

ABRAHAN PABLO ASLLA QUISPE

**ESTUDO TEÓRICO DE SISTEMAS FERROELÉTRICOS
USANDO TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE
(DFT)**

BRASIL

2020

ABRAHAN PABLO ASLLA QUISPE

**ESTUDO TEÓRICO DE SISTEMAS FERROELÉTRICOS
USANDO TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE
(DFT)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. José de los Santos Guerra

Coorientador: Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa

BRASIL

2020

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Q8 Quispe, Abrahan Pablo Aslla, 1974-
2020 ESTUDO TEÓRICO DE SISTEMAS FERROELÉTRICOS USANDO
TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE (DFT) [recurso eletrônico] /
Abrahan Pablo Aslla Quispe. - 2020.

Orientador: José De los Santos Guerra.
Coorientador: Roberto Hiroki Miwa.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-
graduação em Física.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.294>
Inclui bibliografia.

1. Física. I. Guerra, José De los Santos,1972-, (Orient.). II. Miwa,
Roberto Hiroki,1964-, (Coorient.). III. Universidade Federal de
Uberlândia. Pós-graduação em Física. IV. Título.

CDU: 53

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 213 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34) 3239-4309 - www.infis.ufu.br - cpgfisica@ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Tese de Doutorado				
Data:	Vinte e seis de março de 2020.	Hora de início:	10:00	Hora de encerramento:	14:15
Matrícula do Discente:	11613FIS001				
Nome do Discente:	Abrahan Pablo Aslla Quispe				
Título do Trabalho:	<i>Estudo teórico de sistemas ferroelétricos usando a teoria do funcional de densidade (DFT)</i>				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Síntese e desenvolvimento de materiais avançados				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Síntese e investigação das propriedades físicas de filmes finos e cerâmicas ferroelétricas nanoestruturadas (FAPEMIG)				

Reuniu-se através de vídeo conferencia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Acácio Aparecido de Castro Andrade - INFIS/UFU; George Balster Martins - INFIS/UFU, Ivair Aparecido dos Santos - UEM/PR; Dominike Pacine de Andrade Deus - UFG e José de los Santos Guerra - INFIS/UFU, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr. José de los Santos Guerra, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a) e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(as) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.

Documento assinado eletronicamente por **Acacio Aparecido de Castro Andrade, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/03/2020, às 16:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **José de los Santos Guerra, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/03/2020, às 16:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **George Balster Martins, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/03/2020, às 17:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **IVAIR APARECIDO DOS SANTOS, Usuário Externo**, em 26/03/2020, às 21:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **DOMINIKE PACINE DE ANDRADE DEUS, Usuário Externo**, em 27/03/2020, às 10:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site
https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1966418** e o código CRC **945CAC15**.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA**



ABRAHAN PABLO ASLLA QUISPE

Tese apresentada à coordenação do Programa de Pós-graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, para obtenção do título de Doutor em Física.

Uberlândia, 26 de Março de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José de los Santos Guerra
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Acacio Aparecido de Castro Andrade
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Prof. Dr. George Balster Martins
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Prof. Dr. Dominike Pacine de Andrade Deus
Universidade Federal de Goiás – UFG

*Aos meus pais Esteban e Irene, minha esposa Silvia, e
meus filhos Marisol e Albert, são para mim uma grande
fortaleza.*

AGRADECIMENTOS

A minha família. Esteban e Irene meus pais pelo incentivo constante desde meu nascimento. Sílvia minha esposa por ser um apoio incondicional desde que a conheci, e por tomar conta da família nos últimos quatro anos. Marisol e Albert meus filhos que tiveram que aprender a viver na minha ausência, são meu orgulho tenho presente sempre vocês na minha memória.

Ao Professor Dr. José de los Santos Guerra, meu Orientador, pela orientação, paciência e amizade que foram muito importantes para o desenvolvimento desta tese. Sinceramente muito obrigado por compartilhar seus conhecimentos. Agradeço também por sempre perguntar pela minha família.

Ao Professor Dr. Roberto Hiroki Miwa, meu Co-Orientador, pela orientação, paciência e amizade, foi uma grande ajuda para o sucesso dos cálculos de primeiros princípios desta tese.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade de cursar o doutorado, à Organização dos Estados Americanos e o Grupo Coimbra de Universidades Brasileiras pelo programa de becas OEA-GCUB.

Aos meus amigos do laboratório do Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais (GFeMM), pelas boas discussões, os seminários, conhecimentos compartilhados e pelos momentos de descontração.

Aos professores e colegas do programa de pós-graduação em Física do INFIS-UFU, que tive a oportunidade de compartilhar aulas, particularmente ao Felipe David Crasto de Lima pelas dicas sobre o software utilizado.

À Universidad Nacional Tecnológica de Lima Sur pelo afastamento conferido para eu fazer o doutorado, os professores Dra. Gladys Marcionila Cruz Yupanqui, e Nestor Raul Tasayco Matias bons amigos e colegas, pela consideração e ajuda para vir ao Brasil.

Agradeço aos órgãos de fomento: à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudo, e ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP) pelo suporte computacional.

Sem pretender excluir uns e incluir outros, minha gratidão a todos que, de alguma forma, participaram para a produção e materialização deste trabalho partilhando experiências e conhecimentos no espírito de ajuda mútua e aprendizagem.

