induzido por termos de acoplamento permitidos por simetria entre a distorção primária e um modo polar, Γ_2^- , que não seria instável isoladamente [66].

Além de esclarecer a origem da polarização, a ferroeletricidade imprópria também ajuda a entender por que a formação de domínios é tão comum nesse material. A distorção estrutural pode se estabelecer em diferentes variantes de mesma energia, e a própria simetria do reticulado garante que essas variantes permaneçam degeneradas no volume do cristal. Uma forma prática de parametrizar isso, e que será explorada formalmente no próximo capítulo, é introduzir um parâmetro de ordem estrutural descrito por uma amplitude Q e uma fase Φ . Aqui, Q mede a intensidade da trimerização, enquanto Φ , conhecido como ângulo azimutal, identifica a direção da modificação estrutural.

Como a simetria do reticulado não permite que Φ varie livremente, ela impõe uma preferência por certos valores específicos, em vez de qualquer ângulo contínuo. Em outras palavras, há uma anisotropia que seleciona apenas algumas orientações equivalentes da trimerização como estados de menor energia, de modo que o conjunto de mínimos possíveis para Φ é discreto e finito. No caso do YMnO_3 , a combinação entre variantes estruturais e o sinal da polarização induzida leva, efetivamente, a seis estados ferroicos equivalentes como demonstrado pela Figura 1.9.

A consequência mais visual dessa degenerescência é que os domínios não se organizam apenas como regiões separadas por paredes simples. Em muitas situações, seis domínios distintos se encontram em um único ponto, formando vórtices e antivórtices. Esses defeitos são chamados topológicos porque não dependem apenas de detalhes locais, mas da forma como a fase Φ muda ao redor do núcleo do defeito. Ao contornar um vórtice, o sistema percorre uma sequência de variantes permitidas, e essa aferição não pode ser desfeita por deformações suaves sem que a estrutura local seja profundamente rearranjada. Em termos físicos, isso significa que a microestrutura do YMnO_3 guarda informação sobre a transição estrutural e sobre o modo como o cristal atravessou essa transição durante o crescimento ou o resfriamento. Essas configurações, como vórtices, antivórtices e paredes de domínio, são exemplos de defeitos ferroicos. Por essa

razão, o material se mostra especialmente apropriado para discutir formação e controle de defeitos ferroicos [67, 68].

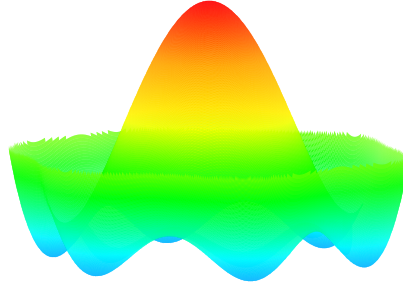


Figura 1.9: Representação esquemática do potencial tipo “chapéu mexicano” ilustrando os seis estados degenerados de trimerização do YMnO_3 . Cada mínimo corresponde a uma das seis fases possíveis, com a fase Φ determinando a orientação no plano.

Outra particularidade da manganita de ítrio hexagonal que merece atenção são as paredes de domínio, uma vez que, neste material, a ordem polar e a ordem estrutural não são independentes. Como a polarização é induzida pela distorção estrutural, a reversão de P tende a estar intimamente ligada à mudança da estrutura, o que faz com que paredes ferroelétricas e paredes de antiface apareçam fortemente correlacionadas. Isso altera a interpretação usual de uma parede como somente a fronteira entre duas polarizações distintas, pois a parede passa a ser uma região em que o parâmetro estrutural varia espacialmente e pode concentrar campos internos, tensões e efeitos eletrostáticos. Como consequência, diversas propriedades podem se tornar locais, isto é, a parede pode responder de modo diferente do volume do domínio, o que abre espaço para pensar em funcionalidade baseada não no domínio, mas na própria parede [32, 69].

Do ponto de vista de aplicação, o interesse no YMnO_3 está ligado a uma microestrutura controlável. Um primeiro exemplo é o uso de paredes de domínio como elementos funcionais, buscando explorar propriedades locais que podem ser ajustadas por variações na temperatura, campos elétricos ou tensões mecânicas. Um segundo interesse é o controle da topologia de domínios, uma vez que há evidências de que campos de deformação com gradientes adequados podem reorganizar a topologia do material e converter padrões dominados por vórtices e anti-vórtices em configurações mais regulares e controláveis. Esse tipo de controle é especialmente coerente com a ferroeletricidade imprópria, pois atua diretamente sobre o parâmetro estrutural que produz a polarização [67, 69, 70].

Por fim, essas características justificam a escolha do YMnO_3 como objeto de estudo para uma descrição fenomenológica. O mecanismo impróprio sugere uma energia livre em que a variável estrutural é o parâmetro de ordem primário, descrito por (Q, Φ) , enquanto a polarização P surge como resposta induzida por acoplamentos permitidos por simetria. Para tratar paredes e defeitos topológicos, é necessário incluir termos de gradiente, que penalizam variações espaciais, e termos anisotrópicos, que selecionam os estados discretos associados a Φ . No próximo capítulo, desenvolve-se a fenomenologia de Landau aplicada ao YMnO_3 , usando precisamente as variáveis Q , Φ e P para construir um funcional capaz de capturar, de maneira unificada, a física discutida nesta seção [32, 33].

Capítulo 2

Teoria de Landau para Multiferroicos

Este capítulo apresenta a fundamentação teórica que sustenta as resoluções numéricas empregadas neste trabalho. Nele, são introduzidos conceitos e propriedades elementares da Teoria de Landau para transições de fase. Para isso, faz-se necessária uma apresentação dessa teoria em um escopo mais geral. Em seguida, é desenvolvido o caminho teórico que permite estender essa formulação aos materiais multiferroicos. Por fim, o tratamento teórico é direcionado ao YMnO_3 , utilizado como sistema modelo para conectar a descrição fenomenológica às estruturas de domínio e aos defeitos topológicos discutidos no capítulo anterior.

2.1 Fenomenologia de Landau

Em 1933, o físico austríaco Paul Ehrenfest propôs uma forma de classificar as transições de fase a partir do comportamento da energia livre nas proximidades da temperatura crítica T_c , marcando a mudança de fase no material observado. Nessa definição, a ordem da transição corresponde à menor derivada de $\mathcal{F}$ que apresenta uma descontinuidade em T_c . Desse modo, caracteriza-se uma transição de primeira ordem quando a primeira derivada apresenta uma descontinuidade, o que se manifesta em grandezas termodinâmicas como o calor latente. Por sua vez, quando a descontinuidade aparece apenas em derivadas de ordem superior, a transição é frequentemente associada ao conjunto de transições ditas contínuas. Embora a definição de Ehrenfest não seja utilizada nos dias atuais, permanece como uma definição histórica e linguagem introdutória, especialmente para transições de primeira ordem [71, 72].

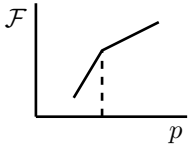
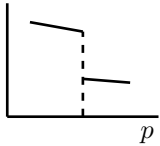
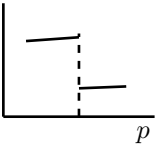
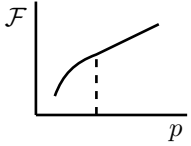
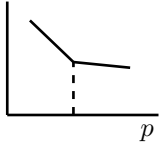
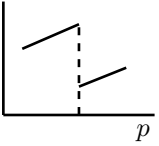
Ordem de transição	$\mathcal{F}$	Derivadas de $\mathcal{F}$	
		Primeira	Segunda
Primeira			
Segunda			

Figura 2.1: Ordens de transições de fase e suas respectivas derivadas da energia livre. Imagem qualitativa adaptada de Jaeger, G., *Archive for History of Exact Sciences*, 53 [72].

Em 1937, ao estudar transições contínuas, o físico soviético Lev Landau propôs uma abordagem fenomenológica baseada na expansão da energia livre em torno da transição. A ideia

central é descrever o sistema a partir de grandezas macroscópicas relevantes nas vizinhanças da transição de fase, sem recorrer diretamente a um modelo microscópico detalhado. Para este fim, introduz-se uma quantidade física capaz de distinguir as fases envolvidas, o parâmetro de ordem [73].

Em termos gerais, o parâmetro de ordem está associado à mudança de simetria que ocorre na transição de fase. Na fase de maior simetria, considera-se o parâmetro de ordem como nulo, enquanto na fase de menor simetria ele pode assumir valores finitos, diferentes de zero. Esse ponto é útil porque permite caracterizar as transições em que não há descontinuidades diretas na energia livre, mas há reorganização do estado de equilíbrio do sistema, refletida no comportamento do parâmetro de ordem [74]. Dessa maneira, nas vizinhanças da temperatura crítica, a energia livre pode ser escrita como uma série de potências do parâmetro de ordem e, quando necessário, de suas derivadas espaciais. A adoção de tal abordagem tem como consequência a análise feita em termos de um funcional macroscópico e qualitativo [75].

Dessa maneira, com base nos aspectos e definições apresentadas, pode-se representar a energia livre de um sistema $\mathcal{F}$ expandida em termos de φ , representando o parâmetro de ordem. A equação (2.1) representa essa formulação geral: nela $\mathcal{F}_0(T)$ corresponde à energia livre termodinâmica e os coeficientes α , A , B e C dependem das variáveis macroscópicas do sistema [76].

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0(T) + \alpha\varphi + \frac{A}{2}\varphi^2 + \frac{B}{3}\varphi^3 + \frac{C}{4}\varphi^4 + \dots \quad (2.1)$$

Os estados de equilíbrio do sistema são obtidos minimizando-se $\mathcal{F}$ em relação ao parâmetro de ordem. Para isso, calcula-se a derivada primeira e impõe-se a condição de estacionariedade, enquanto a derivada segunda é utilizada para verificar estabilidade local. Assim, tem-se

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \varphi} = \alpha + A\varphi + B\varphi^2 + C\varphi^3 + \dots \quad (2.2)$$

e

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \varphi^2} = A + 2B\varphi + 3C\varphi^2 + \dots, \quad (2.3)$$

com a condição de equilíbrio dada por $\partial \mathcal{F} / \partial \varphi = 0$ e a condição de estabilidade local dada por $\partial^2 \mathcal{F} / \partial \varphi^2 > 0$ [74].

De acordo com Landau e Lifshitz, ao descrever a fase de alta simetria (simétrica) como sendo aquela cujo parâmetro de ordem é nulo, faz com que essa configuração corresponda a um mínimo de $\mathcal{F}$ acima de T_c , o que impõe restrições aos coeficientes da expansão (2.1). Em particular, o termo linear deve ser nulo ($\alpha = 0$) e o termo quadrático deve mudar de sinal ao atravessar a transição, de modo que $A > 0$ na fase simétrica e $A < 0$ na fase assimétrica. Outrossim, a estabilidade para grandes valores de $|\varphi|$ exige que o coeficiente do termo dominante na expansão seja positivo, o que, no caso mais simples, implica $C > 0$ nas vizinhanças do ponto crítico [76].

Embora não abordado no desenvolvimento anterior, é comum explicitar a dependência das variáveis de controle nos coeficientes dos termos da equação para a energia livre, em especial a temperatura. Desse modo, muitos trabalhos expressam A como uma função da temperatura, ou seja, $A(T) = A_0(T - T_c)/T_c$. Em alguns casos, alterações na expressão da energia livre podem ser resultado da simetria do sistema, a qual impõe que estados $\pm\varphi$ sejam equivalentes, o que elimina termos ímpares na expansão. Além disso, quando se deseja permitir a existência de uma fase metaestável sem perder a estabilidade global do funcional, é comum incluir um termo de sexta ordem. A equação (2.4) consiste numa forma recorrente dessa formulação, que amplia o conjunto de cenários possíveis para a forma de $\mathcal{F}$ e para o comportamento do parâmetro de ordem [77].

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0(T) + \frac{A(T)}{2}\varphi^2 + \frac{C}{4}\varphi^4 + \frac{D}{6}\varphi^6 + \dots, \quad (2.4)$$

Diante disso, a Figura 2.2 ilustra qualitativamente o efeito do sinal de A . Para $A > 0$, o mínimo permanece em $\varphi = 0$, caracterizando a fase simétrica. Quando $A < 0$, a configuração $\varphi = 0$ deixa de ser mínima e surgem mínimos em valores não nulos de φ , compatíveis com a fase de menor simetria. No ponto em que $A = 0$, a curvatura em torno de $\varphi = 0$ se anula e a estabilidade passa a ser controlada pelos termos de ordem superior, o que marca a vizinhança crítica na qual o parâmetro de ordem se torna particularmente sensível às variáveis de controle [77].

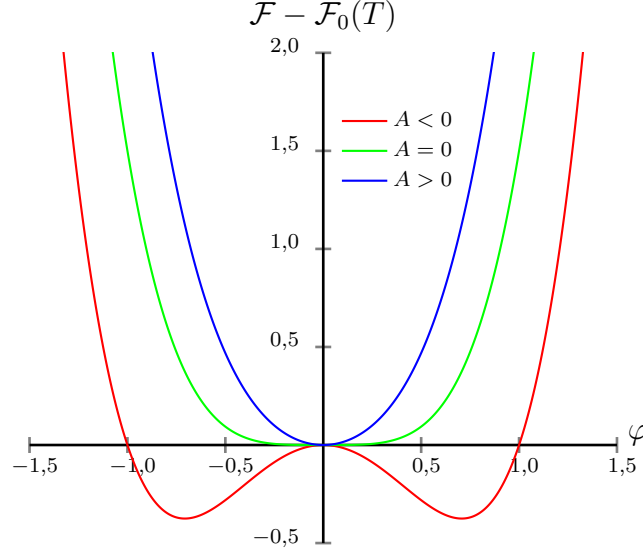


Figura 2.2: Gráfico da diferença da energia livre entre as fases de uma transição para diferentes valores de A segundo a equação (2.4). Figura adaptada de Wang, J., *CRC Press*, capítulo 9 de *Multiferroic Materials: Properties, Techniques, and Applications* [77].

O tratamento fenomenológico proposto por Landau é aplicado em inúmeros sistemas físicos, pois fornece uma linguagem unificada para discutir a estabilidade de fases e o papel de simetria em transições. Entre as aplicações, encontram-se descrições fenomenológicas de supercondutividade [78], transições líquido-gás [71], ordenamento magnético em ferromagnetos [76] e formulações voltadas ao estudo de multiferroicos [32], que motiva a extensão discutida na seção seguinte.

2.2 Teoria de Landau Aplicada em Multiferroicos

Como definido em capítulos anteriores, materiais multiferroicos apresentam propriedades ferroelétricas e magnéticas em simultâneo, em geral associadas a transições de fase distintas que coexistem no mesmo sólido. Do ponto de vista fenomenológico, isso significa que a energia livre não deve depender de um único parâmetro de ordem, mas de um conjunto de variáveis macroscópicas que descrevem cada comportamento ferroico e seus acoplamentos. Assim, a Teoria de Landau pode ser estendida para multiferroicos escrevendo-se $\mathcal{F}$ como uma expansão em termos da polarização P , da magnetização M e, quando necessário, de parâmetros estruturais adicionais, além das variáveis de controle e campos externos [77].

Em primeiro lugar, é importante esclarecer o papel das condições de simetria na forma dos termos permitidos na expansão. Quando a fase de alta temperatura é paraelétrica e centrosimétrica, a inversão espacial torna equivalentes os estados associados a P e $-P$, de modo que a

energia livre deve permanecer invariante sob a troca $P \rightarrow -P$. De maneira análoga, quando a fase de alta temperatura é paramagnética, a simetria de reversão temporal torna equivalentes M e $-M$, exigindo invariância sob $M \rightarrow -M$. Em ambos os casos, essas invariâncias eliminam termos ímpares em P e em M na expansão, garantindo que o estado simétrico permaneça um candidato natural a equilíbrio acima da transição [77].

Além disso, quando campos externos estão presentes, eles entram como termos lineares que favorecem a orientação do parâmetro de ordem. No caso elétrico, o campo $\mathbf{E}$ acopla-se à polarização como $-\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}$, enquanto no caso magnético o campo $\mathbf{H}$ acopla-se à magnetização como $-\mathbf{H} \cdot \mathbf{M}$. Dessa forma, mesmo que na ausência de campos os termos ímpares sejam proibidos pelas simetrias da fase de referência, o campo externo quebra essa equivalência e desloca o mínimo de energia para valores não nulos de P e/ou M [77].

Com essas considerações, uma forma didática de escrever uma equação para a energia livre de um multiferroico, já incluindo o acoplamento entre as ordens, é considerar as contribuições ferroelétrica e magnética separadamente e acrescentar um termo cruzado permitido por simetria. Em uma notação escalar, pode-se escrever

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0(T) + \frac{a}{2}P^2 + \frac{b}{4}P^4 + \frac{c}{6}P^6 + \frac{\alpha}{2}M^2 + \frac{\beta}{4}M^4 + \frac{\gamma}{6}M^6 + \frac{\lambda}{2}P^2M^2 - EP - HM, \quad (2.5)$$

em que a e α podem ser tomados como funções da temperatura, com o termo $\lambda P^2 M^2$ representando, no menor nível, um acoplamento entre os setores ferroelétrico e magnético. A presença desse termo é suficiente para mostrar como a variação de uma ordem pode alterar a resposta da outra, o que constitui a essência fenomenológica de efeitos magnetoeletrônicos e magnetodielétricos em muitos cenários [77].

A expressão (2.5) também ajuda a visualizar por que, em sistemas ferroicos, uma transição pode ser contínua ou apresentar descontinuidades. Mesmo quando se trabalha apenas com potências pares, a inclusão de um termo de sexta ordem é útil porque permite estabilidade global quando o coeficiente de quarta ordem se torna efetivamente negativo em alguma faixa de parâmetros, além de acomodar situações em que o salto no parâmetro de ordem aparece associado a estados metaestáveis. Esse tipo de ajuste é recorrente em descrições fenomenológicas de transições ferroicas e aparece com frequência em formulações aplicadas a multiferroicos [77].

Em muitos multiferroicos relevantes, contudo, a polarização não é o parâmetro de ordem primário da transição. Nesses casos, a ferroeletricidade é dita imprópria porque P surge como resposta induzida por uma distorção estrutural dominante. Esse é precisamente o caso do YMnO_3 , em que a fase ferroelétrica está associada ao congelamento de um modo estrutural não polar (relacionado à trimerização), enquanto o modo polar aparece como secundário. Fenomenologicamente, isso é capturado introduzindo um parâmetro estrutural primário, aqui denotado por Q , e acoplando-o a P por um termo permitido por simetria que faz com que P sofra modificações na medida em que o valor do parâmetro de ordem primário muda. Uma forma mínima e escalar de descrever esse comportamento é apresentada pela equação (2.6).

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_0(T) + \frac{A}{2}Q^2 + \frac{C}{4}Q^4 + \frac{D}{6}Q^6 + \frac{\omega}{2}P^2 + \frac{\kappa}{4}P^4 - \xi P Q^3, \quad (2.6)$$

na qual o último termo representa o acoplamento que induz polarização quando a distorção estrutural se estabelece. Na próxima seção, essa ideia será refinada para o YMnO_3 introduzindo-se explicitamente o parâmetro de fase Φ associado à trimerização e discutindo-se como Q , Φ e P organizam os estados de domínio na descrição fenomenológica [62, 65].

Por fim, para que a utilização da Teoria de Landau contemple as principais respostas observadas em multiferroicos reais, é necessário levar em consideração a possibilidade de inhomogeneidades espaciais associadas aos parâmetros de ordem. Em termos práticos, isso significa

acrescentar contribuições de gradiente à energia livre, do tipo $(\nabla P)^2$, $(\nabla M)^2$ e, quando apropriado, $(\nabla Q)^2$, que penalizam variações espaciais e tornam possível descrever paredes de domínio, texturas e estados não uniformes. Essa extensão é particularmente relevante quando o objetivo é conectar a energia livre com microestruturas ferroicas e com simulações computacionais em malhas espaciais [77].