RESUMO

Neste trabalho, foram investigadas as propriedades eletrônicas do sistema titanato de bário (BaTiO_3), com estrutura perovskita (ABO_3), puro e modificado com elementos trivalentes de terras-raras (íons lantanídeos), que apresentam características multifuncionais com potencialidade para aplicação tecnológica. Em particular, as características multiferroicas, bem como a estrutura eletrônica, em função do conteúdo de terra-rara foram estudadas através do método da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), onde consideramos a polarização do spin eletrônico, e o potencial de Hubbard para corrigir as interações coulombianas elétron-elétron nos orbitais f parcialmente preenchidos dos íons de terras-raras. As propriedades eletrônicas, tais como a estrutura eletrônica e a densidade de estados, foram calculados após optimizar nosso sistema usando a condição de minimização da energia total. Usamos a estrutura de bandas para determinar a natureza dielétrica de nossos compostos e a teoria proposta por King-Smith e Vanderbilt para determinar a polarização elétrica espontânea, propriedade importante para confirmar a natureza ferroelétrica dos sistemas cristalinos. A magnetização total, obtida nos cálculos auto-consistentes é usada para determinar a natureza ferromagnética dos sistemas estudados. Os resultados mostram que a substituição do Ba^{2+} pelo La^{3+} , compensando a estrutura cristalina com vacâncias de bário, induz as propriedades ferroelétricas no sistema dopado, sendo estas menos intensas que no BaTiO_3 tetragonal puro. Por outro lado, a substituição de Ba^{2+} por íons de terras-raras com orbitais $4f$ semi-preenchidos como o Nd^{3+} e Eu^{3+} no BaTiO_3 tetragonal, favorece a presença simultânea de um comportamento dielétrico, ferroelétrico e ferromagnético, sendo a causa do ferromagnetismo gerada principalmente pelos elétrons $4f$ dos íons de terras-raras. Esta última propriedade foi conferida também a partir dos resultados dos coeficientes de absorção XANES na borda K do oxigênio. A importância deste resultado abre novas perspectivas para as pesquisas teóricas e experimentais do ponto de vista do desenho e análise de novos materiais com características multifuncionais, bem como mostra as potenciais aplicações destes sistemas na indústria eletro-eletrônica.

Palavras-chave: Materiais ferroelétricos, Multiferroicos, Titanato de Bário, Teoria do funcional de densidade, Teoria moderna da polarização, XANES.

ABSTRACT

In this work, the electronic properties of pure and modified barium titanate, with perovskite structure (ABO_3), considering trivalent rare-earth elements, which present multifunctional characteristics with potential for practical applications. In particular, the multiferroic characteristics as well as electronic structure, have been studied as a function of the rare-earth content considering the Density Functional Theory (DFT), where the polarization of the electronic spin the the Hubbard potential have been taken into account in order to correct the electron-electron Coulombians interactions in the partially-filled f orbitals of the rare-earth cations. The electronic properties, such as electronic structure and the states density have been calculated after the optimization of the system by using the minimization condition for the total energy. The band-structure were used in order to determine the spontaneous electric polarization, which is very important to confirm the ferroelectric nature of the crystalline systems. The total magnetization, obtained from the self-consistent calculations, is used for determining the ferromagnetic nature of the studied systems. Results show that the Ba^{2+} substitution by La^{3+} , considering the compensation of the crystalline structure with barium vacancies, induce the ferroelectric properties in the doped system, being those less intense than the pure tetragonal BaTiO_3 . On the other hand, the Ba^{2+} substitution by partially-filled $4f$ orbitals rare-earths, leads to the simultaneous presence of the dielectric, ferroelectric and ferromagnetic behavior, being the ferromagnetism promoted by the contribution of the $4f$ electrons of the rare-earth elements. This later property has been also confirmed from the result of the absorption coefficients (XANES) at the oxygen K-edge. The importance of the obtained results opens new perspectives for additional theoretical and experimental researches from the point of view of their designs and analysis of new materials, as well as revelas potential applications of the studied systems for the electro-electronic industry.

Keywords: Ferroelectric materials, Multiferroics, Barium titanate, Density functional theory, Modern Theory of polarization, XANES.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Curva de histerese ferroelétrica típica P-E (XU, 1991).	7
Figura 2 – Ilustração esquemática da interação nos multiferroicos. Os bem estabelecidos ferroicos primários, ferroeletricidade (P), ferromagnetismo (M), e ferroelasticidade (ε) podem ser invertidas pelos campos elétrico (E), magnético (H) e estresse (σ) respetivamente. Novas ordens ferroicas, como a ferrotoroidicidade (T) e ferrovalley (V). Outras possibilidades são representadas por (O), que podem ser orbitais alternáveis espontâneos, vórtices e quiralidades (JIA et al., 2018).	14
Figura 3 – Estrutura perovskita do BaTiO_3 , sendo o bário de cor azul, o titânio preto e os oxigênios vermelho. Embaixo as suas diferentes simetrias ferroelétricas e paraelétrica.	15
Figura 4 – Densidade de carga eletrônica no plano (101) (a) e (b), estrutura de bandas (c) e densidade de estados para elétrons com spin up e down (d) para o BaTiO_3 na simetria tetragonal.	47
Figura 5 – Propriedades eletrônicas calculados para o $\text{Ba}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{TiO}_3$ (a) estrutura de bandas, (b) densidade total de estados, (c) densidade local de estados e (d) densidade de estados projetados.	52
Figura 6 – Bandas projetadas dos orbitais que contribuem para a condução elétrica no $\text{Ba}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{TiO}_3$ (a) d_{zx} do Ti, (b) d_{zy} do Ti, (c) d_{xy} do Ti, (d) d_{zx} do La, (e) d_{zy} do La, e (f) d_{xy} do La.	53
Figura 7 – Modelo de super-célula para o $\text{Ba}_{0.875}\text{La}_{0.125}\text{TiO}_3$ e densidade de carga projetado no plano cristalino (010), com ponto de passo $y = a$ de modo que o átomo de lantânia fica no meio.	54
Figura 8 – Propriedades eletrônicas calculados para o $\text{Ba}_{0.875}\text{La}_{0.125}\text{TiO}_3$ (a) estrutura de bandas, (b) densidade total de estados, (c) densidade local de estados e (d) densidade de estados projetados.	55
Figura 9 – Bandas projetadas dos orbitais que contribuem para a condução elétrica no $\text{Ba}_{0.875}\text{La}_{0.125}\text{TiO}_3$ (a) d_{zx} do Ti, (b) d_{zy} do Ti, (c) d_{xy} do Ti, (d) d_{zx} do La, (e) d_{zy} do La, e (f) d_{xy} do La.	56
Figura 10 – Propriedades eletrônicas calculados para o $\text{Ba}_{0.963}\text{La}_{0.037}\text{TiO}_3$ (a) estrutura de bandas, (b) densidade total de estados, (c) densidade local de estados e (d) densidade de estados projetados.	57
Figura 11 – Densidade de carga elétrica projetado no plano cristalino (101) para o $\text{Ba}_{0.675}\text{La}_{0.25}\text{TiO}_3$, com ponto de passo $y = a$ ficando o íon de lantânia no centro da figura.	59