2.3 Teoria de Landau no YMnO₃

Como visto, a teoria de Landau permite a investigação de sistemas que passam por uma transição de fase. Dessa maneira, diversos cientistas analisam a expansão da energia livre desses sistemas com o intuito de compreender suas propriedades e fenômenos. No caso das manganitas hexagonais, representadas nesta dissertação pelo YMnO₃, a primeira formulação da expressão da energia livre foi apresentada por Fennie e Rabe [65]. Em um estudo posterior, Artyukhin et al. [32] trouxe aprimoramentos à primeira versão, incorporando um parâmetro de fase. Essa nova formulação, apresentada na equação (2.7), é escrita com base nos parâmetros de ordem Q , Φ , P e seus gradientes.

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(Q, P, \Phi) = & \frac{a}{2}Q^2 + \frac{b}{4}Q^4 + \frac{Q^6}{6}[c + c' \cos(6\Phi)] - gQ^3P \cos(3\Phi) \\ & + \frac{g'}{2}Q^2P^2 + \frac{a_P}{2}P^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=x,y,z} [S_Q^i(\partial_i Q \partial_i Q + Q^2 \partial_i \Phi \partial_i \Phi) + S_P^i \partial_i P \partial_i P] \end{aligned} \quad (2.7)$$

Os valores das constantes da energia livre estão dispostos na Tabela 2.1. Esses foram obtidos por Artyukhin et al. [32] através de cálculos numéricos de primeiros princípios. Ademais, tomando uma notação mais compacta, tem-se $\partial_i = (\partial/\partial x)$, em que x , y e z são as coordenadas cartesianas.

Tabela 2.1: Tabela de valores das constantes utilizadas na equação (2.7).

Constante	Valor	Constante	Valor
a	-2,626 eVÅ ⁻²	S_Q^x	5,14 eV
b	3,375 eVÅ ⁻⁴	S_Q^y	5,14 eV
c	0,117 eVÅ ⁻⁶	S_Q^z	15,40 eV
c'	0,108 eVÅ ⁻⁶	S_P^x	8,88 eV
g	1,945 eVÅ ⁻⁴	S_P^y	8,88 eV
g'	9,931 eVÅ ⁻⁴	S_P^z	52,70 eV
a_P	0,866 eVÅ ⁻²		

Outrossim, é possível expressar a energia livre em duas equações que, somadas, reconstituem a formulação original dada por (2.7), isto é, $\mathcal{F} = \mathcal{F}_L + \mathcal{F}_G$. A equação $\mathcal{F}_L$ abriga as potências dos parâmetros de ordem. Por sua vez, $\mathcal{F}_G$ carrega os gradientes dos parâmetros de ordem. Introduzida por Yang et al. [79], essa abordagem facilita a manipulação algébrica, bem como a implementação na linguagem C.

$$\mathcal{F}_L = \frac{a}{2}Q^2 + \frac{b}{4}Q^4 + \frac{Q^6}{6}[c + c' \cos(6\Phi)] - gQ^3P \cos(3\Phi) + \frac{g'}{2}Q^2P^2 + \frac{a_P}{2}P^2 \quad (2.8)$$

$$\mathcal{F}_G = \frac{1}{2} \sum_{i=x,y,z} [S_Q^i (\partial_i Q \partial_i Q + Q^2 \partial_i \Phi \partial_i \Phi) + S_P^i \partial_i P \partial_i P] \quad (2.9)$$

Os parâmetros de ordem que compõem a energia livre possuem naturezas distintas. O parâmetro P , associado à polarização elétrica, é considerado secundário por emergir indiretamente da deformação da rede cristalina, configurando uma polarização imprópria. Observa-se que tanto P quanto o parâmetro estrutural Q são expressos em Å, unidade tipicamente associada a deslocamentos atômicos, onde P representa a amplitude do modo polar. Ainda, de acordo com Artyukhin et al. [32], a polarização elétrica macroscópica e mensurável, P_c , deriva deste modo por meio da relação $P_c = V^{-1} \bar{Z}^* P$, em que $\bar{Z}^* = 9,031e$ é a carga efetiva do modo polar e $V = 365,14 \text{ Å}^3$ o volume da célula unitária.

Em contraste, os parâmetros Q e Φ , considerados parâmetros primários, quantificam diretamente a distorção da estrutura cristalina. O parâmetro Q mensura a amplitude do deslocamento do oxigênio apical na bipirâmide MnO_5 , enquanto Φ , dado em radianos, define a fase de trimerização, especificando a direção angular desse mesmo deslocamento.

Em uma análise particular, o termo $-gQ^3 P \cos(3\Phi)$ dá origem à ferroeletricidade imprópria, implicando que, para $g > 0$, a polarização elétrica induzida nos estados com $\Phi = 0, \pm 2\pi/3$ é positiva, fases α_+ , β_+ e γ_+ . Contudo, para $\Phi = \pm \pi/3, \pi$ é negativa, fases α_- , β_- e γ_- . Em outras palavras, fases vizinhas de trimerização, separadas por $\Delta\Phi = \pi/3$, possuirão polarizações elétricas opostas.

Ainda de acordo com Yang et al. [79], os termos a , b e c são constantes para a energia livre polinomial expressa em termos da amplitude de trimerização Q . Por sua vez, c' corresponde a um fator de acoplamento anisotrópico entre Q e Φ , enquanto g e g' são fatores de acoplamento; o primeiro relaciona-se com o acoplamento não linear entre os modos K_3 e Γ_2^- , e o último corresponde à relação entre Q e P . Por último, a_P é o fator de autoenergia do modo polar P .

Para a equação (2.9), os coeficientes S_Q^i e S_P^i são parâmetros de rigidez e quantificam os custos de energia nas variações dos parâmetros Q e P , respectivamente. Outrossim, existe simetria para os coeficientes coplanares no plano ab , ou seja, $S_Q^x = S_Q^y$.

A fim de compreender a evolução temporal do sistema e dos defeitos topológicos, é necessário minimizar a energia livre $\mathcal{F}$ em termos dos parâmetros de ordem. Para este fim, foi empregada a relação de Euler-Lagrange, cuja formulação geral é dada pela equação (2.10). Nela, A é o parâmetro de ordem para o qual se deseja minimizar a energia $\mathcal{F}$ [80].

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial A} - \sum_{i=x,y,z} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial A_i} \right) = 0 \quad (2.10)$$

Com bases na formulação geral estabelecida, realiza-se a minimização para os três parâmetros de ordem existentes nas equações de energia livre. Como resultado, obtém-se as seguintes equações diferenciais:

$$aQ + bQ^3 + Q^5 [c + c' \cos(6\Phi)] - 3gQ^2 P \cos(3\Phi) + g'QP^2 + Q \sum_{i=x,y,z} (S_Q^i \partial_i \Phi \partial_i \Phi) - S_Q^x \frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} - S_Q^y \frac{\partial^2 Q}{\partial y^2} - S_Q^z \frac{\partial^2 Q}{\partial z^2} = 0 \quad (2.11)$$

$$-gQ^3 \cos(3\Phi) + g'Q^2 P + a_P P - S_P^x \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} - S_P^y \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} - S_P^z \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = 0 \quad (2.12)$$

$$-Q^6 c' \sin(6\Phi) + 3gQ^3 P \sin(3\Phi) - Q^2 \left(S_Q^x \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + S_Q^y \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + S_Q^z \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) = 0 \quad (2.13)$$

Embora o desenvolvimento teórico realizado para a obtenção das equações (2.11), (2.12) e (2.13) esteja correto, segue-se a linha teórica adotada por Yang et al. [81], reduzindo a complexidade do cálculo numérico e evidenciando padrões entre os parâmetros de ordem. Como resultado, obtêm-se as equações apresentadas em (2.14), (2.15) e (2.16).

$$aQ + bQ^3 + [c + c' \cos(6\Phi)]Q^5 - 3gQ^2P \cos(3\Phi) + g'QP^2 - S_Q^x \frac{\partial^2 Q}{\partial x^2} - S_Q^y \frac{\partial^2 Q}{\partial y^2} - S_Q^z \frac{\partial^2 Q}{\partial z^2} = 0 \quad (2.14)$$

$$-gQ^3 \cos(3\Phi) + g'Q^2P + a_PP - S_P^x \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} - S_P^y \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} - S_P^z \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = 0 \quad (2.15)$$

$$[-2Q^6 \cos(3\Phi) + 3gQ^3P] \sin(3\Phi) - Q^2 \left(S_Q^x \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + S_Q^y \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + S_Q^z \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) = 0 \quad (2.16)$$

A equação (2.16) governa a minimização da energia livre total com relação à fase Φ . Em um sistema homogêneo, onde as variações espaciais de Φ são nulas, o termo contendo as derivadas segundas se anula e a condição de equilíbrio reduz-se a $[-2Q^6 \cos(3\Phi) + 3gQ^3P] \sin(3\Phi) = 0$. Nesta forma simplificada, a equação é automaticamente satisfeita quando $\sin 3\Phi = 0$, o que ocorre para $\Phi = n\pi/3$ com n inteiro. Estes valores correspondem às seis orientações preferenciais do parâmetro de trimerização no plano hexagonal, evidenciando o padrão de alternância de polarização associado a cada estado degenerado. Das condições de minimização, é útil extrair explicitamente as derivadas de $\mathcal{F}_L$:

$$\frac{\partial \mathcal{F}_L}{\partial P} = -gQ^3 \cos(3\Phi) + g'Q^2P + a_PP = 0 \rightarrow P = \frac{gQ^3 \cos(3\Phi)}{g'Q^2 + a_P} \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}_L}{\partial \Phi} = [-2Q^6 \cos(3\Phi) + 3gQ^3P] \sin(3\Phi) = 0 \rightarrow \Phi = 0, \pm\pi/3, \pm 2\pi/3, \pi \quad (2.18)$$

Para facilitar o tratamento analítico e numérico, converte-se a representação polar dos parâmetros de ordem para coordenadas cartesianas. Nesta transformação, o parâmetro principal Q e sua fase Φ são expressos através das componentes $Q_x = Q \cos(\Phi)$ e $Q_y = Q \sin(\Phi)$, que descrevem independentemente a trimerização no plano ab da estrutura tridimensional. Esta parametrização elimina potenciais singularidades associadas à coordenada angular e simplifica o cálculo das derivadas funcionais.

Desse modo, as expressões para a energia livre apresentadas em (2.8) e (2.9) são reescritas em termos dos parâmetros Q_x , Q_y e P , resultando em:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_L = \frac{a}{2}(Q_x^2 + Q_y^2) + \frac{b}{4}(Q_x^2 + Q_y^2)^2 + \frac{c}{6}(Q_x^2 + Q_y^2)^3 + \frac{c'}{6}(Q_x^6 - 15Q_x^4Q_y^2 + 15Q_x^2Q_y^4 - Q_y^6) \\ - g(Q_x^3 - 3Q_xQ_y^2)P + \frac{g'}{2}(Q_x^2 + Q_y^2)P^2 + \frac{a_P}{2}P^2 \end{aligned} \quad (2.19)$$

$$\mathcal{F}_G = \frac{1}{2} \sum_{i=x,y,z} \left\{ S_Q^i \left[\left(\frac{\partial Q_x}{\partial i} \right)^2 + \left(\frac{\partial Q_y}{\partial i} \right)^2 \right] + S_P^i \left(\frac{\partial P}{\partial i} \right)^2 \right\}. \quad (2.20)$$

A minimização da energia livre $\mathcal{F} = \mathcal{F}_L + \mathcal{F}_G$ é realizada aplicando-se o formalismo de Euler-Lagrange, conforme a equação (2.10). Considerando $Q^2 = Q_x^2 + Q_y^2$, obtêm-se as três equações diferenciais parciais acopladas que definem o estado de equilíbrio do sistema:

$$(a + bQ^2 + cQ^4)Q_x + c'(Q_x^5 - 10Q_x^3Q_y^2 + 5Q_xQ_y^4) - 3g(Q_x^2 - Q_y^2)P + g'Q_xP^2 - S_Q^x \frac{\partial^2 Q_x}{\partial x^2} - S_Q^y \frac{\partial^2 Q_x}{\partial y^2} - S_Q^z \frac{\partial^2 Q_x}{\partial z^2} = 0 \quad (2.21)$$

$$(a + bQ^2 + cQ^4)Q_y + c'(-5Q_x^4Q_y + 10Q_x^2Q_y^3 - Q_y^5) + 6gQ_xQ_yP + g'Q_yP^2 - S_Q^x \frac{\partial^2 Q_y}{\partial x^2} - S_Q^y \frac{\partial^2 Q_y}{\partial y^2} - S_Q^z \frac{\partial^2 Q_y}{\partial z^2} = 0 \quad (2.22)$$

$$-g(Q_x^3 - 3Q_xQ_y^2) + (g'Q^2 + a_P)P - S_P^x \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} - S_P^y \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} - S_P^z \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = 0. \quad (2.23)$$

A evolução temporal do sistema em direção ao equilíbrio é governada pelas equações de relaxamento dinâmico de Ginzburg-Landau (TDGL), cuja formulação geral é fornecida pela equação (2.24).

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta A}, \quad (2.24)$$

Nesta forma, A representa um parâmetro de ordem, L é um coeficiente cinético e $\delta F/\delta A$ é a força termodinâmica que rege como os parâmetros mudam no espaço e no tempo. Neste trabalho, adotou-se $L = 1$ para as simulações realizadas. Estas equações descrevem a dinâmica dos parâmetros de ordem e permitem investigar a formação e evolução de estruturas topológicas como vórtices e antivórtices [82]. Aplicando este raciocínio nas equações que descrevem o sistema estudado neste trabalho, tem-se:

$$\frac{\partial Q_x}{\partial t} = L \left[S_Q^x \frac{\partial^2 Q_x}{\partial x^2} + S_Q^y \frac{\partial^2 Q_x}{\partial y^2} + S_Q^z \frac{\partial^2 Q_x}{\partial z^2} - \frac{\partial \mathcal{F}_L}{\partial Q_x} \right], \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial Q_y}{\partial t} = L \left[S_Q^x \frac{\partial^2 Q_y}{\partial x^2} + S_Q^y \frac{\partial^2 Q_y}{\partial y^2} + S_Q^z \frac{\partial^2 Q_y}{\partial z^2} - \frac{\partial \mathcal{F}_L}{\partial Q_y} \right], \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = L \left[S_P^x \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + S_P^y \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} + S_P^z \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} - \frac{\partial \mathcal{F}_L}{\partial P} \right], \quad (2.27)$$

cujas derivadas funcionais são explicitadas por:

$$\frac{\partial \mathcal{F}_L}{\partial Q_x} = (a + bQ^2 + cQ^4)Q_x + c'(Q_x^5 - 10Q_x^3Q_y^2 + 5Q_xQ_y^4) - 3g(Q_x^2 - Q_y^2)P + g'Q_xP^2, \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}_L}{\partial Q_y} = (a + bQ^2 + cQ^4)Q_y + c'(-Q_y^5 + 10Q_x^2Q_y^3 - 5Q_x^4Q_y) + 6gQ_xQ_yP + g'Q_yP^2, \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}_L}{\partial P} = -g(Q_x^3 - 3Q_xQ_y^2) + (g'Q^2 + a_P)P. \quad (2.30)$$

No estado estacionário ($t \rightarrow \infty$), as derivadas temporais nas equações (2.25), (2.26) e (2.27) anulam-se. Neste limite, as equações dinâmicas reduzem-se exatamente às condições de minimização (2.21), (2.22) e (2.23). Embora o equilíbrio estrito seja atingido apenas assintoticamente, na prática um estado metaestável satisfatório é alcançado após um número suficientemente grande de passos de integração temporal, permitindo a análise das configurações resultantes.

A análise dimensional das equações (2.25), (2.26) e (2.27) mostra que os coeficientes L , S_Q^i , S_P^i , a , b , c , g , g' e a_P se combinam e se cancelam mutuamente ao longo da equação, de modo que não há uma escala de tempo imposta. Esta escala emerge naturalmente da combinação dos próprios parâmetros do modelo. Na prática, adota-se uma unidade de tempo arbitrária, porém consistente com os valores numéricos atribuídos aos coeficientes. Esta escolha não compromete a interpretação física dos resultados, que permanecem válidos em termos relativos e diretamente comparáveis entre si.

As formulações apresentadas até o presente momento desconsideram contribuições energéticas oriundas de interfaces e superfícies, uma simplificação adotada em estudos de volume infinito ou condições periódicas de contorno [83]. Assume-se também que o sistema encontra-se em uma temperatura muito abaixo da transição de fase, próxima ao zero absoluto, de modo que flutuações térmicas podem ser desprezadas e a dinâmica determinística das equações de Ginzburg-Landau permaneça válida [79]. Estas hipóteses são amplamente empregadas na literatura de materiais ferroicos e multiferroicos, não comprometendo a descrição qualitativa dos fenômenos topológicos investigados neste trabalho [84].

Contudo, algumas análises realizadas no decorrer deste trabalho buscaram compreender melhor os efeitos na estrutura topológica do sistema em diferentes valores de temperatura T e campos elétricos externos E não nulos. Como exposto anteriormente, a influência da temperatura manifesta-se por meio do coeficiente a da expansão de Landau, que deixa de ser tratado como uma constante e passa a assumir a forma $a(T) = -a(T - T_c)/T_c$, com a temperatura de transição de fase para o YMnO₃ sendo $T_c = 1270\text{K}$.

O campo elétrico externo E é incorporado à expressão da energia livre por meio de um termo eletrostático acoplado ao modo de polarização P , representado por $\mathcal{F}_E$. Conforme discutido anteriormente e em outros trabalhos acadêmicos, a componente relevante da polarização para o YMnO₃ manifesta-se ao longo do eixo cristalográfico $c(z)$, de modo que apenas a componente E_z do campo elétrico precisa ser considerada. Este acoplamento aparece na energia livre por meio do termo $\mathcal{F}_E = -E_z P$: a presença desse termo altera o equilíbrio do sistema, isto é, na presença de um campo externo, configurações de polarização que antes eram equivalentes passam a ter energias distintas, favorecendo aquelas alinhadas com o campo aplicado [81].

Como consequência, a estrutura da energia livre representada por $\mathcal{F} = \mathcal{F}_L + \mathcal{F}_E$ é modificada para incorporar os efeitos relativos a temperatura e campo elétrico externo, passando a ser descrita, neste tipo de análise, por:

$$\mathcal{F} = -\frac{a}{2} \frac{(T - T_c)}{T_c} Q^2 + \frac{b}{4} Q^4 + \frac{Q^6}{6} [c + c' \cos(6\Phi)] - gQ^3 P \cos(3\Phi) + \frac{g'}{2} Q^2 P^2 + \frac{a_P}{2} P^2 - E_z P \quad (2.31)$$

A partir da equação (2.31), realiza-se a minimização com relação aos parâmetros de ordem.