Figura 12 – Propriedades eletrônicas calculados para o Ba _{0.675} La _{0.25} TiO ₃ (a) estrutura de bandas, (b) densidade total de estados, (c) densidade local de estados e (d) densidade de estados projetados.	60
Figura 13 – Propriedades eletrônicas calculados para o Ba _{0.8125} La _{0.125} TiO ₃ (a) estrutura de bandas, (b) densidade total de estados, (c) densidade local de estados e (d) densidade de estados projetados.	61
Figura 14 – Estrutura de bandas dos elétrons (a) spin Up, (b) spin Down e densidade local de estados dos elétrons (c) spin Up e (d) spin Down para cada átomo do Ba _{0.75} Eu _{0.25} TiO ₃	64
Figura 15 – Estrutura de bandas dos elétrons (a) spin Up, (b) spin Down e densidade local de estados dos elétrons (c) spin Up e (d) spin Down para cada átomo do Ba _{0.875} Eu _{0.125} TiO ₃	65
Figura 16 – Estrutura de bandas dos elétrons (a) spin Up, (b) spin Down e densidade local de estados dos elétrons (c) spin Up e (d) spin Down para cada átomo do Ba _{0.75} Nd _{0.25} TiO ₃	68
Figura 17 – Estrutura de bandas dos elétrons (a) spin Up, (b) spin Down e densidade local de estados dos elétrons (c) spin Up e (d) spin Down para cada átomo do Ba _{0.875} Nd _{0.125} TiO ₃	69
Figura 18 – Espectro de adsorção XANES na borda K do oxigênio e densidade local de estados <i>p</i> com presença de buraco 1s para o BaTiO ₃ puro com simetria de grupo <i>P4mm</i>	71
Figura 19 – Espectros de adsorção XANES na borda K para o oxigênio no BaTiO ₃ , considerando as diferentes simetrias ferroelétricas.	72
Figura 20 – Espectro XANES próximo da borda K do oxigênio e densidade local de estados desocupados para o Ba _{0.875} Eu _{0.125} TiO ₃	74
Figura 21 – Espectro XANES próximo da borda K do oxigênio e densidade local de estados desocupados para o Ba _{0.875} Nd _{0.125} TiO ₃	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energias de ligação em eV dos elétrons de caroço segundo o estado inicial, para as espécies atómicas utilizadas neste trabalho (BEARDEN; BURR, 1967)	39
Tabela 2 – Propriedades estruturais do BaTiO ₃ puro com simetria tetragonal, onde a é o parâmetro de rede, c/a é a tetragonalidade e E_g é o gap de energia.	46
Tabela 3 – Parâmetros estruturais, energia de formação, gap de energia e polarização elétrica espontânea calculados para as diferentes simetrias ferroelétricas do sistema BaTiO ₃	49
Tabela 4 – Principais características do bário, titânio e das terras-raras trivalentes utilizadas no presente trabalho [Tomado do software gElemental].	50
Tabela 5 – Dimensões das super-células do BaTiO ₃ consideradas segundo a concentração do íon modificador	51
Tabela 6 – Energias ΔE que a nível de energia de Fermi precisa diminuir para o Ba _{1-x} La _x TiO ₃ tornar-se isolante.	58
Tabela 7 – Energias em eléctrons-volts (eV) onde acontecem os principais máximos de absorção no espectro XANES nas simetrias ferroelétricas do BaTiO ₃ . .	72
Tabela 8 – Energias em eléctrons-volts (eV) onde acontecem os principais máximos de absorção no espectro XANES do oxigênio no Ba _{0.875} Eu _{0.125} TiO ₃ . .	73
Tabela 9 – Energias em eléctrons-volts (eV) onde acontecem os principais máximos de absorção no espectro XANES do oxigênio no Ba _{0.875} Nd _{0.125} TiO ₃ . .	75
Tabela 10 – Gap de energia em eléctrons-volts (eV) e polarização espontânea em $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, para os casos modificados do BaTiO ₃ que apresentam comportamento isolante.	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT	Density functional theory
DFT+U	Density functional theory plus U
DFPT	Density funcional perturbation theory
LDA	Local density approximation
GGA	Generalized gradient approximation
LSDA	Local spin-density approximation
PZ	Perdew-Zunger
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PAW	Projected Augmented Wave
GIPAW	Gauge Including Projector Augmented Waves
BT	Titanato de bário
DOS	Density of states
LDOS	Local density of states
PDOS	Projected density of states
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structures
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine-Structure
BZ	Brillouin zone
P_s	Polarização elétrica espontânea
E_g	Gap de energia proibida
E_F	Energia de Fermi
FeRAM	Ferroelectric Random Access Memory
DRAM	Dynamic Random Access Memory