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial Q} = \left[-\frac{a}{T_c} (T - T_c) + bQ^2 + (c + c' \cos 6\Phi)Q^4 - 3gQP \cos 3\Phi + g'P^2 \right] Q = 0, \quad (2.32)$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \Phi} = (-2c'Q^6 \cos 3\Phi + 3gQ^3 P) \sin 3\Phi = 0, \quad (2.33)$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial P} = -gQ^3 \cos 3\Phi + (g'Q^2 + a_P)P - E_z = 0. \quad (2.34)$$

Isolando P na equação (2.34), obtém-se uma expressão explícita para a polarização em função de Q , Φ e do campo elétrico externo aplicado:

$$P = \frac{gQ^3 \cos 3\Phi + E_z}{g'Q^2 + a_P}. \quad (2.35)$$

Substituindo esta relação nas equações (2.32) e (2.33), obtém-se a solução das equações diferenciais para as variáveis Q e Φ dadas por (2.36) e (2.37).

$$-\frac{a}{T_c}(T - T_c) + bQ^2 + (c + c')Q^4 - 3gQ \cos 3\Phi \cdot \left(\frac{gQ^3 \cos 3\Phi + E_z}{g'Q^2 + a_P} \right) + g' \left(\frac{gQ^3 \cos 3\Phi + E_z}{g'Q^2 + a_P} \right)^2 = 0, \quad (2.36)$$

$$\Phi = 0, \pm \frac{\pi}{3}, \pm \frac{2\pi}{3}, \pi. \quad (2.37)$$

Essa nova roupagem teórica permite analisar as variações dos parâmetros de ordem no espaço da energia livre. Para este fim, substituem-se as soluções de Q e P dadas pelas equações (2.35) e (2.36) na expressão da energia livre (2.31). Repetindo o tratamento teórico de conversão de coordenadas polares Q e Φ para coordenadas cartesianas (Q_x, Q_y) , onde $Q_x = Q \cos \Phi$ e $Q_y = Q \sin \Phi$, obtém-se a equação dos contornos de energia:

$$\mathcal{F} = \frac{a}{2} \frac{(T - T_c)}{T_c} (Q_x^2 + Q_y^2) + \frac{b}{4} (Q_x^2 + Q_y^2)^2 + \frac{c}{6} (Q_x^2 + Q_y^2)^3 + \frac{c'}{6} (Q_x^6 - 15Q_x^4 Q_y^2 + 15Q_x^2 Q_y^4 - Q_y^6) - \frac{1}{2} \left[\frac{g(Q_x^3 - 3Q_x Q_y^2) + E_z}{g'(Q_x^2 + Q_y^2) + a_P} \right]^2. \quad (2.38)$$

Esta representação permite visualizar a energia livre no plano (Q_x, Q_y) para diferentes valores de temperatura T e campo elétrico E_z . Os contornos de energia obtidos evidenciam os mínimos correspondentes aos estados degenerados de trimerização previstos pela simetria hexagonal do sistema, bem como as barreiras de energia entre eles. Outro destaque visível é a influência do campo elétrico na modificação da profundidade destes mínimos, antecipando o comportamento que será explorado nas resoluções numéricas apresentadas no capítulo de Resultados.

Capítulo 3

Metodologia

O presente capítulo tem como intuito apresentar as ferramentas numéricas e computacionais empregadas na execução deste trabalho. A apresentação da metodologia se faz necessária, pois a reprodução dos resultados obtidos consiste em um fator vital para a validação da pesquisa no âmbito científico. Os passos tomados nesta dissertação podem ser divididos em dois temas centrais, de igual importância, e que serão abordados a seguir.

O primeiro tema diz respeito aos métodos numéricos empregados. A obtenção de dados numéricos a partir da resolução das equações diferenciais parciais acopladas (EDPA) que delimitam a evolução dos parâmetros de ordem requer o emprego de diversos métodos numéricos em conjunto. Ademais, outras metodologias numéricas foram utilizadas em etapas posteriores à resolução numérica das EDPA na obtenção de grandezas importantes para a caracterização do sistema estudado. Por sua vez, o segundo tema discute as escolhas computacionais tomadas, como as linguagens de programação utilizadas, os *softwares* que permitiram a execução de tarefas, análises e bibliotecas essenciais para o desenvolvimento completo desta pesquisa.

3.1 Metodologia Numérica

Em geral, quando o problema que se pretende resolver não apresenta solução analítica para as equações diferenciais que o definem ou esta apresenta grande complexidade em sua obtenção, recorre-se aos métodos de resolução numérica. A fim de viabilizar o uso de computadores nesse processo, é necessário discretizar o modelo investigado, uma vez que máquinas operam com representações discretas e não conseguem manipular diretamente grandezas contínuas. Em outras palavras, uma função definida em um domínio contínuo precisa ser aproximada por valores calculados em pontos discretos, com intervalos finitos entre eles.

Além disso, é preciso explicitar que o modelo discreto é uma aproximação do modelo contínuo e, por isso, fornece uma solução aproximada, mas ainda satisfatória, desde que a estrutura do problema seja preservada e as incertezas sejam reduzidas. Para a realização da investigação proposta, foram empregados dois métodos numéricos específicos: o método de Runge-Kutta de segunda ordem e o método das diferenças finitas [85].

Historicamente, os métodos de Runge-Kutta surgiram como alternativas mais precisas ao método de Euler, reduzindo o erro ao avaliar a inclinação da reta tangente em diversos pontos inseridos no passo de integração. Em comparação ao método de Euler, a ponderação de várias inclinações tende a melhorar a precisão e a robustez numérica, sem exigir uma reformulação completa do problema [86, 87].

Em seu artigo publicado em 1895, Runge inicialmente trabalhou com o método de segunda ordem [88]. Ordens superiores do método foram posteriormente estudadas; entre elas, cita-se o trabalho publicado por Kutta em 1901 [89], em que analisava em detalhes o método de quarta ordem. O que determina a ordem de um método é a ordem de grandeza do erro global, sendo

$\mathcal{O}(h^2)$ e $\mathcal{O}(h^4)$, para o método de segunda ordem e o de quarta ordem, respectivamente [90].

O método de Runge-Kutta de segunda ordem utiliza a inclinação da reta tangente, avaliada em um ponto intermediário do passo de integração, na execução do passo total. De modo semelhante, a avaliação realizada pelo método de quarta ordem emprega quatro avaliações por passo, combinadas com pesos específicos, de modo a reduzir o erro numérico quando comparado a métodos de ordem mais baixa. Em termos gerais, ambos seguem o mesmo princípio de cálculo de inclinações, sendo o custo computacional e os ganhos de precisão os fatores que delimitam a escolha de um em detrimento do outro [91].

A fim de esclarecer melhor o funcionamento do método introduzido por Runge em 1895, considere uma equação diferencial ordinária $\dot{x} = f(x, t)$; define-se uma primeira inclinação $k_1 = f(x_n, t_n)$, estima-se um ponto intermediário $x_{n+\frac{1}{2}} = x_n + \frac{\Delta t}{2} k_1$ e calcula-se a inclinação neste ponto como sendo $k_2 = f\left(x_{n+\frac{1}{2}}, t_n + \frac{\Delta t}{2}\right)$. Por fim, calcula-se o passo total utilizando a inclinação calculada no ponto médio do intervalo $x_{n+1} = x_n + \Delta t k_2$. A Figura 3.1 ilustra o funcionamento do método de segunda ordem para uma função arbitrária $x(t)$ [90].

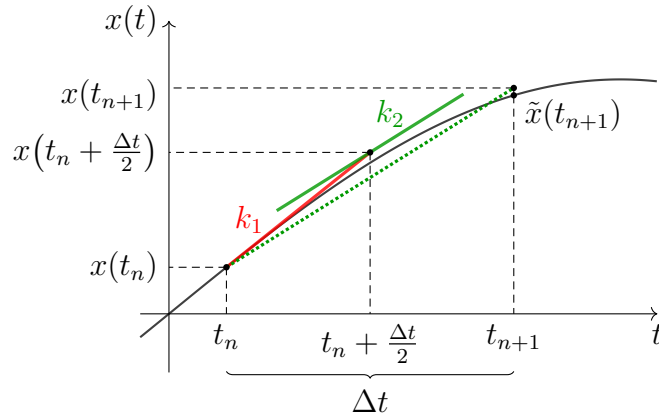


Figura 3.1: Ilustração do método de Runge-Kutta de segunda ordem. As retas coloridas representam as tangentes aferidas nos pontos $(x(t_n), t_n)$ e em $(x(t_n + \frac{\Delta t}{2}), t_n + \frac{\Delta t}{2})$. A inclinação k_2 também é aplicada no passo completo (reta pontilhada), resultando em $\tilde{x}(t_{n+1})$, que difere do valor exato $x(t_{n+1})$, ilustrando a aproximação para com o valor analítico obtido pelo método.

Durante a condução desta pesquisa, optou-se pela utilização do método de Runge-Kutta de segunda ordem. A justificativa para a escolha do método de menor ordem em detrimento da formulação de maior ordem encontra-se na utilização de um passo de integração pequeno, proporcionando um erro numérico menor. Ademais, o menor custo computacional e a maior facilidade na implementação fazem do método de Runge-Kutta de segunda ordem uma alternativa eficiente.

A fim de verificar que o método de Runge-Kutta de segunda ordem permite desenvolver o tema proposto nesta pesquisa, foram realizados testes comparativos entre o método de segunda ordem e o de quarta ordem. O primeiro teste consistiu na solução numérica da equação (3.1), a qual possui solução analítica, permitindo a direta comparação com os métodos numéricos. Por sua vez, o segundo teste analisa a precisão das duas ordens na resolução da equação da difusão bidimensional (3.2).

$$\frac{dx}{dt} = \cos(t) \implies x(t) = \sin(t) \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right) \quad (3.2)$$

Obtida na realização no primeiro teste, a Figura 3.2 apresenta o comportamento do erro máximo ($E_{\max}$) obtido para diferentes intervalos de tempo (Δt), na resolução numérica da equação (3.1). O $E_{\max}$ é definido como a maior diferença absoluta entre o resultado numérico e a solução analítica, ambos calculados para o mesmo passo de integração. Esse erro fornece o maior desvio registrado durante a realização do cálculo numérico. Ademais, a obtenção do $E_{\max}$ permite a análise da convergência das duas ordens do método de Runge-Kutta, sendo essa convergência representada por $\mathcal{O}(\Delta t^p)$, com $p = 2$ para o RK2 e $p = 4$ para o RK4 [92].

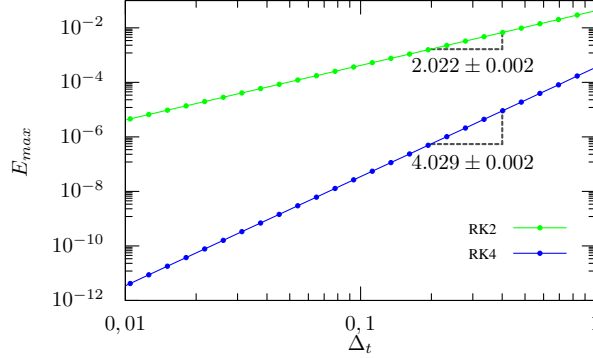


Figura 3.2: Gráfico do $E_{\max}$ obtido para diferentes valores de Δt . As inclinações das retas indicam o comportamento de convergência para cada ordem analisada.

O procedimento para a execução do segundo teste consistiu na implementação de um programa que comparasse a precisão entre os métodos de Runge-Kutta de segunda e quarta ordens (RK2 e RK4) para a resolução da equação da difusão bidimensional. Para este fim, implementou-se uma abordagem utilizando diferenças finitas, as quais serão tratadas a seguir, em uma rede quadrada regular de lado $N = 500$ com condições periódicas de contorno. Durante a execução do programa, ambos os métodos, RK2 e RK4, são calculados simultaneamente a partir da mesma condição inicial dada pela equação (3.3), em que i e j representam as linhas e colunas da rede, respectivamente.

$$\phi_{ij}(t=0) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R \\ 0, & r_{ij} \geq R \end{cases} \quad \text{com} \quad r_{ij} = \sqrt{(i - N/2)^2 + (j - N/2)^2}, \quad R = 100 \quad (3.3)$$

De modo a quantificar as diferenças entre as soluções, foram utilizadas duas métricas: as normas L^2 e L^∞ . A norma L^2 , também conhecida como norma euclidiana normalizada, fornece informações sobre as discrepâncias entre as soluções numéricas através da soma dos quadrados das diferenças entre os métodos para todos os elementos da rede, ponderando uniformemente cada ponto e proporcionando assim uma medida global do erro. Por sua vez, L^∞ identifica e armazena a maior discrepância absoluta presente na malha em cada instante, revelando potenciais instabilidades locais ou erros pontuais significativos. Na aplicação do teste, para cada Δt analisado, registrou-se o maior valor alcançado por L^2 e L^∞ ao longo de toda a integração temporal, desde $t_0 = 0$ até $t_f = 100$ [93, 94].

$$L^2 = \sqrt{\frac{1}{N^2} \sum_{i,j} (\phi_{i,j}^{\text{RK4}} - \phi_{i,j}^{\text{RK2}})^2} \quad (3.4)$$

$$L^\infty = \max_{i,j} |\phi_{i,j}^{\text{RK4}} - \phi_{i,j}^{\text{RK2}}| \quad (3.5)$$

Diante dessas considerações, a Figura 3.3 expõe os valores obtidos para diferentes passos de integração Δt na execução do segundo teste proposto. A partir de sua análise, nota-se

o declínio de ambas as normas avaliadas à medida que o passo de integração Δt é reduzido. Este comportamento valida a utilização do método de Runge-Kutta de segunda ordem para valores suficientemente pequenos de Δt , para os quais os erros numéricos tornam-se desprezíveis. Para os cálculos numéricos desenvolvidos nesta dissertação, adotou-se o passo de integração $\Delta t = 0,01$, equilibrando o custo computacional e a precisão numérica necessária.

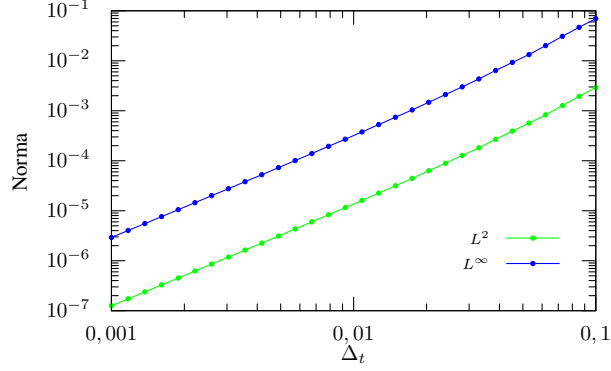


Figura 3.3: Gráfico das normas obtidas para diferentes valores de Δt na resolução da equação da difusão bidimensional.

A segunda metodologia numérica empregada no cálculo das equações diferenciais é conhecida como método das diferenças finitas. O método aproxima a solução de equações diferenciais por diferenças finitas, cujas fórmulas são derivadas da expansão em série de Taylor da função $f(x)$ avaliada em torno de um ponto $(x + h)$, equação (3.6).

$$f(x + h) = f(x) + hf'(x) + \frac{1}{2}h^2f''(x) + \frac{1}{6}h^3f'''(x) + \dots \quad (3.6)$$

A ideia central consiste em substituir as derivadas contínuas por quocientes de diferenças discretas, transformando assim a equação diferencial em um sistema discreto e solucionável computacionalmente [95]. Dessa maneira a primeira e segunda derivadas são, respectivamente:

$$f'(x_i) \approx \frac{f(x_{i+1}) - f(x_{i-1}))}{2\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x^2), \quad (3.7)$$

$$f''(x_i) \approx \frac{f(x_{i+1}) - 2f(x_i) + f(x_{i-1}))}{(\Delta x)^2} + \mathcal{O}(\Delta x^2), \quad (3.8)$$

em que $\Delta x = x_{i+1} - x_i$ é o espaçamento uniforme da malha e $\mathcal{O}(\Delta x^n)$ denota a ordem de precisão do método. Neste trabalho, o método das diferenças finitas foi empregado no cálculo das derivadas espaciais de segunda ordem presentes na expressão da energia livre do sistema e que permanecem após a minimização em função dos parâmetros de ordem.

Uma vez obtidos, os dados precisam passar por um tratamento numérico para que possam ser utilizados na análise das propriedades do sistema estudado. Dessa maneira, a etapa seguinte consiste em obter quantidades relevantes na caracterização do sistema e suas propriedades. Para esse intuito, é conveniente utilizar a Transformada de Fourier, pois sua eficiência computacional facilita a manipulação dos dados coletados das resoluções numéricas desenvolvidas [96].

A Transformada de Fourier permite analisar uma situação física alterando o domínio no qual a situação é tratada. Por exemplo, um processo descrito no domínio temporal, por meio da Transformada de Fourier, pode ser analisado no espectro das frequências e vice-versa. Comumente, as equações (3.9) e (3.10) são utilizadas na representação do comportamento reversível da Transformada de Fourier na forma integral. Essas e outras características fazem da transformada uma poderosa ferramenta na resolução de problemas complexos e análise numérica de dados [96].

$$\mathcal{F}\{f(t)\} = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-2\pi i f t} dt = F(f) \quad (3.9)$$

$$\mathcal{F}^{-1}\{F(f)\} = \int_{-\infty}^{\infty} F(f)e^{2\pi i f t} df = f(t) \quad (3.10)$$

A formulação proposta anteriormente para a Transformada de Fourier tem seu uso restrito a funções definidas em termos de variáveis independentes contínuas. Contudo, no caso de dados obtidos por amostragem, como é o caso desta pesquisa, trabalha-se com sequências definidas em instantes discretos, o que leva naturalmente à Transformada Discreta de Fourier (DFT) [96]. Nessa formulação, considera-se um grupo finito de dados, logo as equações (3.9) e (3.10) sofrem modificações em suas estruturas e passam a ser representadas pelas equações (3.11) e (3.12).

Para sua construção, parte-se de um conjunto de N amostras $f_\tau = f(\tau\Delta)$, coletadas em um intervalo regular Δ , com $\tau = 0, 1, \dots, N-1$. A análise de frequência é realizada em pontos discretos no domínio espectral, dados por $f_\nu = \nu/(N\Delta)$, para $\nu = -N/2, \dots, N/2$. Nota-se que os valores extremos $\nu = \pm N/2$ correspondem ao limite da frequência de Nyquist, sendo iguais e resultando efetivamente em N valores distintos de frequência [95].

$$F_\nu = \sum_{\tau=0}^{N-1} f_\tau e^{2\pi i \frac{\nu}{N} \tau}, \quad (3.11)$$

$$f_\tau = \frac{1}{N} \sum_{\nu=0}^{N-1} F_\nu e^{-2\pi i \frac{\nu}{N} \tau}, \quad \tau = 0, 1, \dots, N-1. \quad (3.12)$$

Deste modo, o par de equações (3.11) e (3.12) estabelece uma relação biunívoca e completa entre os domínios do tempo discreto (τ) e da frequência discreta (ν/N), formando a base matemática para a análise desenvolvida neste trabalho. Como é possível verificar, o cálculo direto da Transformada Discreta de Fourier apresenta complexidade computacional da ordem de $\mathcal{O}(N^2)$, tornando-se um obstáculo significativo para a análise de séries temporais extensas, como as obtidas neste trabalho.

A fim de superar essa limitação, recorre-se à Transformada Rápida de Fourier (FFT), uma classe de algoritmos que explora a estrutura inerente da DFT para reduzir o número de operações necessárias, baseando-se na decomposição recursiva da transformada de tamanho N em transformadas de tamanhos menores. Este procedimento permite alcançar uma complexidade próxima de $\mathcal{O}(N \log N)$, cuja vantagem prática se torna cada vez mais acentuada com o aumento de N , reduzindo o custo computacional de problemas computacionais antes inviáveis [97].

No contexto desta pesquisa, a Transformada de Fourier Discreta foi utilizada no cálculo das funções de correlação temporal e autocorrelação espacial a partir das configurações do campo de polarização obtidas pela resolução numérica das equações diferenciais que regem o modelo estudado. Por exemplo, a função de autocorrelação é uma ferramenta fundamental na caracterização da organização espacial do sistema e, em particular, no acompanhamento da evolução temporal de domínios e defeitos topológicos no material multiferroico estudado.