SUMÁRIO

Folha de aprovação	i
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	v
Lista de ilustrações	vi
Lista de tabelas	viii
1 INTRODUÇÃO	1
2 PROPRIEDADES FERROICAS	5
2.1 Ferroeletricidade	5
2.2 Ferromagnetismo	8
2.3 Materiais multiferroicos	11
2.4 O sistema titanato de bário	15
3 FORMULAÇÃO TEÓRICA E METODOLOGIA	17
3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	18
3.2 Teoria do Funcional de Densidade	19
3.2.1 <i>Teoremas de Hohenberg e Kohn</i>	19
3.2.2 <i>Equações de Kohn e Sham</i>	20
3.2.3 <i>Aproximação para o spin eletrônico</i>	22
3.2.4 <i>Aproximações para o funcional de troca e correlação</i>	22
3.2.5 <i>DFT+U</i>	24
3.3 Teoria do pseudopotencial	26
3.3.1 <i>O método PAW</i>	27
3.4 Teoria moderna da polarização elétrica	28
3.4.1 <i>DFPT para a polarização elétrica</i>	30
3.4.2 <i>Polarização e fase Berry</i>	33
3.4.3 <i>Reformulação en termos das funções de Warnier</i>	35
3.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X	36
3.5.1 <i>Absorção de Raios-X</i>	39
3.6 Detalhes computacionais	42

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	Titanato de bário puro	45
4.1.1	<i>As outras simetrias ferroelétricas</i>	49
4.2	Titanato de bário modificado	50
4.2.1	$Ba_{1-x}La_xTiO_3$	51
4.2.2	$Ba_{1-3x/2}La_xTiO_3$	58
4.2.3	$Ba_{1-x}Eu_xTiO_3$	62
4.2.4	$Ba_{1-x}Nd_xTiO_3$	66
4.3	Absorção de Raios X	69
4.3.1	<i>Análise dos espectros XANES</i>	70
4.4	Polarização elétrica espontânea	77
5	CONCLUSÕES	79
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	82
	REFERÊNCIAS	83
	APÊNDICES	95
	APÊNDICE A – TRABALHOS PUBLICADOS	96
A.1	Artigos publicados	96
A.2	Artigos em revisão	96
A.3	Artigos em preparação	96
A.4	Publicações em eventos científicos	96
A.5	Prêmios	98

1 INTRODUÇÃO

Desde a década de 1920, com a descoberta da ferroelectricidade na sal de Rochelle (VALASEK, 1921) muitos estudos foram desenvolvidos relacionados a este fenômeno. No entanto, foi na década de 1940 com a descoberta do titanato de bário BaTiO₃ (WAINER; SALOMON, 1943) e depois outros materiais com estrutura tipo perovskita, (com uma estrutura cristalina muito mais simples e com propriedades ferroelétricas mais estáveis), que a pesquisa da ferroelectricidade tornou-se relevante para a comunidade científica, impulsionado pelas variadas aplicações dos materiais ferroelétricos, na indústria dos dispositivos eletrônicos, ópticos e mecânicos. Nas últimas décadas, e a partir de 1990, grandes avanços no estudo teórico da ferroelectricidade permitiram o desenvolvimento de novos modelos envolvendo cálculos de primeiros princípios. Estes avanços, providenciaram uma perspectiva para a análise das propriedades dos materiais quantitativamente e com maior exatidão. Por exemplo, do ponto de vista tecnológico, com a expansão da indústria dos materiais semicondutores, uma das grandes motivações para o renascimento e os avanços na ferroelectricidade foram a grande demanda de materiais com alta constante dielétrica que podem ser usados em memórias não voláteis.

Com o desenvolvimento das teorias de primeiros princípios (conhecidos também como teorias *Ab-initio*), baseadas nos fundamentos da Mecânica Quântica, em particular a teoria do funcional de densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965), apresentou-se uma grande oportunidade para o estudo das questões abertas da ferroelectricidade, devido que as propriedades eletrônicas e estruturais dos compósitos óxidos do tipo ABO₃ podiam ser calculadas por métodos teóricos (BOYER et al., 1990; COHEN; KRAKAUER, 1990). Tais progressos nos estudos teóricos têm sido complementados nas últimas duas décadas com a implementação de novos softwares mais eficientes e um rápido avanço no desenvolvimento de hardwares computacionais mais poderosos. Neste sentido, um avanço teórico particularmente importante no estudo da ferroelectricidade foi a teoria moderna da polarização elétrica nos cristais, desenvolvida por King-Smith e Vanderbilt (KING-SMITH; VANDERBILT, 1993; VANDERBILT; KING-SMITH, 1993) sob a proposta de Resta (RESTA, 1992), permitindo que o cálculo da polarização macroscópica de sistemas cristalinos periódicos seja acessível, em termos das fases de Berry (BERRY, 1984) das funções de onda eletrônicas, calculadas resolvendo as equações de Kohn-Sham dentro da teoria do DFT.

Recentemente, materiais que mostram duas (ou mais) propriedades de maneira simultânea na mesma fase, conhecidos como materiais multifuncionais ganharam muita atenção na comunidade científica, apresentando-se como alternativas para futuras aplicações na indústria tecnológica, permitindo reduzir o número de componentes eletrônicos e

acoplar as propriedades com o intuito de ganhar eficiência e diminuir o consumo de energia (FERREIRA; NÓVOA; MARQUES, 2016). Nesse sentido, o interesse no estudo de materiais que integram duas (ou mais) características ferroicas (ferroelétricas, ferro/ferrimagnéticas ou ferroelásticas) na mesma fase, conhecidos como materiais multiferroicos (SCHMID, 1994) se dá pelo grande potencial desses sistemas do ponto de vista tecnológico (EERENSTEIN; MATHUR; SCOTT, 2006; MA et al., 2011). O sistema titanato de bário (BaTiO_3) é conhecido por ser um excelente material ferroelétrico, porém não apresenta propriedades ferromagnéticas. No entanto, é possível induzir propriedades ferromagnéticas no BaTiO_3 introduzindo metais de transição com orbitais d parcialmente preenchidos como dopantes na estrutura (GUO et al., 2012; DEKA et al., 2014; DEKA; RAVI, 2018). Neste trabalho, com a mesma finalidade, no lugar dos metais de transição usaremos elementos lantanídeos (terrás-raras) com orbitais f parcialmente preenchidos. Neste contexto, no intuito de considerar as respostas magnéticas o hamiltoniano da energia total dentro da teoria do DFT foi reformulado considerando o spin eletrônico (BARTH; HEDIN, 1972; GUNNARSSON; LUNDQVIST, 1976; RICHTER, 2001). A presença de orbitais d ou f parcialmente preenchidos no sistema BaTiO_3 , devido aos elementos dopantes, gera um problema de elétrons fortemente correlacionados, que leva ao fenômeno conhecido como "*transição metal-isolante de Mott*" (MOTT, 1949), descrita pelo modelo de Hubbard (HUBBARD; FLOWERS, 1963), onde não podemos negligenciar a interação coulombiana entre elétrons. Então com a finalidade de incluir este problema a teoria do DFT foi estendida para a teoria do DFT+U (ANISIMOV; ZAANEN; ANDERSEN, 1991).

O objetivo da tese é estudar as propriedades eletrônicas do sistema titanado de bário com estrutura perovskita (ABO_3), puro e modificado com elementos trivalentes de terrás-raras. Em particular, os materiais multiferroicos com dois propriedades ferroicas primárias (ferroelétricas e ferromagnéticas) em função do conteúdo de terra-rara serão investigadas através dos métodos de primeiros princípios, que descrevem a natureza dos materiais desde o ponto de vista de sua composição atômica considerando as leis da mecânica quântica. Nesse contexto, em lugar de resolver as equações de Schrödinger de muitos corpos interagentes, que descrevem nosso sistema, usaremos a teoria do funcional de densidade (DFT), onde as autofunções e energias das equações de Kohn-Sham são calculadas de maneira auto-consistente. Nesta metodologia, se considera o spin eletrônico para descrever os efeitos magnéticos, e o potencial de Hubbard para corrigir a interação elétron-elétron nos orbitais $4f$ dos íons de terrás-raras usados como modificadores, descrevendo os pseudopotenciais na formulação PAW, e a energia de troca e correlação na aproximação PBE. A ferroeletricidade será descrita em termos do gap de energia calculado, usando a estrutura de bandas e a densidade de estados para garantir a propriedade dielétrica e complementada com os cálculos da polarização espontânea dentro da teoria moderna da polarização proposta por King-Smith e Vanderbilt. A propriedade ferromagnética será analisada em termos da magnetização total, definida em função da diferença da densidade de estados dos elétrons

com spin-Up e spin-Down abaixo do nível de Fermi.

A habilidade de compreender e controlar os materiais multiferroicos, pode resultar em novas e importantes aplicações, tais como sensores, atuadores ou sistemas de armazenamento de dados, por exemplo na spintrônica de baixa potencia (do inglês, *low-power spintronics*) (FUSIL et al., 2014; MARROWS; CHAPON; LANGRIDGE, 2009), onde o controle do magnetismo usando campos elétricos de pequena intensidade é uma prioridade para o desenvolvimento dos dispositivos. Tendo como alvo o estudo de materiais multiferroicos, ou estruturas híbridas (materiais dielétricos e magnéticos) várias propostas podem-se usar para o controle do magnetismo nos materiais ferromagnéticos, surgindo assim o efeito do campo elétrico sobre o campo magnético por efeitos eletrostáticos, ou pelo acoplamento magnetoelétrico. Protótipos de dispositivos spintrônicos são formados por três camadas de estruturas, onde os eletrodos são materiais ferromagnéticos separados por um espaço não magnético, que pode ser preenchido por um material isolante (ou metálico). Neste tipo de configuração, a resistência depende do alinhamento relativo (paralelo ou antiparalelo) da magnetização dos electrodos (BIBES; VILLEGRAS; BARTHÉLÉMY, 2011; BÉA et al., 2008). Esta situação motiva a busca de novos materiais dielétricos (ferroelétricos ou multiferroicos) para o controle das propriedades magnéticas usando campos elétricos de baixa intensidade, por meio do acoplamento magnetoelétrico. Na maioria dos compostos multiferroicos monofásicos este acoplamento magnetoelétrico é fraco, apresentando geralmente interações antiferromagnéticas e uma baixa magnetização remanescente (HUR et al., 2004; MOSTOVOY, 2006). Nesse sentido, nossa proposta foi dopar o titanato de bário, um material puramente ferroelétrico, com íons de terras-raras com o intuito de induzir características multifuncionais, que permitam o uso do titanato de bário para o controle do magnetismo nos dispositivos spintrônicos e outros campos.