Do ponto de vista estatístico, as funções de correlação caracterizam dependências temporais ou espaciais e permitem a identificação de padrões de comportamento e periodicidades. No caso específico em que duas variáveis representam a mesma quantidade física, mas avaliadas em instantes ou posições distintas, tem-se uma função de autocorrelação da série temporal associada, que quantifica a similaridade da série com uma versão deslocada de si mesma. Formalmente, o coeficiente de correlação, neste trabalho denotado por C_r , mede a relação linear existente entre os valores do processo em diferentes etapas. Ele consiste na razão entre a covariância e o produto dos desvios padrões de duas variáveis aleatórias X e Y , como na equação (3.13), onde cov denota a covariância, σ o desvio padrão e μ a média [98].

$$C_r(X, Y) = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sigma_X \sigma_Y} = \frac{\langle (X - \mu_X)(Y - \mu_Y) \rangle}{\sigma_X \sigma_Y}, \quad (3.13)$$

O coeficiente tem como propriedade matemática estar descrito entre o intervalo -1 a 1 . Casos indicando valores próximos de -1 ou 1 indicam alto grau de linearidade entre as variáveis analisadas. Por sua vez, o valor nulo do coeficiente determina a inexistência de correlação linear entre as variáveis. Todavia, não indica a ausência total de correlação, pois esta pode se manifestar em ordens não lineares [98]. As funções de correlação descrevem justamente como esse coeficiente C_r varia em função do *lag* (ou espaçamento) entre as observações. Por exemplo, para um cenário genérico, o valor da autocorrelação para um *lag* igual a 10 quantifica a correlação linear entre cada elemento de uma série e o elemento que está 10 posições a sua frente (ou atrás), revelando assim padrões de periodicidade ou memória no sistema [99].

Para grupos de dados grandes, como os obtidos neste trabalho, o cálculo direto da autocorrelação, aqui exposto, seria computacionalmente custoso. A fim de contornar essa situação, recorreu-se ao Teorema de Wiener-Khinchin [100, 101], o qual permite o cálculo eficiente de funções de correlação utilizando a Transformada de Fourier. O teorema estabelece que dados dois sinais aleatórios, calcula-se a transformada de cada um, multiplica-se uma pelo conjugado complexo da outra e, por fim, aplica-se a transformada inversa de Fourier ao resultado. Em notação matemática, se $X(t)$ e $Y(t)$ são sinais, sua correlação $C_{XY}(\tau)$ pode ser obtida pela equação (3.14), em que $\mathcal{F}$ e $\mathcal{F}^{-1}$ denotam, respectivamente, a transformada de Fourier direta e inversa, e $*$ indica o complexo conjugado. No caso particular em que $X(t) = Y(t)$, recupera-se a autocorrelação.

$$C_{XY}(\tau) = \mathcal{F}^{-1} \{ \mathcal{F} \{ X(t) \} \cdot \mathcal{F}^* \{ Y(t) \} \} \quad (3.14)$$

É necessário estabelecer que, em virtude do campo de dados analisados ser bidimensional, os resultados obtidos para os valores do coeficiente de correlação também são descritos em termos bidimensionais. Contudo, para interesses de extração de leis de escala, faz-se necessária a obtenção de uma função de correlação descrita em função de uma distância escalar r , e não descrita em função do vetor $\vec{r} = (i, j)$, com i e j representando deslocamentos inteiros.

O processo de conversão dos valores equidistantes de $C(\vec{r})$ fazem uso da métrica mais natural em redes quadradas discretas, a distância Manhattan ou *taxicab*, definida como $r = |i| + |j|$. Diferentemente da geometria euclidiana, a qual mede a distância em linha reta entre dois pontos no plano contínuo ($r_{\text{eucl}} = \sqrt{i^2 + j^2}$), a distância de Manhattan mensura o caminho percorrido ao longo das linhas da rede, como se fosse um deslocamento ao longo das ruas de um quarteirão. Esse tratamento é importante pois não somente reflete a conectividade da rede, na qual vizinhos imediatos estão a uma unidade de distância, mas também é a medida fisicamente relevante para sistemas discretos, visto que a métrica euclidiana introduziria distâncias não inteiras entre os elementos da malha, o que seria inadequado em uma rede discreta [102].

Dessa maneira, como mostra a equação (3.15), para cada valor inteiro de r , calcula-se o coeficiente de autocorrelação $AC(r)$ como sendo a média de todos os valores $AC(i, j)$ para os quais $|i| + |j| = r$. Nela, N_r é o número de pares (i, j) que satisfazem a condição de distância.

$$AC(r) = \frac{1}{N_r} \sum_{i,j \mid |i|+|j|=r} AC(i, j), \quad (3.15)$$

Como exposto anteriormente, o processo de transformar o dado bidimensional de $AC(\vec{r})$ em $AC(r)$ é essencial na investigação do comportamento da correlação, permitindo caracterizar a evolução dos domínios e a dinâmica dos defeitos topológicos. Embora todas as ferramentas matemáticas apresentadas até este momento sejam vitais na compreensão física do sistema multiferroico analisado, é preciso desenvolver os algoritmos e rotinas que permitam o emprego

desses métodos em sua totalidade. Logo, entender o ambiente de desenvolvimento, as bibliotecas e programas empregados é de igual relevância no desenvolvimento metodológico desta pesquisa.

3.2 Bibliotecas e Programas

A implementação computacional realizada nesta dissertação demandou o uso de diferentes ferramentas, com cada escolha visando uma maior eficiência na realização de cada etapa. A resolução numérica das equações diferenciais e os inúmeros cálculos de pós-processamento de dados foram implementados utilizando a linguagem de programação **C**. Por sua vez, etapas julgadas mais complexas e que envolviam reconhecimento de padrões tiveram seu desenvolvimento construído com base na linguagem de programação **Python**. Essa abordagem mista e adaptada para cada situação garantiu eficiência na obtenção e interpretação dos dados essenciais na análise física.

A escolha da linguagem **C** para a resolução numérica foi motivada pelo seu desempenho computacional e pelo controle que oferece sobre a implementação dos algoritmos. Esta eficiência decorre da proximidade da linguagem com a arquitetura do computador, gerando código de máquina otimizado após compilação. Isso tende a reduzir o tempo de execução e a facilitar a portabilidade e a previsibilidade do comportamento do programa. Logo, a linguagem **C** é muito apropriada para tarefas numéricas intensivas, como as desenvolvidas neste trabalho, especialmente nos casos em que se deseja alocar e acessar informações na memória [103, 104].

Ainda tratando de tarefas numéricas extensivas, o cálculo das funções de correlação e autocorrelação é um componente crucial para a análise da formação e evolução dos domínios topológicos e, portanto, desta pesquisa. Conforme exposto na seção anterior, o cálculo destas funções é feito seguindo o Teorema de Wiener–Khinchin, o qual requer o uso da Transformada Rápida de Fourier. Para esta finalidade, empregou-se a biblioteca FFTW como ferramenta no cálculo das transformadas e suas inversas, em virtude do seu sistema de planejamento e execução adaptativo.

A escolha da FFTW em detrimento das demais bibliotecas existentes se justifica em razão da sua capacidade de adaptação que analisa o sistema físico da máquina e da estrutura dos dados analisados, selecionando e otimizando a rotina de execução da transformada de Fourier. Esta característica permite que a biblioteca selecione e otimize rotinas específicas para dados de diferentes tipos, precisões e tamanhos, assegurando alta eficiência computacional independentemente da configuração do sistema [105].

Outra etapa de pós-processamento consistiu na identificação e contagem de vórtices e anti-vórtices presentes nos mapas topológicos de polarização. Esta operação envolve processos como filtragem, detecção de bordas e análise de formas, os quais demandam algoritmos especializados. Dessa maneira, a implementação manual desses algoritmos na linguagem **C**, embora possível, seria de construção morosa e complexa, desviando o foco da pesquisa física para problemas de desenvolvimento.

Diante disso, optou-se pelo emprego da biblioteca de código aberto **OpenCV**, a qual teve sua implementação feita utilizando a linguagem de programação **Python**. Esta biblioteca oferece diversos algoritmos de visão computacional, processamento de imagens e tarefas de aprendizado de máquina. Em termos práticos, o **OpenCV** permite a construção de rotinas de pré-processamento, segmentação e análise de imagens e vídeos [106]. Além disso, **OpenCV** é amplamente utilizada em outras linhas de pesquisa, como engenharia e ciência dos materiais [107], medicina [108] e análise de risco [109].

A escolha da linguagem de programação **Python**, além de permitir a implementação de **OpenCV**, fundamentou-se na sua praticidade de desenvolvimento, sintaxe clara e ampla aplicação em análise de dados, características cruciais para o rápido desenvolvimento e a automação de tarefas repetitivas. Além disso, **Python** oferece integração eficiente com diversas bibliotecas

científicas, como `Numpy`. Desta forma, alcança-se um equilíbrio ideal entre a produtividade no desenvolvimento e a eficiência na execução, o que viabiliza a automação completa do tratamento de dados.

Os métodos numéricos e as ferramentas computacionais descritas neste capítulo foram escolhidos para a realização eficiente das duas etapas centrais do trabalho: a resolução numérica das equações diferenciais e o pós-processamento dos dados. A implementação nas duas linguagens de programação utilizadas proporciona uma execução mais eficiente para todas as etapas da pesquisa, ao passo que as bibliotecas empregadas permitem a obtenção das grandezas necessárias para a análise física do sistema multiferroico em estudo. Os dados e grandezas provenientes da aplicação dos processos metodológicos deste capítulo serão apresentados e discutidos no capítulo seguinte, de modo a elucidar características do comportamento temporal e das estruturas topológicas.

Capítulo 4

Resultados

No contexto do desenvolvimento de novas tecnologias ou técnicas de síntese de materiais, prever e conhecer as propriedades e comportamentos reduz o número de incertezas no processo e focaliza o esforço experimental para as áreas onde o campo teórico não permite alcançar. Em particular, o YMnO_3 , embora conhecido e amplamente estudado na área de ciência de materiais, ainda apresenta lacunas no seu entendimento teórico [110,111]. Uma vez descobertas, essas características podem acelerar o processo de desenvolvimento de aplicações envolvendo não somente a manganita de ítrio, mas também outros compostos multiferroicos.

Diante desses fatores, o presente trabalho tem como intenção a análise dos defeitos e domínios topológicos, estudando aspectos como separação dos domínios, evolução temporal, efeitos decorrentes da variação da temperatura, relação entre os parâmetros de ordem, entre outros.

Como resultado desse esforço, o presente capítulo apresentará os resultados obtidos por meio da resolução numérica das equações diferenciais deduzidas no capítulo [Teoria de Landau em Manganitas Hexagonais](#) e que regem o sistema multiferroico do YMnO_3 . Outrossim, destaca-se o estudo da formação e evolução dos defeitos e domínios topológicos existentes no material. Para este fim, utilizam-se gráficos e ilustrações que permitem acessar os detalhes físicos e pautar considerações importantes sobre o sistema, comparando-se, sempre que possível, os resultados obtidos com a literatura científica vigente sobre o assunto.

4.1 Visualização de Defeitos Topológicos no YMnO_3

Em geral, estudar a evolução temporal dos defeitos topológicos amplia o conhecimento teórico do material analisado, no caso o YMnO_3 . Isso permite que novas aplicações sejam teorizadas e, posteriormente, testadas em laboratórios [112]. Logo, o primeiro foco de estudo desta dissertação foi a visualização dos defeitos topológicos no material multiferroico analisado visualizado em termos dos três parâmetros de ordem, P , Q e Φ , que definem a energia livre. Para esse propósito, realizou-se a resolução numérica das equações (2.25), (2.26) e (2.27) utilizando as metodologias numéricas do Método de Runge-Kutta de segunda ordem e do método das diferenças finitas, além dos valores fornecidos na tabela 2.1.

O acompanhamento da evolução temporal dos parâmetros de ordem fez uso de uma rede quadrada de lado $N = 2000$ com condições periódicas de contorno. Inicialmente, para cada sítio da rede são atribuídos valores aleatórios iniciais para P , Q_x e Q_y dentro do intervalo $(-1, 1)$, como mostra a Figura 4.1. O passo de integração temporal foi definido como $\Delta t = 0,01$ e o espaçamento de cada sítio como $\Delta x = \Delta y = 0,1\text{nm}$ [113]. Define-se por iteração o cálculo de todos os sítios da rede em um mesmo instante temporal, sendo realizadas um total de 5×10^5 iterações. Estas condições de resolução manter-se-ão válidas, exceto se indicado previamente o contrário.

Como resultado direto da resolução numérica, obtêm-se os gráficos do modo de polarização

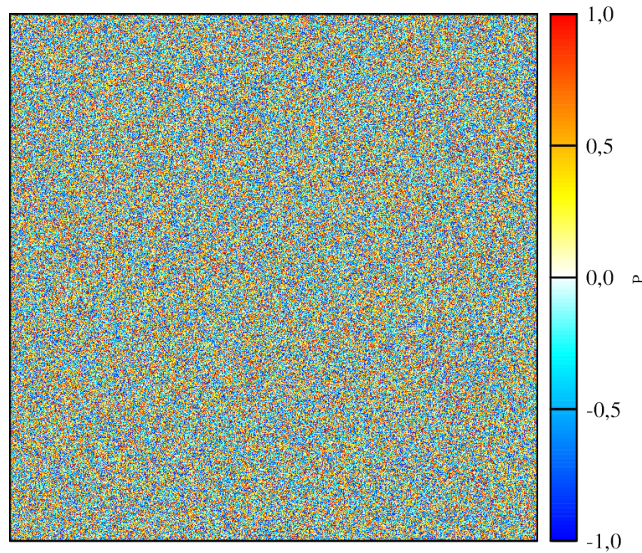


Figura 4.1: Disposição inicial aleatória dos parâmetros de ordem. Em termos práticos, a figura representa uma seção bidimensional com tamanho de $200 \times 200\text{nm}$

P medidos em angstroms e presentes na Figura 4.2. As imagens da topologia do sistema demonstram a formação de padrões de faixa ou *stripe domains* que surgem em cristais RMnO_3 que evoluem abaixo da temperatura de transição de fase T_c [114]. Conforme explicitado, nossas resoluções numéricas iniciadas aleatoriamente reproduzem o relaxamento do material, resultando na formação dos padrões de vórtices e outras estruturas topológicas observados na Figura 4.2.

Nota-se que a polarização é restringida a dois domínios topológicos de valores opostos, orientados no que seria o eixo vertical do plano cristalográfico. Outrossim, os resultados obtidos numericamente apresentam grande semelhança topológica quando comparados com os resultados experimentais obtidos por Griffin et al. [61]. Embora tal comparação não seja capaz, por si só, de comprovar o método adotado nesta pesquisa, tem-se uma base sólida e passível de comparação com resultados experimentais e, como demonstrado em publicações posteriores às dos autores citados, consiste em uma ferramenta válida no estudo de compostos multiferroicos.

Outra validação para a metodologia aqui aplicada pode ser encontrada ao analisar, em simultâneo, o comportamento dos três parâmetros de ordem presentes na equação da energia livre. A Figura 4.3 permite comparar o comportamento dos parâmetros P , Φ e Q em regiões de interesse, como paredes de domínio, vórtices e antivórtices. Nota-se que as paredes de domínio apresentam valores de polarização elétrica próximos de zero, ao mesmo tempo que a amplitude de trimerização registrada nessas regiões é menor do que 1. Esse fato condiz com a teoria vigente, visto que a polarização elétrica no YMnO_3 tem origem na distorção da estrutura cristalina, e regiões onde a distorção é nula ou mínima resultam em cenários com pouca ou nenhuma polarização elétrica.

Outra característica notável é a presença de seis estados degenerados de Φ correspondendo à alternância da polarização nessas regiões. De acordo com Artyukhin et al. [32], regiões onde $P > 0$ correspondem a estados em que $\Phi = 0; +2\pi/3; -2\pi/3$ ou $\alpha_+; \beta_+; \gamma_+$, respectivamente. Em contrapartida, áreas onde $P < 0$ apresentam estados com $\Phi = +\pi/3; \pi; -\pi/3$ ou $\alpha_-; \beta_-; \gamma_-$, respectivamente. Esse comportamento, previsto teoricamente, pode ser observado analisando as Figuras 4.3 e serve como validação do modelo de estudo proposto.

Embora as análises realizadas sobre o sistema multiferroico sejam válidas e suscetíveis de extrapolação para o ambiente laboratorial, elas representam um modelo bidimensional que constitui uma abstração simplificada da realidade física tridimensional. Dessa maneira, optou-se por realizar a resolução numérica das equações tridimensionais utilizando uma rede cúbica

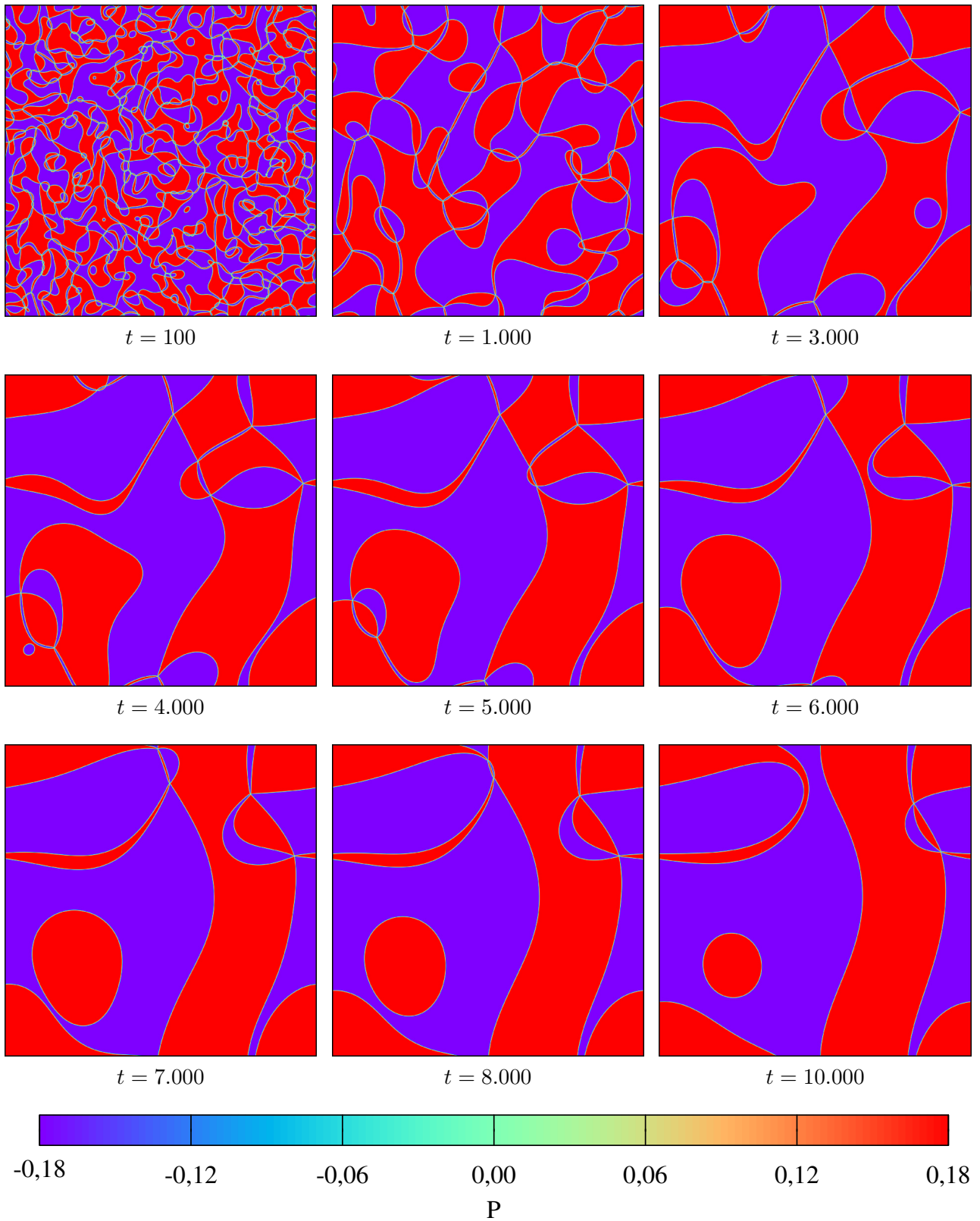


Figura 4.2: Gráficos da polarização elétrica P para diferentes instantes de tempo.

de lado $N = 320$, de modo a aproximar o sistema do cenário de aplicações em filmes finos comumente estudados em laboratórios [115].