Existem na literatura estudos experimentais do sistema BaTiO_3 dopado no sítio-A, com elementos de terras-raras (La, Nd, Eu), que avaliam as propriedades eletrônicas e estruturais. Por exemplo, o sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ apresenta propriedades ferroelétricas com características semicondutoras para pequenas concentrações do dopante ($x = 0.0005; 0.001, 0.003$) (PULI et al., 2015). Por outro lado, analisando os efeitos da substituição de bário pelo lantâno em filmes finos (DOBAL; DIXIT; KATIYAR, 2007), grupos de pesquisa mostraram que a inclusão do La em pequenas quantidades no BaTiO_3 produz uma diminuição das suas propriedades dielétricas (IANCULESCU et al., 2015; STANCIU et al., 2017). Já em cerâmicas de $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$, estudos ressaltam as características dielétricas do material, com uma alta permissividade dielétrica para $x \leq 0.20$ (MORRISON; SINCLAIR; WEST, 2001). Nos sistemas BaTiO_3 dopados com La (para concentrações entre $0 \leq x \leq 0.10$), e considerando vacâncias no sítio-A estudos mostraram propriedades dielétricas com uma diminuição gradual da temperatura de Curie e polarização remanescente com o incremento da concentração de La (GANGULY et al., 2013). Por outro lado, as propriedades de condução são incrementadas no sistema

$\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$, com uma concentração de Nd $x = 0.005$, com o aumento da frequência e temperatura, mantendo a simetria tetragonal (TUAN SULONG et al., 2017; LI; YAO; ZHANG, 2004). Outros trabalhos reportaram as características de uma transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, com uma deformação do octaedro TiO_6 , e o aumento da permisividade do sistema dopado, acompanhado de uma diminuição do tamanho de grão (YAO et al., 2008). Por tanto, observa-se uma grande variedade de trabalhos que reportam as propriedades elétricas, dielétricas, estruturais e microestruturais do sistema titanato de bário (REJAB et al., 2011; GARCÍA-HERNÁNDEZ GENEVIÈVE CHADEYRON, 2013; SITKO et al., 2015; JANES; BODNAR; TAYLOR, 1978; RATH et al., 2008). No entanto, poucos estudos teóricos envolvendo a teoria do DFT para o sistema BaTiO_3 dopado com terras-raras podem ser encontrados na literatura (MALDONADO; STASHANS, 2017), motivo pelo qual objetivamos no presente trabalho estudar as propriedades físicas do sistema BaTiO_3 , puro e modificado com terras-raras, focando nos materiais multiferroicos com dois propriedades ferroicas (ferroelétricas e ferromagnéticas) visando explorar as potencialidades desses materiais para novas aplicações práticas. A metodologia seguida neste trabalho, que considera a inclusão dos íons de terras-raras La, Nd e Eu, apresenta um caráter novedoso, sendo uma contribuição original para o desenvolvimento de novas pesquisas na área de materiais multiferroicos baseados em BaTiO_3 .

Esta tese está organizada em quatro capítulos. No capítulo 2, descrevemos as propriedades ferroicas primárias mais importantes para esta tese ee a descrição dos materiais multiferroicos. No capítulo 3, apresentamos a formulação da teoria do DFT segundo a proposta de Hohenberg, Kohm e Sham (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965), a aproximação colinear do spin eletrônico, a teoria do DFT+U, o método PAW, a teoria moderna da polarização elétrica e a espectroscopia de absorção de raios-X. No capítulo 4, apresentamos nossos resultados para o sistema BaTiO_3 puros e modificados com terras-raras. Por fim, no capítulo 5, apresentamos as conclusões dos resultados encontrados e apontamos nossas perspectivas para pesquisas futuras. Os apêndices, mostram a produção científica desenvolvida e apresentada em diferentes eventos científicos.

2 PROPRIEDADES FERROICAS

As características mais importantes dos materiais multiferroicos são as propriedades ferroicas primárias (ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade), delas devido aos objetivos da tese nas seguintes duas seções deste capítulo descrevemos a ferroeletricidade e o ferromagnetismo, em seguida fazemos uma discussão das principais características dos materiais multiferroicos e finalmente apresentamos uma breve descrição do sistema titanato de bário.

2.1 Ferroeletricidade

Os materiais ferroelétricos são materiais dielétricos que possuem uma polarização elétrica espontânea (**P**) para temperaturas abaixo de uma temperatura crítica chamado temperatura de Curie (T_C), e a polarização pode ser invertida com a aplicação de um campo elétrico externo alternado (**E**) (XU, 1991); ou seja, os ferroelétricos são materiais que possuem momento de dipolo elétrico por unidade de volume não nulo, mesmo na ausência de um campo elétrico aplicado, propriedade que, nos sistemas ABO_3 resulta de pequenos deslocamentos dos íons do sítio B, com relação ao sitio octaédrico (BO_6), produzindo uma quebra da simetria espacial. Nestes materiais a dependência da polarização elétrica com o campo elétrico aplicado é não linear, fato que permite que, do ponto de vista experimental, a polarização elétrica espontânea possa ser medida a partir da curva $P - E$, conhecida como ciclo de histerese ferroelétrica (LINES; GLASS, 1977; UCHINO, 2010), conforme mostrado na figura 1. A descoberta do fenômeno da ferroeletricidade se deu em 1921 por Joseph Valasek quando ele estudava as propriedades dielétricas do sal de Rochele $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*Potassium sodium tartrate tetrahydrate*), Valasek verificou que a polarização espontânea apresentada pelo material podia ser invertida pela ação de um campo elétrico externo e observou uma curva de histerese na dependência da polarização elétrica com o campo elétrico aplicado, e relacionou este fenômeno com a histerese ferromagnética previamente observada em minerais de ferrita (VALASEK, 1921). Em 1935 foi descoberto um segundo material ferroelétrico com uma temperatura crítica de 123 K, o KH_2PO_4 (dihidrogenofosfato de potássio) (BUSCH; SCHERRER, 1935), porém não gerou muita curiosidade na comunidade científica devido a sua fragilidade e solubilidade em água devido à presença das ligações de hidrogênio. Já na década de 1940 com a segunda grande guerra em processo, a necessidade dos materiais ferroelétricos para os sistemas de sonar e outras aplicações militares tornaram-se uma prioridade, sendo descoberto então o sistema BaTiO_3 , primeiro ferroelétrico artificial (não mineral) com estrutura cristalina do tipo perovskita (WAINER; SALOMON, 1943). A pesquisa nesse novo material foi acelerado pela causa da guerra, adotando-se o termo de ferroeletricidade

para o fenômeno observado, apesar de não ter nenhuma conexão com o ferromagnetismo, apresentado por íons magnéticos como o ferro, cobalto e níquel.