Tanto as condições iniciais dos parâmetros quanto os métodos numéricos utilizados foram mantidos em relação às simulações bidimensionais, exceto pelas adaptações necessárias à implementação tridimensional. Como resultado, são apresentadas pela Figura 4.4 a evolução

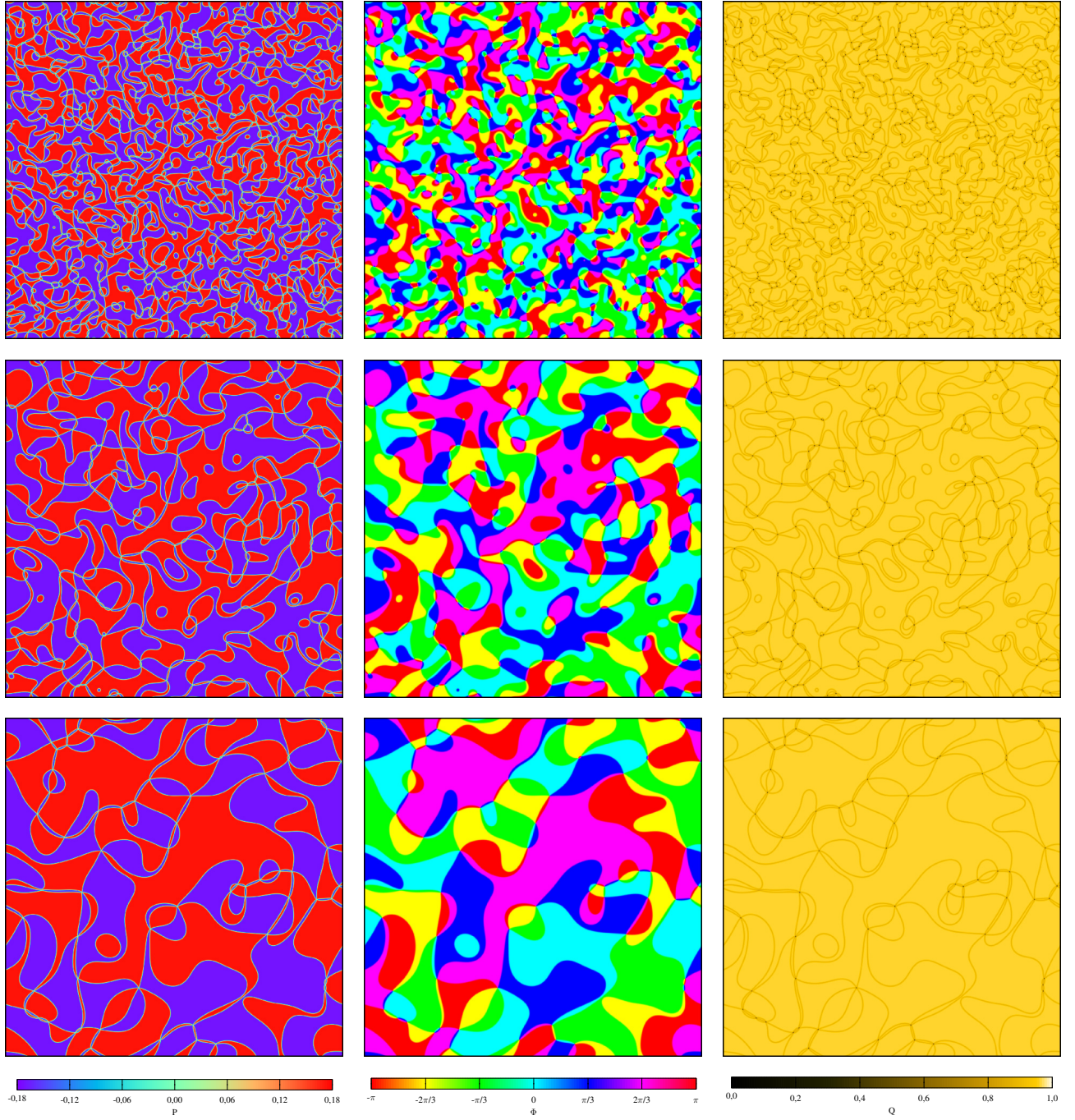


Figura 4.3: Disposição dos defeitos topológicos em relação a cada um dos parâmetros da energia livre. A coluna à esquerda apresenta os valores da polarização elétrica P . A coluna central retrata o sistema a partir dos ângulos azimutais Φ . Já a coluna à direita expõe os dados relativos à amplitude de trimerização Q . As figuras apresentadas na mesma linha encontram-se no mesmo instante temporal, sendo a primeira linha obtida no tempo $t = 94$, a segunda auferida no tempo $t = 353$ e a última no tempo $t = 1.328$.

temporal do modo de polarização elétrica P para um cenário tridimensional. Observa-se nela a manutenção do comportamento descrito no cenário bidimensional de crescimento dos domínios topológicos e aniquilação mútua das estruturas de vórtices presentes em abundância em tempos iniciais.

A fim de visualizar a morfologia tridimensional das paredes de domínio e a rede de defeitos topológicos, empregou-se a impressão de isosuperfícies correspondentes a $P = 0$. Conforme discutido anteriormente, uma vez que a polarização elétrica P assume valores positivos e nega-

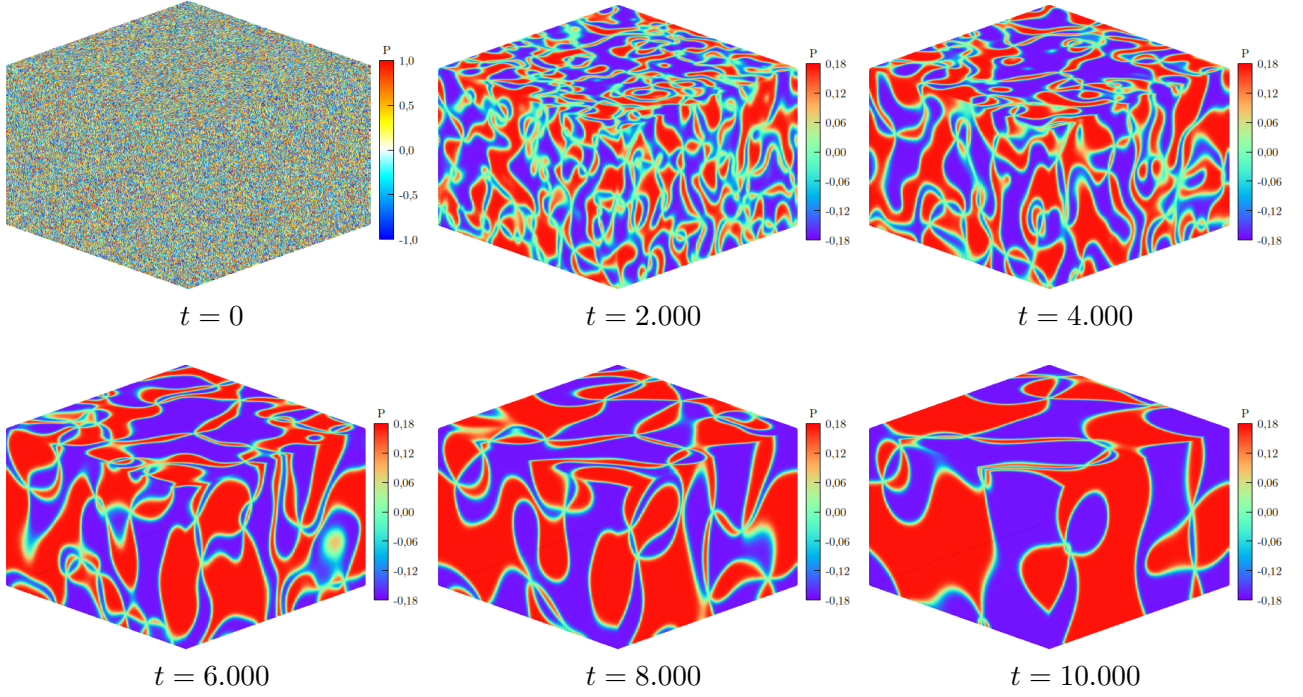


Figura 4.4: Representação tridimensional da polarização elétrica P para diferentes instantes de tempo.

tivos nos seis estados degenerados de trimerização, a transição entre os diferentes domínios é separada por uma região denominada parede de domínio ferroelétrica, cuja polarização torna-se nula. Desta forma, as isosuperfícies construídas para valores próximos de zero delimitam com precisão a localização das paredes de domínio no volume estudado.

A Figura 4.5 apresenta estas isosuperfícies para diferentes instantes de tempo. Observa-se que as paredes de domínio não são superfícies planas, mas sim estruturas curvas que se organizam em uma rede tridimensional complexa. Nos pontos onde múltiplas paredes se encontram, identificam-se os vórtices e antivórtices, funcionando como núcleos nos quais a fase Φ gira e a polarização se anula. A evolução temporal destas isosuperfícies revela o crescimento gradual dos domínios e a aniquilação de defeitos conforme o sistema relaxa em direção ao estado fundamental.

Esta representação tridimensional complementa as análises bidimensionais apresentadas anteriormente, revelando características importantes do comportamento do sistema. De acordo com Li et al. [110], nas manganitas hexagonais, as paredes de domínio ferroelétricas estão acopladas com as paredes de domínio estruturais, formando uma configuração topológica protegida. Este acoplamento é consequência direta da ferroeletricidade imprópria do material, de modo que a parede de domínio que separe diferentes orientações de trimerização também carregará uma parede de domínio ferroelétrica.

Outra característica presente nas análises topológicas é a formação de estruturas de vórtices e antivórtices nos pontos onde múltiplas paredes se encontram. De acordo com Cano [63], cada vórtice centraliza seis domínios estruturais diferentes representados pelos seis estados degenerados do parâmetro Φ , embora existam somente dois estados de polarização.

A evolução temporal destes defeitos topológicos revela que os vórtices não são apenas pontos de encontro entre paredes de domínio, mas também governam o processo de ordenação por meio da aniquilação mútua. As Figuras 4.5 e 4.2 demonstram claramente a redução gradual da densidade de vórtices, com as paredes de domínio tornando-se menos tortuosas e mais espaçadas à medida que o sistema evolui. Este comportamento está em consonância com os resultados experimentais de microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de transmissão reportados por Chae et al. [114].

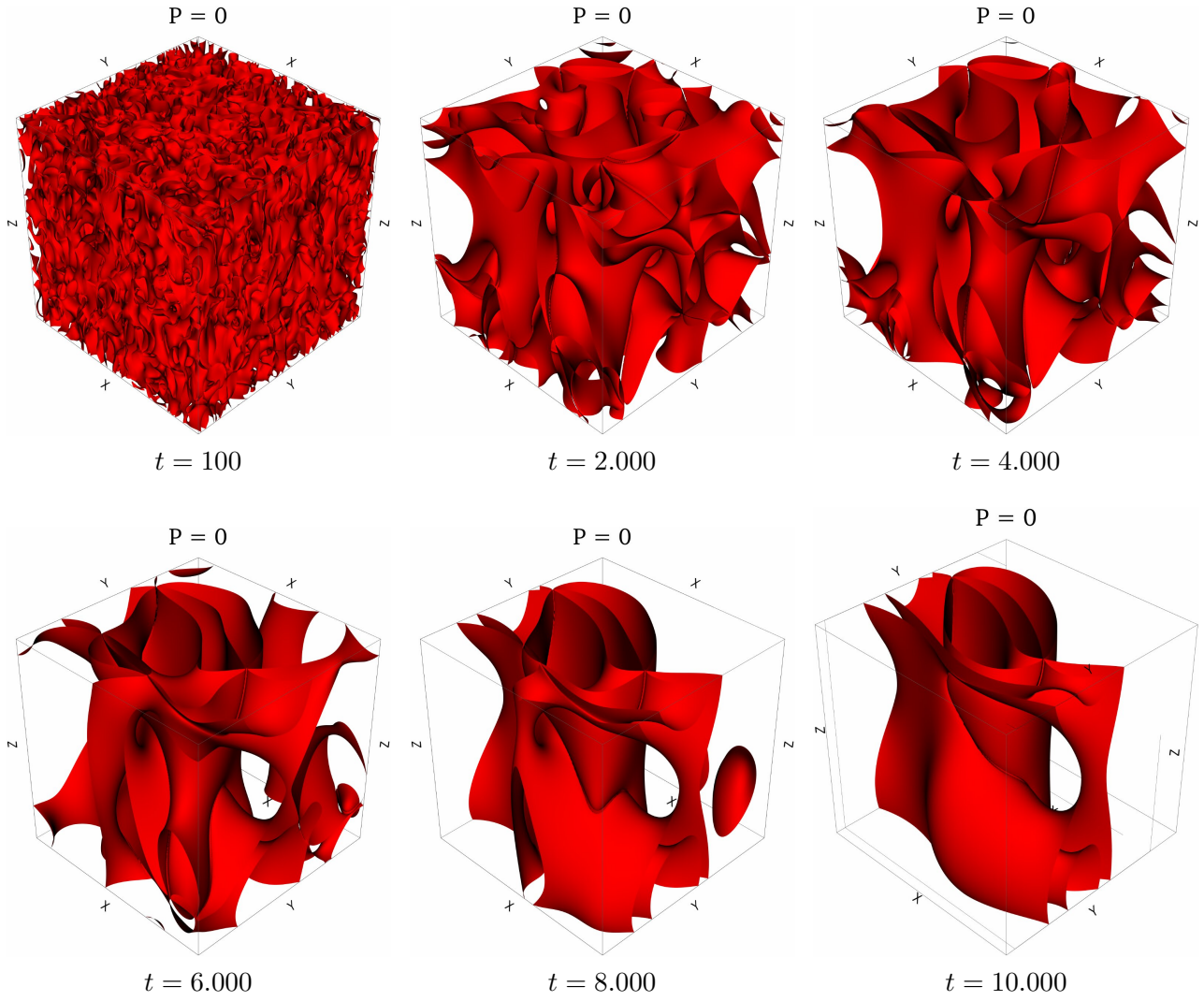


Figura 4.5: Gráficos de isosuperfície $P = 0$ retratando as paredes de domínio que delimitam regiões de polarização opostas, bem como a presença das estruturas de vórtices.

4.2 Análise da Evolução Temporal de Vórtices e Antivórtices

Conforme exposto na seção anterior, detectou-se para o YMnO_3 a presença de diversas estruturas topológicas, sendo as estruturas de vórtices e antivórtices o foco de análise desta seção. Estes defeitos topológicos correspondem a pontos singulares onde múltiplas paredes de domínio se encontram, caracterizando-se pela rotação da fase Φ em torno de um núcleo onde a polarização P se anula e a amplitude de trimerização Q apresenta valores reduzidos [32].

A fim de investigar a evolução temporal dessas estruturas, foram realizadas 30 simulações numéricas independentes, extraindo-se os valores do parâmetro Q em cada célula da rede quadrada de lado $N = 2000$. A partir dos dados coletados, determinou-se a posição dos vórtices e antivórtices, conforme ilustrado na Figura 4.6, bem como a contabilização do número de defeitos detectados para cada instante temporal analisado.

A Figura 4.7 apresenta a evolução temporal do número de defeitos contabilizados, N_D . Observa-se que N_D decresce segundo uma lei de potência da forma $N_D \propto t^{-\alpha}$. Devido à aleatoriedade das condições iniciais, apenas os dados coletados a partir de $t > 100$ foram considerados para a análise quantitativa. O ajuste dos dados resulta em $\alpha \approx 1$, indicando que o número de vórtices e antivórtices é inversamente proporcional ao tempo, comportamento

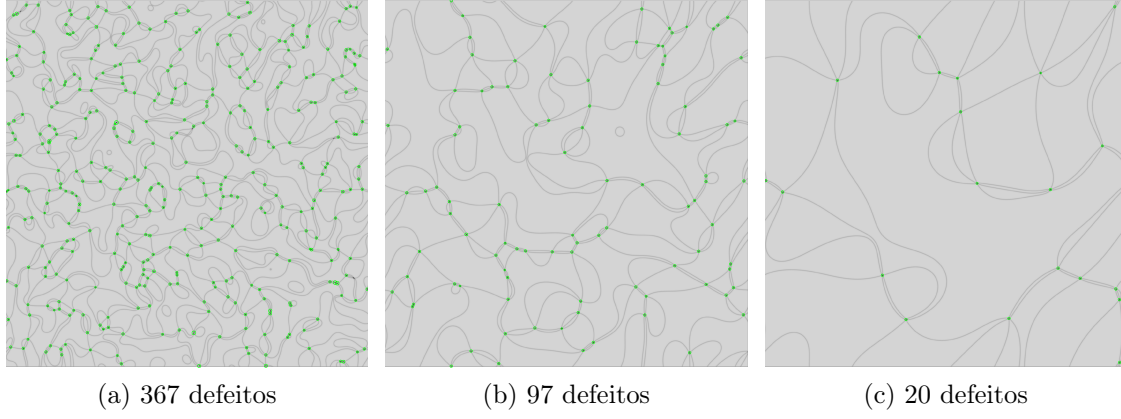


Figura 4.6: Mapas do parâmetro de amplitude Q em diferentes estágios da evolução temporal. Os pontos pretos, circulado em verde pelo programa de detecção, indicam a localização dos vórtices e antivórtices.

consistente com previsões teóricas para sistemas bidimensionais [116, 117].

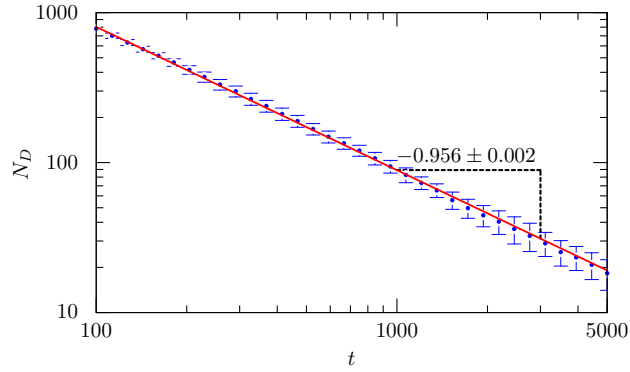


Figura 4.7: Número de vórtices e antivórtices em função do tempo. As barras de erro representam o desvio padrão calculado a partir das 30 simulações independentes.

A partir da contagem do número de defeitos, é possível estabelecer a separação média entre vórtices e antivórtices. Para um sistema bidimensional, como é o caso desta análise, a separação média S pode ser estimada como $S \sim \rho_{\text{def}}^{-1/2}$, onde $\rho_{\text{def}} = N_D/A$ é a densidade superficial de defeitos. Essa relação é uma consequência direta do escalonamento da densidade de defeitos com o comprimento característico, conforme discutido por Bray [118]. Desse modo, adota-se a equação (4.1) para o cálculo da separação média entre os defeitos.

$$S = \sqrt{\frac{A}{N_D}}. \quad (4.1)$$

A Figura 4.8 apresenta a evolução temporal da separação média $S(t)$ entre vórtices e antivórtices. Conforme previsto teoricamente, $S(t)$ segue um comportamento de lei de potência, com expoente $\beta_S \approx 0,5$. Este comportamento e valor para o expoente são consistentes com a relação esperada entre a separação média dos defeitos e o tamanho característico dos domínios, uma vez que ambas as grandezas refletem a mesma escala física subjacente durante o processo de ordenamento [117]. A análise detalhada do comprimento característico $\ell(t)$ e sua relação com a lei de potência será apresentada na seção seguinte.