O BaTiO₃ (BT) além de ser o primeiro material ferroelétrico sem ligações de hidrogênio, foi o primeiro material a mostrar elevada constante dielétrica (> 1000), quando comparado com os dielétricos convencionais, tais como a mica, usados até então na construção de capacitores. Por outro lado, o BT possui uma estrutura cristalina do tipo perovskita, com somente 5 átomos por célula unitária (ABO₃), e apresenta mais de uma fase ferroelétrica (romboédrica, ortorrômbica, e tetragonal), para temperaturas abaixo da temperatura de Curie ($T_C = 393$ K), tornando-se sua simetria cristalina, cúbica para temperaturas acima da temperatura de Curie, mostrando nesse caso um comportamento paraelétrico. Depois da descoberta das propriedades ferroelétricas do BT, a comunidade científica começou a desenvolver pesquisas experimentais e teóricas sobre a fenomenologia e natureza da ferroeletricidade, pela sua relevância tecnológica, fato que promoveu um incremento substancial nas publicações científicas nessa área nas últimas décadas. O interesse criado pelo BT foi estendido gradualmente para outros sistemas com estruturas perovskitas, sendo então descobertas propriedades ferroelétricas no sistema KNbO₃ (niobato de potássio), revelando com a mesma sequência de transições de fase que o BaTiO₃ (MATTHIAS; REMEIKA, 1951), e o PbTiO₃ (titanato de chumbo), com fase ferroelétrica estável na simetria tetragonal para temperaturas inferiores a 763 K. Além da ferroeletricidade, Shirane encontrou o fenômeno da antiferroeletricidade (AFE) no PbZrO₃ (SHIRANE, 1952), gerando ainda mais atenção na descrição teórica desses materiais do ponto de vista de a sua composição microscópica é atômica.

Do ponto de vista fenomenológico, as teorias termodinâmicas macroscópicas, fundamentais para descrever as transições de fase ferroelétrica usando os deslocamentos atómicos foram propostas por Ginzburg e Devonshire baseado na teoria das transições de fase de segunda ordem de Landau (teoria do campo médio de Landau-Ginzburg-Devonshire) (FRIDKIN; DUCHARME, 2014). O desenvolvimento de Devonshire tornou-se o paradigma de uma teoria fenomenológica para o fenômeno da ferroeletricidade por vários anos, até a sua reformulação em termos da dinâmica de redes em 1960, por Anderson e Cochran (LINES; GLASS, 1977). A investigação em filmes e monocristais ferroelétricos com dimensões nanométricas atraiu muita atenção durante os últimos 20 anos, com a evolução das teorias de primeiros princípios. Isso contribuiu para o incremento de possíveis potenciais aplicações dos materiais ferroelétricos em novos dispositivos com tecnologia, alta integração e miniaturização. No entanto, algumas áreas de nano- e micro- eletrônica ainda estão em desenvolvimento impetuoso e longe de ser concluída, de maneira que se faz necessário um maior investimento na investigação dos aspectos teóricos desses materiais no intuito de atacar novas propriedades, e outras que ainda não têm sido exploradas com profundidade.

Atualmente, visto que os materiais ferroelétricos são também piezoelectricos e

piroelétricos, são muito sensíveis a efeitos externos tais como temperatura, campo elétrico e tensão mecânica, parâmetros estes afetam fortemente a polarização espontânea do material, principalmente para regiões próximas à transição de fases. Essa mudança na polarização elétrica gera uma diferença de potencial que pode ser usada para produzir corrente elétrica, tornando os materiais ferroelétricos úteis para aplicações práticas, onde a mudança com a temperatura, por exemplo, pode ser usada para sensores de temperatura. Por outro lado, o efeito piezoelétrico (provocado pela geração de eletricidade com aplicação de uma tensão mecânica) permite usar esses materiais em transdutores e atuadores, e a alta constante dielétrica permite o uso em condensadores de pequenas dimensões. Na atualidade, existem diversas direções de pesquisa: interfaces substrato-filme e estados de alta deformação, efeitos de tamanho finito, nanotubos e nanofios, dispositivos eletrocalóricos, memórias ferroelétricas de acesso aleatório (FeRAMs), capacitores de memórias dinâmicas de acesso aleatório (DRAM), emissores de elétrons, sensores de campo magnético fraco, magnetoelétricos e cristais líquidos ferroelétricos (SCOTT, 2007). Todas elas têm sido possível graças ao desenvolvimento de teorias relacionadas com a fenomenologia da ferroelectricidade.