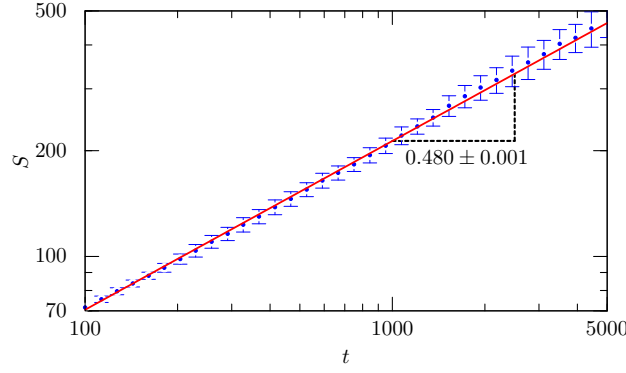


Figura 4.8: Separação média entre vórtices e antivórtices em função do tempo. As barras de erro representam o desvio padrão calculado.

4.3 Lei de Escala Temporal

Um tratamento comum nos estudos de sistemas com defeitos topológicos é quantificar a separação média dos defeitos calculando o comprimento de correlação característico $\ell(t)$. Em muitos casos, ele é obtido por meio da equação (4.2), na qual $C(r)$ corresponde à autocorrelação espacial do sistema e r representa a distância entre os diferentes pontos analisados [119].

$$C(r) \Big|_{r=\ell} = 0,5 \quad (4.2)$$

Desse modo, para o sistema multiferroico estudado e com base na descrição teórica apresentada, foram calculados os valores de autocorrelação espacial em diferentes instantes de tempo. Para garantir maior precisão estatística, realizaram-se 20 resoluções numéricas das equações (2.25), (2.26) e (2.27) em uma rede quadrada de lado $N = 2000$, calculando para cada resolução os valores de autocorrelação espacial, aqui denotados por $AC(r)$. Em seguida, para cada instante de tempo, calculou-se a média aritmética simples de todos os coeficientes de autocorrelação obtidos nas diferentes simulações.

Como resultado, obtém-se o gráfico apresentado na Figura 4.9. Nota-se que, nos estágios iniciais, a autocorrelação diminui rapidamente com o aumento da distância até se aproximar de zero. Isso sugere que, inicialmente, a polarização P de cada sítio da rede não possui correlação com sítios distantes. Entretanto, em fases temporais mais avançadas, observa-se uma suavização na curva de $AC(r)$ e a manutenção da correlação espacial mesmo para distâncias maiores. Este comportamento indica o aumento no tamanho dos domínios topológicos na rede, uma vez que sítios ainda que distantes mantêm correlação espacial significativa entre si.

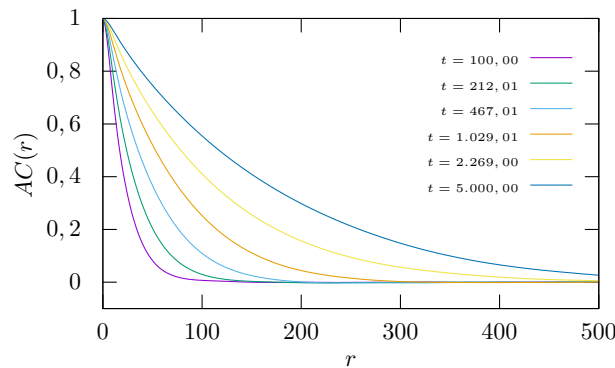


Figura 4.9: Gráfico da autocorrelação espacial calculada para 20 resoluções numéricas. As diferentes cores demonstram o comportamento da curva de autocorrelação para diferentes instantes temporais

Com base nos dados coletados da autocorrelação espacial do sistema, a equação (4.2) é empregada com o intuito de calcular o comprimento característico $\ell(t)$ para diferentes instantes temporais. Esta grandeza mede a distância típica a partir da qual a correlação entre sítios da rede cai pela metade, indicando o tamanho médio dos domínios topológicos. Ao acompanhar a evolução de $\ell(t)$ ao longo do tempo, observa-se o crescimento dos domínios e a eliminação gradual dos defeitos à medida que o sistema se aproxima do equilíbrio.

A Figura 4.10 apresenta o comportamento do comprimento característico $\ell(t)$ ao longo do tempo, revelando um crescimento descrito por uma lei de potência da forma $\ell(t) = Ct^\beta$, onde C é uma constante de proporcionalidade e β é o expoente de crescimento. Este comportamento é característico de processos de ordenamento em sistemas fora do equilíbrio, nos quais a dinâmica dos defeitos topológicos governa a relaxação do sistema ao longo do tempo. O valor de $\beta = 0,5$, obtido por meio do ajuste dos dados, está em concordância com a literatura científica vigente [117].

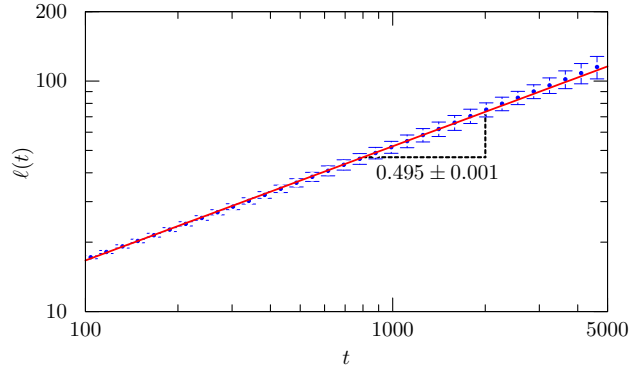


Figura 4.10: Comprimento característico em função do tempo. A linha vermelha corresponde ao ajuste dos dados representados pelas barras de erro em azul.

4.4 Influência da Temperatura

Todas as análises realizadas até o presente momento consideraram o valor do coeficiente a constante, o que corresponde a um tratamento numérico desenvolvido a temperatura constante, sendo neste caso próximo ao zero absoluto. Todavia, a fim de avaliar se o comportamento de lei de potência observado para o crescimento dos domínios se mantém em diferentes regimes de temperatura, incorporou-se a dependência de a com a temperatura, dada por $a(T) = a(T - T_c)/T_c$, com $T_c = 1270\text{K}$ para o YMnO_3 .

Os resultados desta análise estão dispostos na Figura 4.11. Observa-se para todas as temperaturas analisadas a manutenção da lei de potência $\ell(t) = Ct^\beta$ já identificada. Entretanto, nota-se uma redução no valor do expoente β à medida que a temperatura se aproxima de T_c . Este comportamento indica que os domínios topológicos crescem em um ritmo mais lento nas proximidades da transição de fase.

A razão por trás deste comportamento encontra-se na ferroeletricidade imprópria do YMnO_3 . Como a polarização P é induzida pela trimerização Q através do acoplamento $-gQ^3P \cos(3\Phi)$ [32], uma diminuição na amplitude de Q próximo à transição de fase reduz a magnitude da polarização induzida. Consequentemente, a ordenação e o crescimento dos domínios tornam-se menos efetivos, resultando em uma dinâmica mais lenta refletida na diminuição do expoente β .

A fim de expandir a compreensão acerca da influência da temperatura sobre o sistema multiferroico estudado, foram realizadas duas análises: a primeira focada no comportamento dos valores médios dos parâmetros de ordem e a segunda na evolução da topologia bidimensional do sistema para diferentes temperaturas.

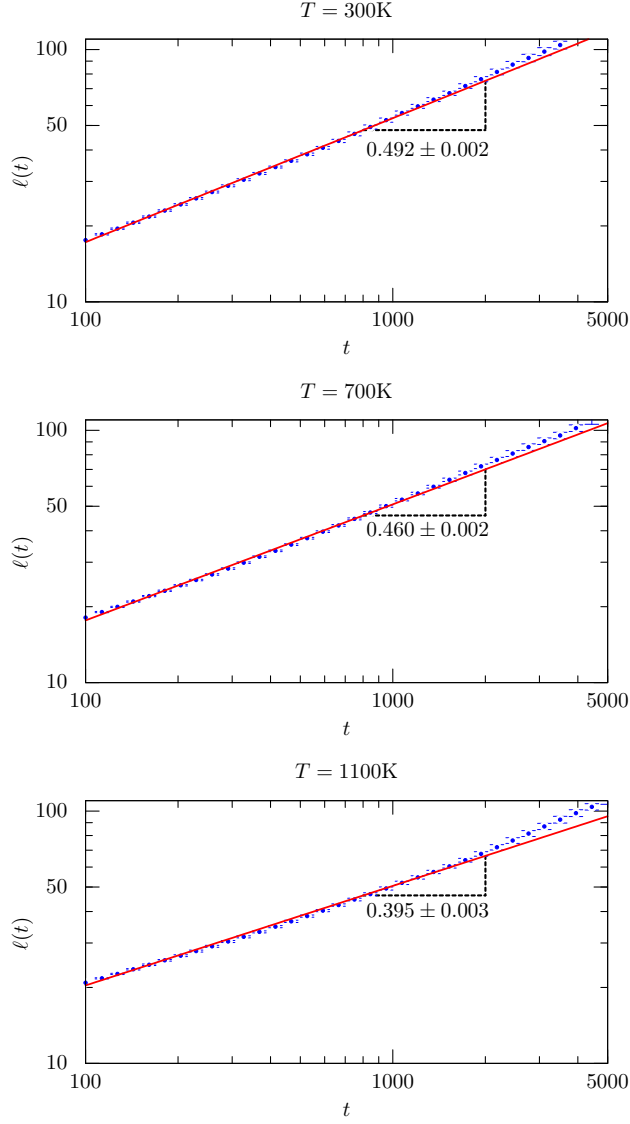


Figura 4.11: Gráficos do comprimento característico calculado para o sistema em diferentes temperaturas.

A primeira análise buscou determinar os valores médios de Q e P ao longo da evolução temporal. Para cada temperatura inteira no intervalo $[300, 1300]$, K, o sistema foi evoluído por 5×10^5 iterações em redes bidimensionais de tamanho $N = 2000$, calculando-se ao final de cada resolução a média aritmética dos parâmetros sobre todos os sítios da rede.

Os resultados desta primeira análise são apresentados nas Figuras 4.12 e 4.13. A partir delas, é possível extrair duas observações importantes. A primeira diz respeito à diminuição da magnitude dos parâmetros de ordem à medida que a temperatura de simulação se aproxima da temperatura de transição T_c . Este comportamento está em consonância com a definição dos parâmetros de ordem de serem nulos na fase simétrica ($T > T_c$) e crescentes à medida que o sistema se afasta da temperatura de transição em direção à fase ordenada ($T < T_c$).

A segunda observação relaciona-se ao comportamento crítico do parâmetro de ordem Q nas proximidades da transição de fase. Conforme ilustrado na Figura 4.12, o decaimento de Q segue uma lei de potência da forma $Q \sim (T_c - T)^\beta$, onde $T_c = 1270$ K é a temperatura de transição e $\beta \approx 0,5$ é o expoente crítico obtido do ajuste aos dados. O valor obtido para o expoente β encontra-se em bom acordo com o cálculo puramente numérico realizado por Zhang et al. [120].

A Figura 4.13 mostra o módulo da polarização média $\langle |P| \rangle$ em função da temperatura. Devido ao fato de P assumir valores positivos ou negativos conforme a orientação dos domínios,

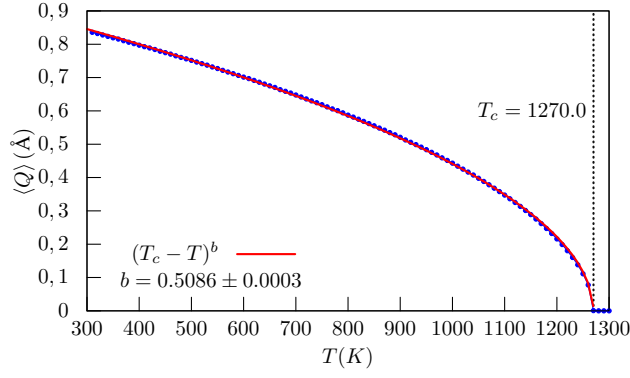


Figura 4.12: Dependência térmica do valor médio do parâmetro de ordem Q . A linha sólida representa o ajuste segundo a lei de potência $Q \sim (T_c - T)^\beta$, com $T_c = 1270$ K e $\beta \approx 0,5$.

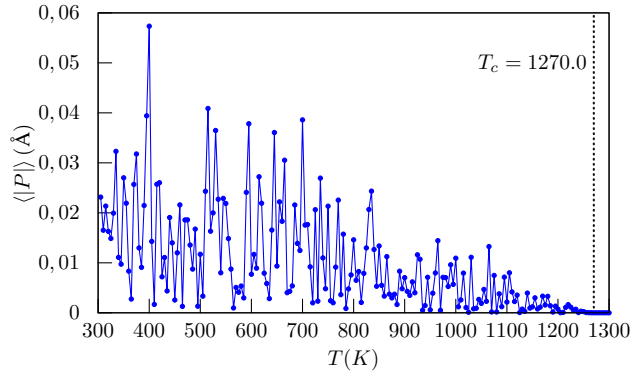


Figura 4.13: Comportamento do módulo da polarização $|P|$ em função da temperatura, evidenciando o decaimento da polarização à medida que T se aproxima de T_c .

a média $\langle P \rangle$ sobre toda a rede é sensível às flutuações das áreas dos domínios decorrentes da evolução temporal. Dessa forma, obtêm-se valores não nulos e oscilantes para $\langle P \rangle$ em cada temperatura, refletindo-se no comportamento irregular apresentado na figura.

A segunda análise consistiu na investigação qualitativa da evolução temporal da topologia do sistema em diferentes faixas de temperatura. A Figura 4.14 apresenta a evolução temporal das configurações de polarização para três temperaturas selecionadas, sendo elas 300K, 700K e 1100K. Em cada linha, a evolução ocorre da esquerda para a direita, permitindo visualizar o crescimento dos domínios e a aniquilação de defeitos ao longo do tempo.

Para melhor visualização, os valores da barra de cores foram ajustados para cada faixa de temperatura de modo a evidenciar que a topologia dos domínios é mantida, embora com magnitudes de polarização progressivamente menores à medida que a temperatura aumenta. Outrossim, observa-se que o ordenamento do sistema e a formação das estruturas topológicas são mais rápidos em temperaturas mais baixas, tornando-se mais lento à medida que T se aproxima de T_c .

Este comportamento da topologia está diretamente relacionado à redução do expoente β observada na análise do comprimento característico na Figura 4.11. De modo geral, quanto mais próximo da transição de fase, mais lenta é a dinâmica de crescimento dos domínios, resultando em configurações topológicas menos evoluídas para um mesmo intervalo de tempo.

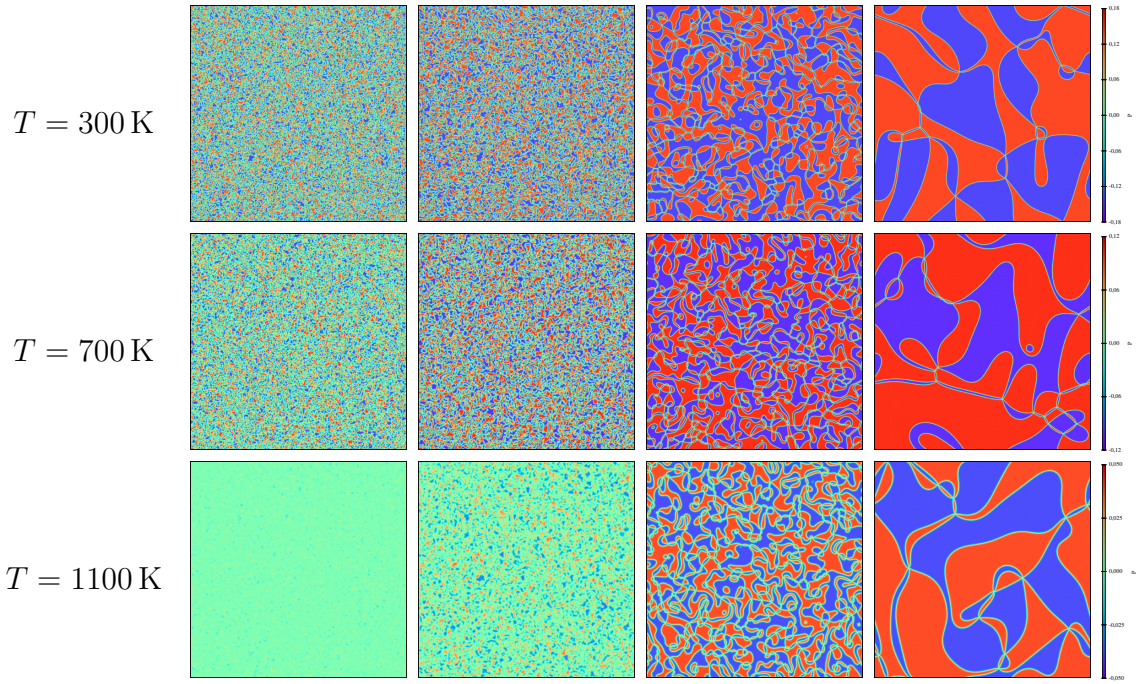


Figura 4.14: Gráficos da evolução temporal da polarização elétrica medida pelo parâmetro de ordem P para diferentes temperaturas. As colunas, da esquerda para a direita, correspondem aos tempos $t = 5$, $t = 11$, $t = 155$ e $t = 4.200$, respectivamente.

4.5 Correlação Temporal

Até o momento, as análises concentraram-se na evolução espacial dos domínios e defeitos topológicos, bem como nos efeitos da temperatura sobre o sistema. Todavia, a compreensão da evolução temporal pode ser também caracterizada por meio do cálculo da correlação temporal. A função de correlação, dada pela equação (3.13), fornece informações sobre como as configurações em tempos futuros estão relacionadas com um momento anterior do mesmo sistema.

Dessa maneira, esta seção tem como objetivo o estudo da correlação temporal do sistema multiferroico YMnO_3 sob duas condições. A primeira condição se dá para um regime de temperatura constante, representada pela utilização do coeficiente a fixo. Por sua vez, a segunda condição trata o mesmo coeficiente como sendo uma função da temperatura $a(T)$, do mesmo modo como foi explorado na seção anterior.

Para ambas as realizações, optou-se por manter as condições de resolução numérica aplicadas para a rede bidimensional descritas no início deste capítulo. Dois tipos de análise foram realizados. A primeira calcula a correlação entre a condição inicial ($t = 0$) e todos os instantes posteriores, permitindo avaliar a perda de memória do sistema em relação ao estado inicial aleatório. No segundo, a correlação é calculada a partir de um momento onde os defeitos topológicos já estão bem estabelecidos, tomando $t = 100$ como referência, o que corresponde a 10 mil iterações considerando $\Delta t = 0,1$ por iteração.

As Figuras 4.15 e 4.16 apresentam os resultados obtidos para a condição de análise tomando a fixo. Em ambas as figuras, percebe-se o comportamento de decaimento da correlação para instantes temporais cada vez mais espaçados. A queda abrupta observada na Figura 4.15 é justificada pela aleatoriedade dos parâmetros de ordem no estado inicial. Estes parâmetros, com o passar do tempo, obedecem somente às equações diferenciais que regem o comportamento do sistema, perdendo qualquer memória que tenham de sua condição inicial. Esta característica é um bom indicativo de que a condição inicial não produz efeitos a longo prazo na estruturação da topologia do sistema multiferroico.

Por sua vez, a Figura 4.16 revela que a correlação decai de forma gradual, mantendo-se ainda

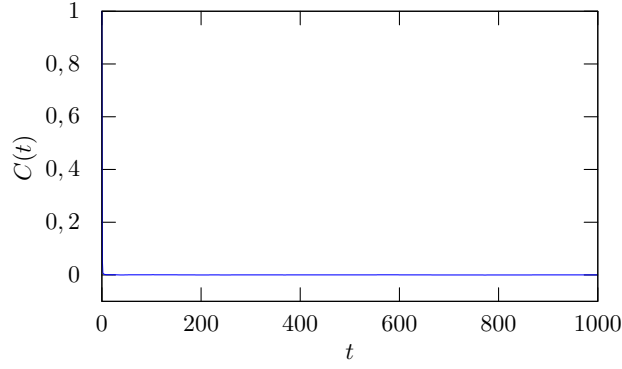


Figura 4.15: Correlação temporal calculada a partir da condição inicial para o regime de temperatura constante próximo de zero.

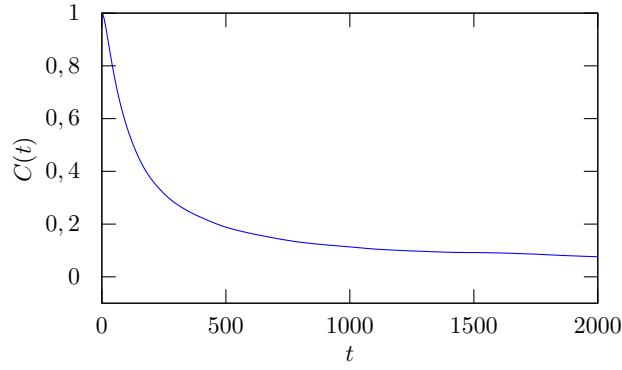


Figura 4.16: Correlação temporal calculada a partir de $t = 100$ para o regime de temperatura constante próximo de zero.

detectável mesmo para intervalos de tempo consideravelmente grandes. Este comportamento indica que a configuração dos defeitos topológicos em $t = 100$, momento em que já se encontram estruturados, ainda exerce influência sobre a evolução do sistema em instantes posteriores, embora de forma cada vez menos pronunciada à medida que o tempo avança.

As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam os resultados obtidos para a correlação temporal incorporando a dependência $a(T)$, analisando para as temperaturas 300 K, 700 K e 1100 K. Na Figura 4.17, que mostra a correlação calculada a partir da condição inicial, observa-se a manutenção do comportamento de rápido decaimento da correlação observado em 4.15. Mais uma vez, este comportamento é justificado pela aleatoriedade dos parâmetros de ordem no estado inicial e independe da temperatura.

Por sua vez, a Figura 4.18 apresenta a correlação calculada a partir de $t = 100$. Diferentemente do caso anterior, o decaimento ocorre de forma mais gradual para todas as temperaturas, com a correlação mantendo-se presente para espaçamentos temporais considerados grandes. Ademais, observa-se que a curva para $T = 1100$ K apresenta um decaimento mais lento em comparação com as temperaturas mais baixas, indicando que a dinâmica de relaxação é mais lenta nas proximidades da transição de fase. Embora a diferença seja pequena em magnitude, este comportamento está de acordo com a redução do expoente β observada na análise do comprimento característico para altas temperaturas, reforçando a relação entre a formação mais lenta dos defeitos topológicos e a persistência da correlação temporal.

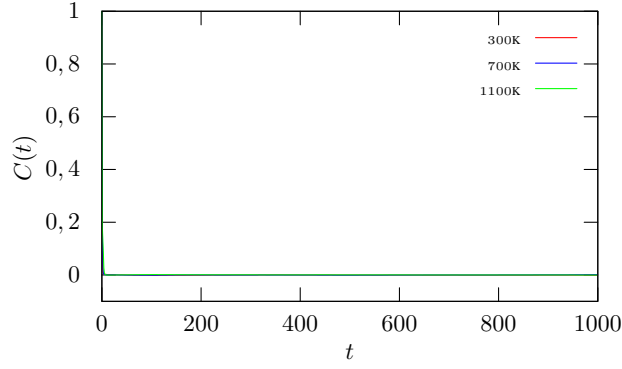


Figura 4.17: Correlação temporal calculada a partir da condição inicial para diferentes temperaturas.

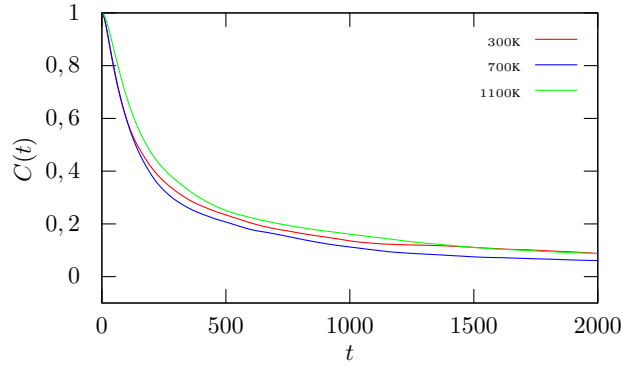


Figura 4.18: Correlação temporal calculada a partir de $t = 100$ para diferentes temperaturas.

4.6 Contornos da Energia Livre

Como última análise proposta nesta dissertação, investiga-se o comportamento da energia livre que define o YMnO_3 . O motivo pelo qual tal estudo se faz necessário está na necessidade de estabelecimento das condições de estabilização e organização da estruturação do material. Para este fim, calcula-se por meio da equação (2.38) os contornos da energia livre variando-se os parâmetros que a definem, exposição a um campo elétrico externo e diferentes faixas de temperatura.

A partir dos dados coletados foram confeccionados mapas topológicos da energia livre apresentados na Figura 4.19. Inicialmente, na ausência de campo externo $E = 0$, nota-se a presença dos seis estados degenerados que correspondem às seis fases de trimerização. Ademais, a presença do campo externo tem implicações na simetria da estrutura cristalina. Quanto maior a intensidade do campo aplicado, maior será sua influência sobre os domínios de polarização de direção oposta ao campo, fazendo com que haja uma mudança na estabilidade desses domínios [120].

A escala de cores foi mantida inalterada para as diferentes temperaturas para fins de demonstrar a redução nos valores máximos e mínimos da energia livre à medida que a temperatura aumenta. Para $T = 0 \text{ K}$, os contornos atingem valores de até 0,7, enquanto para $T = 900 \text{ K}$ esse valor reduz-se para 0,4. Esta diminuição reflete a aproximação do sistema da temperatura de transição $T_c = 1270 \text{ K}$, onde a barreira de energia entre os estados degenerados tende a zero e o sistema transita para a fase paráelétrica.

Nota-se também que, para cada temperatura, os valores máximos e mínimos são simétricos, indicando que os seis estados degenerados permanecem energeticamente equivalentes mesmo sob o efeito da temperatura. Esta simetria é característica da fase ferroelétrica do YMnO_3 .

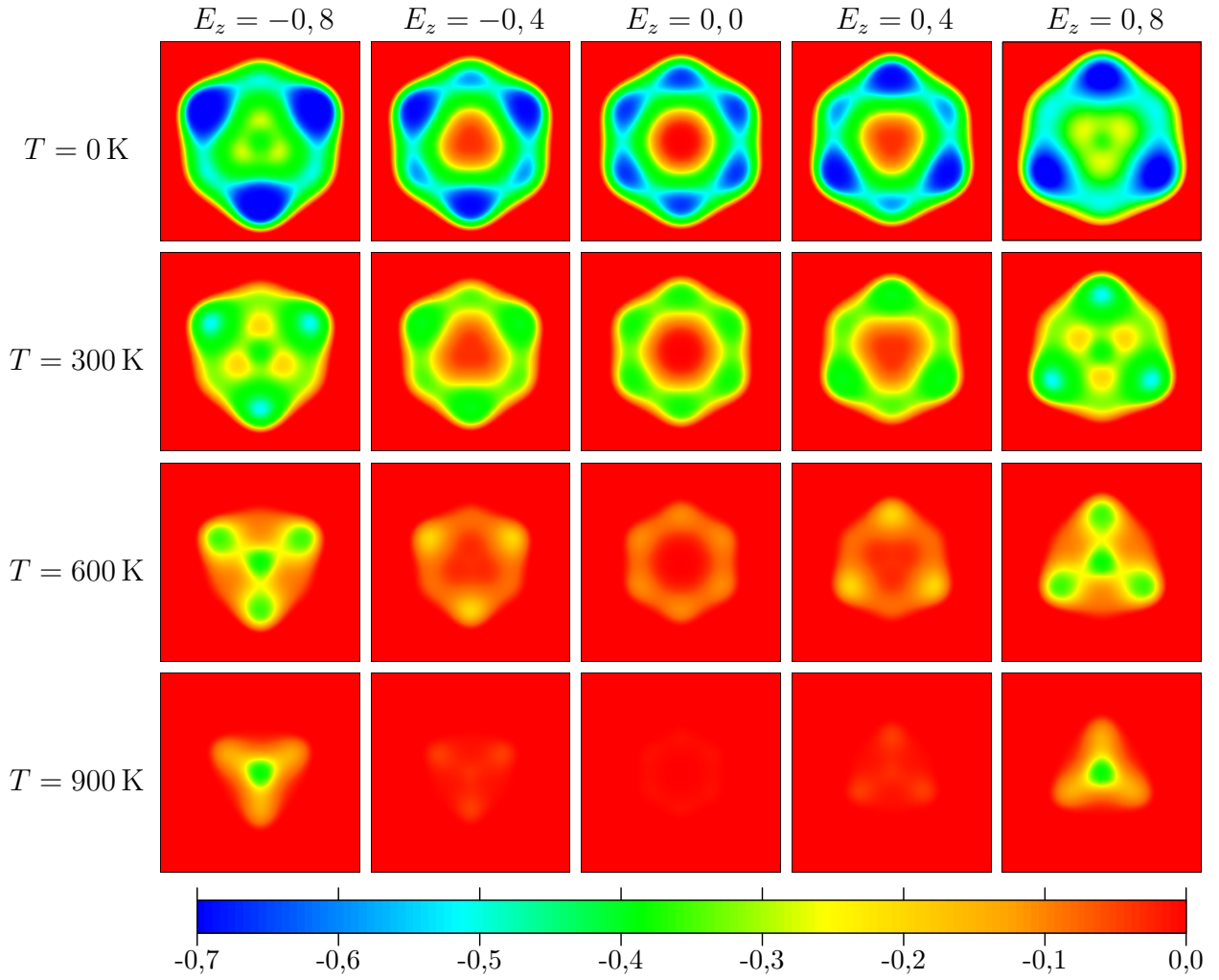


Figura 4.19: Contornos da energia livre em termos dos parâmetros de ordem para diferentes faixas de temperatura e expostos a diferentes campos elétricos externos.

e está diretamente relacionada à natureza imprópria de sua ferroeletricidade como discutido exaustivamente em momentos anteriores [32].

Ademais, observa-se uma diminuição gradual do tamanho dos contornos energéticos e da profundidade dos mínimos de energia associados aos seis vales. Tal comportamento está em consonância com a literatura científica vigente, uma vez que a transição estrutural de fase ligada ao processo de trimerização, cujo início se dá a partir da estrutura não distorcida $P6_3/mmc$, é atribuída ao surgimento do comportamento ferroelétrico característico das manganitas hexagonais $RMnO_3$ ($R = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$ ou Sc) [32, 120].

Conclusões

Este trabalho teve como objetivo a investigação da dinâmica dos domínios e defeitos topológicos em materiais multiferroicos, tomando como modelo de pesquisa a manganita hexagonal YMnO_3 . Por meio do tratamento fenomenológico de Landau e das equações de Ginzburg-Landau dependentes do tempo, obteve-se a evolução temporal dos parâmetros de ordem Q , Φ e P . Para este fim, empregaram-se métodos numéricos como o método de Runge-Kutta de segunda ordem e o método das diferenças finitas, além da utilização das bibliotecas FFTW e `OpenCV` no pós-processamento e análise dos dados obtidos.

Dentre as análises realizadas, destaca-se o comportamento como lei de potência para o comprimento característico dos domínios, definido a partir da autocorrelação espacial da polarização e estabelecido como $\ell(t) = Ct^\beta$ em todas as temperaturas analisadas. Este comportamento, além de estar de acordo com a literatura científica, permite a caracterização do crescimento dos domínios com base na etapa temporal em que o sistema se encontra. Ademais, observou-se também que o expoente β diminui à medida que a temperatura se aproxima da transição de fase $T_c = 1270 \text{ K}$, indicando uma dinâmica de crescimento mais lenta, efeito atribuído à natureza imprópria da ferroeletricidade do material estudado.

Outrossim, a análise das isosuperfícies de polarização nula permitiu visualizar a morfologia tridimensional das paredes de domínio e a rede de defeitos topológicos. A partir delas é possível visualizar a organização complexa das paredes de domínio que se encontram formando estruturas de vórtices e antivórtices. Por sua vez, a evolução temporal dessas estruturas revelou o crescimento gradual dos domínios e a aniquilação progressiva dos defeitos, de acordo com o comportamento previsto pelas leis de escala.

Outro efeito da temperatura sobre o sistema multiferroico é a diminuição da amplitude de equilíbrio do parâmetro de ordem primário Q , reduzindo a amplitude do equilíbrio e, por consequência, a magnitude da polarização elétrica P . Esta propriedade corrobora as análises teóricas e experimentais descritas na literatura acadêmica de que a ferroeletricidade do YMnO_3 surge da distorção estrutural da rede cristalina.

Do ponto de vista metodológico, a abordagem empregada, combinando a eficiência da linguagem `C` e da biblioteca FFTW para a geração dos dados brutos com o `Python` e `OpenCV` voltados para a análise e visualização, mostrou-se bem-sucedida. A detecção automática de vórtices e antivórtices permitiu processar centenas de mapas de evolução temporal de forma automatizada, extraíndo informações sobre a densidade e evolução dos defeitos. Esta estratégia pode ser estendida para futuros trabalhos que envolvam análise de grandes volumes de dados em simulações numéricas.

Em relação às perspectivas futuras, diversas possibilidades se mostram promissoras. A primeira delas consiste na investigação do efeito de campos elétricos externos na dinâmica de domínios e na estabilidade dos defeitos topológicos. Outra frente de investigação futura diz respeito ao estudo de sistemas com diferentes geometrias e condições de contorno. Neste trabalho, adotaram-se condições periódicas de contorno e redes quadradas regulares. No entanto, a inclusão de superfícies e interfaces, bem como a consideração de geometrias confinadas como filmes finos, poderia revelar novos fenômenos relacionados à ancoragem de paredes de domínio e à nucleação de defeitos em escalas reduzidas.

Outra medida passível de estudo extenso é a ampliação da análise para outros materiais da família das manganitas hexagonais, como HoMnO_3 e LuMnO_3 . Embora compartilhem a mesma simetria cristalina, esses materiais apresentam diferenças nos parâmetros de rede e nas constantes fenomenológicas, o que pode levar a comportamentos dinâmicos distintos. Além disso, estudos comparativos entre diferentes compostos permitiriam identificar quais aspectos da dinâmica de domínios são universais e quais dependem das propriedades inerentes de cada material.

Do ponto de vista teórico, uma extensão deste trabalho seria a inclusão de termos de gradiente de ordem superior ou de acoplamentos magnetoelétricos mais complexos na energia livre. Tais extensões poderiam capturar fenômenos mais sutis, como a interação entre paredes de domínio ferroelétricas e magnéticas.

Por fim, acredita-se que os resultados apresentados contribuem para o avanço do conhecimento sobre a dinâmica de domínios e defeitos topológicos em multiferroicos impróprios, em especial para a manganita de ítrio. A compreensão detalhada desses fenômenos é fundamental para o desenvolvimento de dispositivos baseados em materiais multiferroicos, nos quais o controle da microestrutura e a manipulação de defeitos podem ser explorados para obter novas funcionalidades. As metodologias desenvolvidas e os resultados obtidos nesta dissertação fornecem, portanto, uma base sólida para futuras investigações, tanto do ponto de vista fundamental quanto aplicado.

Referências Bibliográficas

- [1] W. Callister and D. Rethwisch, *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*. Wiley, 5 ed., 2012.
- [2] L. C. Voumik and T. Sultana, “Impact of urbanization, industrialization, electrification and renewable energy on the environment in brics: fresh evidence from novel cs-ardl model,” *Heliyon*, vol. 8, p. e11457, nov 2022.
- [3] B. Kargi and M. Coccia, “Emerging innovative technologies for environmental revolution: a technological forecasting perspective,” *International Journal of Innovation*, vol. 12, p. 1–41, nov 2024.
- [4] D. Adam, “How far will global population rise? researchers can’t agree,” *Nature*, vol. 597, p. 462–465, sep 2021.
- [5] D. Fowler, P. Brimblecombe, J. Burrows, M. R. Heal, P. Grennfelt, D. S. Stevenson, A. Jowett, E. Nemitz, M. Coyle, X. Liu, Y. Chang, G. W. Fuller, M. A. Sutton, Z. Klimont, M. H. Unsworth, and M. Viena, “A chronology of global air quality,” *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 378, p. 20190314, sep 2020.
- [6] M. Z. Chishti and A. Sinha, “Do the shocks in technological and financial innovation influence the environmental quality? evidence from brics economies,” *Technology in Society*, vol. 68, p. 101828, feb 2022.
- [7] IPCC, “Climate change 2023: Synthesis report,” tech. rep., Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Geneva, Switzerland, 2023. Relatório de síntese do AR6.
- [8] I. E. A. (IEA), “World energy outlook 2024: Navigating geopolitical instability and the clean energy transition,” tech. rep., International Energy Agency, Paris, France, 2024. Relatório anual da IEA sobre tendências de energia global.
- [9] I. E. A. (IEA), “Global energy review 2025,” tech. rep., International Energy Agency, Paris, France, 2025. Abrange tendências do setor energético global em 2024.
- [10] I. E. A. (IEA), “Critical minerals market review 2023,” tech. rep., International Energy Agency, Paris, France, 2023. Análise das tendências de mercado, investimento e tecnologia para matérias-primas críticas em 2022-2023.
- [11] U. D. of Energy, “2023 critical materials assessment,” tech. rep., U.S. Department of Energy, may 2023. Draft report.
- [12] A. Ali, M. Audi, and Y. Roussel, “Natural resources depletion, renewable energy consumption and environmental degradation: A comparative analysis of developed and developing world,” *International Journal of Energy Economics and Policy*, vol. 11, p. 251–260, apr 2021.

- [13] A. Bilal, X. Li, N. Zhu, R. Sharma, and A. Jahanger, “Green technology innovation, globalization, and co2 emissions: Recent insights from the obor economies,” *Sustainability*, vol. 14, p. 236, dec 2021.
- [14] D. Gielen, F. Boshell, and D. Saygin, “Climate and energy challenges for materials science,” *Nature Materials*, vol. 15, p. 117–120, jan 2016.
- [15] T. E. Graedel, E. M. Harper, N. T. Nassar, and B. K. Reck, “On the materials basis of modern society,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 112, p. 6295–6300, dec 2013.
- [16] N. A. Hill, “Why are there so few magnetic ferroelectrics?,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, p. 6694–6709, jun 2000.
- [17] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, “Multiferroic and magnetoelectric materials,” *Nature*, vol. 442, p. 759–765, aug 2006.
- [18] M. Vopsaroiu, J. Blackburn, and M. G. Cain, “A new magnetic recording read head technology based on the magneto-electric effect,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, p. 5027–5033, aug 2007.
- [19] S. Dong, H. Xiang, and E. Dagotto, “Magnetoelectricity in multiferroics: a theoretical perspective,” *National Science Review*, vol. 6, pp. 629–641, feb 2019.
- [20] C. Lu, M. Wu, L. Lin, and J.-M. Liu, “Single-phase multiferroics: new materials, phenomena, and physics,” *National Science Review*, vol. 6, pp. 653–668, jul 2019.
- [21] M. Mostovoy, “Multiferroics: different routes to magnetoelectric coupling,” *npj Spintronics*, vol. 2, jun 2024.
- [22] H. Yu, J. Ji, W. Luo, X. Gong, and H. Xiang, “Recent advances in unconventional ferroelectrics and multiferroics,” *Advanced Materials*, sep 2025.
- [23] Z.-G. Ban, S. P. Alpay, and J. V. Mantese, “Fundamentals of graded ferroic materials and devices,” *Physical Review B*, vol. 67, may 2003.
- [24] X. Fabrèges, S. Petit, I. Mirebeau, S. Pailhès, L. Pinsard, A. Forget, M. T. Fernandez-Diaz, and F. Porcher, “Spin-lattice coupling, frustration, and magnetic order in multiferroic,” *Physical Review Letters*, vol. 103, aug 2009.
- [25] R. Ramesh, “Materials for a sustainable microelectronics future: Electric field control of magnetism with multiferroics,” *Journal of the Indian Institute of Science*, vol. 102, p. 489–511, jan 2022.
- [26] S. Kharbanda, N. Dhanda, A.-C. Aidan Sun, A. Thakur, and P. Thakur, “Multiferroic perovskite bismuth ferrite nanostructures: A review on synthesis and applications,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 572, p. 170569, apr 2023.
- [27] A. Jain, Y. Shin, and K. A. Persson, “Computational predictions of energy materials using density functional theory,” *Nature Reviews Materials*, vol. 1, jan 2016.
- [28] J. J. de Pablo, N. E. Jackson, M. A. Webb, L.-Q. Chen, J. E. Moore, D. Morgan, R. Jacobs, T. Pollock, D. G. Schlom, E. S. Toberer, J. Analytis, I. Dabo, D. M. DeLongchamp, G. A. Fiete, G. M. Grason, G. Hautier, Y. Mo, K. Rajan, E. J. Reed, E. Rodriguez, V. Stevanovic, J. Suntivich, K. Thornton, and J.-C. Zhao, “New frontiers for the materials genome initiative,” *npj Computational Materials*, vol. 5, apr 2019.

- [29] R. Gómez-Bombarelli, J. Aguilera-Iparraguirre, T. D. Hirzel, D. Duvenaud, D. Maclaurin, M. A. Blood-Forsythe, H. S. Chae, M. Einzinger, D.-G. Ha, T. Wu, G. Markopoulos, S. Jeon, H. Kang, H. Miyazaki, M. Numata, S. Kim, W. Huang, S. I. Hong, M. Baldo, R. P. Adams, and A. Aspuru-Guzik, “Design of efficient molecular organic light-emitting diodes by a high-throughput virtual screening and experimental approach,” *Nature Materials*, vol. 15, p. 1120–1127, aug 2016.
- [30] D. Morgan and R. Jacobs, “Opportunities and challenges for machine learning in materials science,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 50, p. 71–103, jul 2020.
- [31] D. L. d. Souza, A. L. Zambalde, D. L. Mesquita, T. A. d. Souza, and N. L. C. d. Silva, “A perspectiva dos pesquisadores sobre os desafios da pesquisa no brasil,” *Educação e Pesquisa*, vol. 46, 2020.
- [32] S. Artyukhin, K. T. Delaney, N. A. Spaldin, and M. Mostovoy, “Landau theory of topological defects in multiferroic hexagonal manganites,” *Nature Materials*, vol. 13, p. 42–49, oct 2013.
- [33] M. Giraldo, Q. N. Meier, A. Bortis, D. Nowak, N. A. Spaldin, M. Fiebig, M. C. Weber, and T. Lottermoser, “Magnetoelectric coupling of domains, domain walls and vortices in a multiferroic with independent magnetic and electric order,” *Nature Communications*, vol. 12, may 2021.
- [34] H. Schmid, “Multi-ferroic magnetoelectrics,” *Ferroelectrics*, vol. 162, p. 317–338, jan 1994.
- [35] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, and M. Trassin, “The evolution of multiferroics,” *Nature Reviews Materials*, vol. 1, jul 2016.
- [36] T. Lottermoser and D. Meier, “A short history of multiferroics,” *Physical Sciences Reviews*, vol. 6, nov 2020.
- [37] P. Tipler and R. Llewellyn, *Física Moderna*. Grupo Gen - LTC, 6 ed., 2017.
- [38] R. M. Eisberg and R. Resnick, *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora, 1979.
- [39] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. CRC Press, 3 ed., 2015.
- [40] D. J. Griffiths, *Eletrodinâmica*. S ao Paulo: Pearson Addison Wesley, 3 ed., 2011. Figura 6.28.
- [41] E. C. Stoner, “Atomic moments in ferromagnetic metals and alloys with non-ferromagnetic elements,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 15, p. 1018–1034, may 1933.
- [42] J. A. P. M. Devienne, *Aquisição de magnetização remanente viscosa em rochas: uma abordagem experimental*. Dissertação (mestrado em física), Universidade de São Paulo, Rio Claro - SP, jul 2020.
- [43] D. Khomskii, “Classifying multiferroics: Mechanisms and effects,” *Physics*, vol. 2, mar 2009.
- [44] M. Lines and A. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. International series of monographs on physics, OUP Oxford, 2001.

- [45] D. Damjanovic, “Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 61, p. 1267–1324, sep 1998.
- [46] C. Lichtensteiger, P. Zubko, M. Stengel, P. Aguado-Puente, J.-M. Triscone, P. Ghosez, and J. Junquera, “Ferroelectricity in ultrathin film capacitors,” 2012.
- [47] N. Setter, “What is a ferroelectric—a materials designer perspective,” *Ferroelectrics*, vol. 500, p. 164–182, aug 2016.
- [48] L. W. Martin and A. M. Rappe, “Thin-film ferroelectric materials and their applications,” *Nature Reviews Materials*, vol. 2, nov 2016.
- [49] L. E. Cross, “Vii. a thermodynamic treatment of ferroelectricity and antiferroelectricity in pseudo-cubic dielectrics,” *Philosophical Magazine*, vol. 1, p. 76–92, jan 1956.
- [50] E. V. Balashova and A. K. Tagantsev, “Polarization response of crystals with structural and ferroelectric instabilities,” *Physical Review B*, vol. 48, p. 9979–9986, oct 1993.
- [51] A. K. Tagantsev, L. E. Cross, and J. Fousek, *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films*. New York, NY: Springer, 1 ed., 2010.
- [52] S. Dong, J.-M. Liu, S.-W. Cheong, and Z. Ren, “Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology,” *Advances in Physics*, vol. 64, p. 519–626, nov 2015.
- [53] N. A. Spaldin and M. Fiebig, “The renaissance of magnetoelectric multiferroics,” *Science*, vol. 309, p. 391–392, jul 2005.
- [54] J. Wang, “Multiferroic materials: Properties, techniques, and applications,” in *Single-Phase Type-II Multiferroics: Frustrated Magnetism-Triggered Ferroelectricity* (S. Dong and J.-M. Liu, eds.), ch. 4, pp. 99–137, Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742: CRC Press, 1 ed., sep 2016.
- [55] M. M. Vopson, “Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications,” *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 40, pp. 223–250, mar 2015.
- [56] Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), “Expansão da oferta na matriz elétrica em 2024 é de 7,8 gw.” Disponível em: <https://www.gov.br/aneel/pt-br/assuntos/noticias/2024/expansao-da-oferta-na-matriz-eletrica-em-2024-e-de-7-8-gw>, 2024. Acesso em: 26 fev. 2025.
- [57] E. R. Barbosa, M. d. S. F. Faria, and F. d. B. Gontijo, “Influência da sujeira na geração fotovoltaica,” in *Anais Congresso Brasileiro de Energia Solar - CBENS*, Associação Brasileira de Energia Solar, dec 2018.
- [58] N. A. Spaldin and R. Ramesh, “Advances in magnetoelectric multiferroics,” *Nature Materials*, vol. 18, p. 203–212, feb 2019.
- [59] M. Tariq, A. Shaari, K. Chaudhary, R. Ahmed, and F. D. Ismail, “Exploring spin current and dielectric switching characteristics of doped-multiferroic in hexagonal phase for advance ram technology: A theoretical study,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 691, p. 416326, oct 2024.
- [60] N. A. Spaldin, “Multiferroics beyond electric-field control of magnetism,” *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 476, p. 20190542, jan 2020.

- [61] S. M. Griffin, M. Lilienblum, K. T. Delaney, Y. Kumagai, M. Fiebig, and N. A. Spaldin, “Scaling behavior and beyond equilibrium in the hexagonal manganites,” *Physical Review X*, vol. 2, dec 2012.
- [62] B. B. Van Aken, T. T. Palstra, A. Filippetti, and N. A. Spaldin, “The origin of ferroelectricity in magnetoelectric ymno_3 ,” *Nature Materials*, vol. 3, pp. 164–170, feb 2004.
- [63] A. Cano, “Hidden order in hexagonal $r\text{Mno}_3$ multiferroics ($r = \text{Dy-lu, in, y, and sc}$),” *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 214107, jun 2014.
- [64] T. Hahn, ed., *International Tables for Crystallography. Volume A: Space-group symmetry*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 5 ed., 2002.
- [65] C. J. Fennie and K. M. Rabe, “Ferroelectric transition in ymno_3 from first principles,” *Physical Review B*, vol. 72, p. 3490–3494, sep 2005.
- [66] H. L. Lin, K. L. Yang, Y. Huang, L. Lin, Z. B. Yan, and J.-M. Liu, “General theory on the growth kinetics of topological domain structure in hexagonal manganites,” *Journal of Applied Physics*, vol. 133, p. 134102, apr 2023.
- [67] F. Xue, N. Wang, X. Wang, Y. Ji, S.-W. Cheong, and L.-Q. Chen, “Topological dynamics of vortex-line networks in hexagonal manganites,” *Phys. Rev. B*, vol. 97, p. 020101, Jan 2018.
- [68] Q. Zhang, G. Tan, L. Gu, Y. Yao, C. Jin, Y. Wang, X. Duan, and R. Yu, “Direct observation of multiferroic vortex domains in ymno_3 ,” *Scientific Reports*, vol. 3, sep 2013.
- [69] M. E. Holtz, K. Shapovalov, J. A. Mundy, C. S. Chang, Z. Yan, E. Bourret, D. A. Muller, D. Meier, and A. Cano, “Topological defects in hexagonal manganites: Inner structure and emergent electrostatics,” *Nano Letters*, vol. 17, p. 5883–5890, sep 2017.
- [70] X. Wang, M. Mostovoy, M. Han, Y. Horibe, T. Aoki, Y. Zhu, and S.-W. Cheong, “Unfolding of vortices into topological stripes in a multiferroic material,” *Physical Review Letters*, vol. 112, jun 2014.
- [71] E. D. Leonel, *Fundamentos da Física Estatística*, ch. Transição de Fase: uma discussão inicial, pp. 309–326. São Paulo, Brazil: Editora Blucher, 1 ed., jul 2015.
- [72] G. Jaeger, “The ehrenfest classification of phase transitions: Introduction and evolution,” *Archive for History of Exact Sciences*, vol. 53, p. 51–81, may 1998.
- [73] L. D. Landau *et al.*, “On the theory of phase transitions,” *Zh. eksp. teor. Fiz*, vol. 7, no. 19-32, p. 926, 1937.
- [74] S. Salinas, *Introdução a Física Estatística*, ch. Transição de Fases e Fenômenos Críticos: Teoria Clássicas, pp. 291–314. São Paulo, Brazil: EDUSP, 1 ed., 1997.
- [75] K. Huang, *Statistical Mechanics*, ch. The Landau Approach, pp. 416–440. Nashville, TN, USA: John Wiley & Sons, 2 ed., apr 1987.
- [76] L. Landau and E. Lifshitz, *Statistical Physics: Volume 5*, ch. Phase Transitions of the Second Kind and Critical Phenomena, pp. 446–516. Elmsford, NY, USA: Robert Maxwell, M. C., 3 ed., 1980.

- [77] J. Wang, “Multiferroic materials: Properties, techniques, and applications,” in *Landau Theory of Multiferroics* (C. Huang and L. Chen, eds.), ch. 9, pp. 257–279, Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742: CRC Press, 1 ed., sep 2016.
- [78] M. Cyrot, “Ginzburg-landau theory for superconductors,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 36, p. 103–158, feb 197.
- [79] K. L. Yang, Y. Zhang, S. H. Zheng, L. Lin, Z. B. Yan, J.-M. Liu, and S.-W. Cheong, “Spatial anisotropy of topological domain structure in hexagonal manganites,” *Physical Review B*, vol. 95, jan 2017.
- [80] G. B. Arfken, H. J. Weber, and F. E. Harris, *Mathematical Methods for Physicists*. Amsterdam: Elsevier, 7th ed., 2013.
- [81] K. L. Yang, Y. Zhang, S. H. Zheng, L. Lin, Z. B. Yan, J.-M. Liu, and S.-W. Cheong, “Electric field driven evolution of topological domain structure in hexagonal manganites,” *Physical Review B*, vol. 96, oct 2017.
- [82] Y. Li, S. Hu, Z. Liu, and L. Chen, “Effect of substrate constraint on the stability and evolution of ferroelectric domain structures in thin films,” *Acta Materialia*, vol. 50, p. 395–411, jan 2002.
- [83] Y. L. Li, S. Y. Hu, Z. K. Liu, and L. Q. Chen, “Phase-field model of domain structures in ferroelectric thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 78, p. 3878–3880, jun 2001.
- [84] L.-Q. Chen, “Phase-field models for microstructure evolution,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 32, p. 113–140, aug 2002.
- [85] S. O. Fatunla, *Numerical methods for initial value problems in ordinary differential equations*. Amsterdam: Elsevier, 2nd ed., 2014.
- [86] J. C. Butcher, “A history of runge–kutta methods,” *Applied Numerical Mathematics*, vol. 20, pp. 247–260, mar 1996.
- [87] J. C. Butcher, *Runge–Kutta Methods*, ch. 3, pp. 143–331. John Wiley & Sons, Ltd, 2016.
- [88] C. Runge, “Ueber die numerische auflösung von differentialgleichungen,” *Mathematische Annalen*, vol. 46, p. 167–178, jun 1895.
- [89] W. Kutta, “Beitrag zur näherungsweisen integration totaler differentialgleichungen,” *Zeitschrift für Mathematik und Physik*, vol. 46, no. 4, pp. 435–453, 1901.
- [90] J. C. Butcher, “Runge-kutta methods for ordinary differential equations,” in *Numerical Analysis and Optimization* (M. Al-Baali, L. Grandinetti, I. K. E. Purnama, *et al.*, eds.), vol. 134 of *Springer Proceedings in Mathematics & Statistics*, (Cham), pp. 37–58, Springer, 2015.
- [91] E. Hairer, G. Wanner, and S. P. Nørsett, “Runge-kutta and extrapolation methods,” in *Solving Ordinary Differential Equations I: Nonstiff Problems*, pp. 129–353, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1993.
- [92] J. C. Butcher, *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*. Hoboken, NJ: Wiley, 2nd ed., 2008.

- [93] N. J. Higham, “Error analysis,” in *Accuracy and Stability of Numerical Algorithms*, ch. 6, pp. 119–154, Philadelphia, PA, EUA: Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM), 2 ed., 2002.
- [94] J. C. Strikwerda, *Finite Difference Schemes and Partial Differential Equations*. No. 58 in Classics in Applied Mathematics, Philadelphia, PA, EUA: Society for Industrial and Applied Mathematics (SIAM), 2 ed., 2004.
- [95] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*. Cambridge, Reino Unido: Cambridge University Press, 3 ed., 2007.
- [96] R. Bracewell, *The Fourier Transform and Its Applications*. Circuits and systems, McGraw Hill, 2000.
- [97] J. W. Cooley and J. W. Tukey, “An algorithm for the machine calculation of complex fourier series,” *Mathematics of Computation*, vol. 19, no. 90, p. 297–301, 1965.
- [98] O. C. Ibe, *Fundamentals of Applied Probability and Random Processes*. Boston: Academic Press, 2 ed., 2014.
- [99] A. Anderson and D. Semmelroth, *Statistics for Big Data For Dummies*. For Dummies, 1st ed., 2015.
- [100] N. Wiener, “Generalized harmonic analysis,” *Acta Mathematica*, vol. 55, pp. 117–258, 1930.
- [101] A. Y. Khintchine, “Korrelationstheorie der stationären stochastischen prozesse,” *Mathematische Annalen*, vol. 109, no. 1, pp. 604–615, 1934.
- [102] E. F. KRAUSE, “Taxicab geometry,” *Mathematics Teacher*, vol. 66, pp. 695–706, dec 1973.
- [103] B. W. Kernighan and D. M. Ritchie, *The C Programming Language*. Prentice Hall, 2 ed., 1988.
- [104] K. N. King, *C Programming: A Modern Approach*. New York: W. W. Norton & Company, 2 ed., 2008.
- [105] M. Frigo and S. Johnson, “The design and implementation of fftw3,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 93, p. 216–231, feb 2005.
- [106] OpenCV team, “Opencv is the world’s biggest computer vision library.” OpenCV.org, 2026. Acesso em: 10 jan. 2026.
- [107] I. Gokalp, V. E. UZ, M. Barstugan, and M. C. Balci, “Image processing and artificial neural network based determination of surface mean texture depth on lab-controlled chip seal pavement samples,” *Scientific Reports*, vol. 14, nov 2024.
- [108] C. E. Widodo, K. Adi, and R. Gernowo, “Medical image processing using python and open cv,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1524, p. 012003, apr 2020.
- [109] A. Balasundaram, S. Ashokkumar, D. Kothandaraman, S. kora, E. Sudarshan, and A. Harshaverdhan, “Computer vision based fatigue detection using facial parameters,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 981, p. 022005, dec 2020.

- [110] M. Li, H. Tan, and W. Duan, “Hexagonal rare-earth manganites and ferrites: a review of improper ferroelectricity, magnetoelectric coupling, and unusual domain walls,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, no. 26, p. 14415–14432, 2020.
- [111] Q. Meier, M. Lilienblum, S. Griffin, K. Conder, E. Pomjakushina, Z. Yan, E. Bourret, D. Meier, F. Lichtenberg, E. Salje, N. Spaldin, M. Fiebig, and A. Cano, “Global formation of topological defects in the multiferroic hexagonal manganites,” *Physical Review X*, vol. 7, oct 2017.
- [112] S. M. Griffin and N. A. Spaldin, “On the relationship between topological and geometric defects,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, p. 343001, jul 2017.
- [113] F. Xue, X. Wang, I. socolenco, Y. Gu, L.-Q. Chen, and S.-W. Cheong, “Evolution of the statistical distribution in a topological defect network,” *Scientific Reports*, vol. 5, nov 2015.
- [114] S. C. Chae, N. Lee, Y. Horibe, M. Tanimura, S. Mori, B. Gao, S. Carr, and S.-W. Cheong, “Direct observation of the proliferation of ferroelectric loop domains and vortex-antivortex pairs,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 167603, Apr 2012.
- [115] J. Li, F.-K. Chiang, Z. Chen, C. Ma, M.-W. Chu, C.-H. Chen, H. Tian, H. Yang, and J. Li, “Homotopy-theoretic study & atomic-scale observation of vortex domains in hexagonal manganites,” *Scientific Reports*, vol. 6, jun 2016.
- [116] H. Toyoki, “Pair annihilation of pointlike topological defects in the ordering process of quenched systems,” *Physical Review A*, vol. 42, p. 911–917, jul 1990.
- [117] A. J. Bray and A. D. Rutenberg, “Growth laws for phase ordering,” *Phys. Rev. E*, vol. 49, pp. R27–R30, Jan 1994.
- [118] A. J. Bray, “Theory of phase-ordering kinetics,” *Advances in Physics*, vol. 51, pp. 481–587, mar 2002.
- [119] M. Zapotocky, P. M. Goldbart, and N. Goldenfeld, “Kinetics of phase ordering in uniaxial and biaxial nematic films,” *Physical Review E*, vol. 51, p. 1216–1235, feb 1995.
- [120] C. X. Zhang, K. L. Yang, P. Jia, H. L. Lin, C. F. Li, L. Lin, Z. B. Yan, and J.-M. Liu, “Effects of temperature and electric field on order parameters in ferroelectric hexagonal manganites,” *Journal of Applied Physics*, vol. 123, mar 2018.