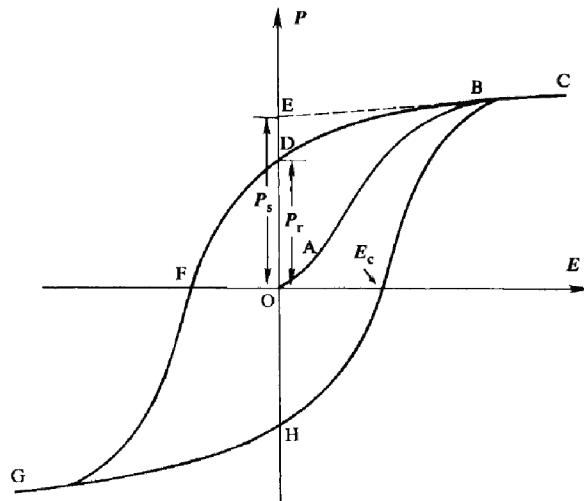


Figura 1 – Curva de histerese ferroelétrica típica P-E (XU, 1991).

Do ponto de vista fundamental, a polarização espontânea em um material ferroelétrico pode não ser uniforme devido à presença de regiões denominados de domínios ferroelétricos com polarizações elétricas orientados de forma aleatória, apresentando cada domínio uma polarização elétrica com uma orientação que o caracteriza, ou seja, se precisamos que todos os domínios ferroelétricos possuam uma polarização elétrica com mesma orientação, precisamos aplicar um campo elétrico externo, produzindo assim a curva de histerese ferroelétrica mostrada na figura 1. Uma polarização nula no inicio, para campo zero, indica que os domínios ferroelétricos estão orientados de forma aleatória; na medida em que o campo elétrico é aplicado, a polarização de cada domínio se alínea na direção do

campo elétrico descrevendo $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ a curva OAC, alcançando uma polarização de saturação no ponto C (onde todos os domínios estão orientados na mesma direção). Ao diminuir a intensidade do campo elétrico, até ser anulada novamente $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ descreve a curva CBD, ficando o material com uma polarização remanescente \mathbf{P}_r que resulta da relação não linear entre a polarização e o campo elétrico aplicado, ou seja, somente alguns dipolos tendem a se reorientar na direção anterior, porém a grande maioria permanecem orientados na direção em que o campo elétrico máximo foi aplicado. Aplicando agora um campo elétrico com sentido oposto fazemos que $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ descreva a curva DF, obtendo no ponto F a condição de campo coercitivo \mathbf{E}_c , onde a polarização do material é anulada. Ao aumentar o campo elétrico $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ descreve a curva FG, alcançando outro estado de saturação com polarização negativa no ponto G, onde os domínios estão orientados na direção contraria ao estado anterior. Para completar o ciclo de histerese diminuimos o de campo elétrico descrevendo $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ a curva GH, finalmente invertemos novamente a direção do campo elétrico e acrescentamos sua intensidade descrevendo $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ a curva HC.

A propriedade ferroelétrica de um material é gerada por uma pequena distorção da estrutura cristalina, que acontece na transição de fases do estado paraelétrico de altas temperaturas para o estado ferroelétrico de baixas temperaturas,, abaixo de T_C , de maneira que o grau de simetria do material na fase ferroelétrica é sempre menor que na fase paraelétrica. Este processo de diminuição do grau de simetria é conhecido como quebra da simetria espacial. Por exemplo, em estruturas do tipo perovskita, o material possui uma estrutura cúbica para temperaturas maiores à temperatura de Curie; com a diminuição da temperatura, ocorre uma distorção da célula unitária da simetria cúbica, para uma distorção não centrossimétrica, devido ao deslocamento dos átomos de sua posição de equilíbrio, provocando assim, a aparição de dipolos elétricos responsáveis da propriedade ferroelétrica do material (LINES; GLASS, 1977).

2.2 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos são aqueles que apresentam uma magnetização espontânea (M), para temperaturas abaixo da temperatura de Curie. No estado não magnetizado estão divididos em regiões chamadas de domínios magnéticos, onde cada domínio é espontaneamente magnetizado com uma magnetização de saturação, no entanto a direção da magnetização de cada domínio é aleatória resultando a magnetização total do material nula (WEISS, 1906; CULLITY; GRAHAM, 2008). Ao aplicar um campo magnético sobre um material, observam-se vários comportamentos que são a origem do diamagnetismo, (susceptibilidade magnética negativa) o paramagnetismo (susceptibilidade magnética positiva), materiais estes nos quais a magnetização aparece apenas quando o campo magnético aplicado é mantido e desaparece quando o campo magnético aplicado é removido. Uma característica que diferencia ao ferromagnetismo dos casos anteriores é, que quando o

campo magnético aplicado sobre um material ferromagnético é retirado o material mantém grande parte de sua magnetização induzida. O ferromagnetismo é o mecanismo básico pelo qual certos materiais como o ferro formam ímãs ou são fortemente atraídos por ímãs. Desde 1819, quando Oersted observou que, a agulha de uma bússola colocada próxima de uma corrente elétrica, sofria uma desviação, conhecemos que as fontes do magnetismo são as cargas elétricas em movimento. Por outro lado, na atualidade sabemos que o magnetismo é um fenômeno puramente quântico, onde a contribuição dos átomos para o magnetismo dos materiais é devido ao movimento dos elétrons em torno dos núcleos atômicos, gerando duas contribuições para o momento magnético total do átomo. Uma contribuição é associada ao movimento orbital dos elétrons ao redor do núcleo, representado pelo número quântico orbital. A outra contribuição, a mais importante é relacionada ao spin eletrônico, o mesmo que satisfaz o princípio de exclusão de Pauli (BUSCHOW; BOER, 2003).

Do ponto de vista fundamental, nenhum sistema clássico em equilíbrio térmico pode possuir momento magnético não nulo, ainda com um campo magnético aplicado, sendo o spin eletrônico uma quantidade puramente quântico, que não tem equivalente clássico. A aparição do momento magnético nos materiais está relacionada principalmente ao spin dos elétrons, os quais interagem entre si por meio de efeitos quânticos conhecidos como interação de troca (do inglês, *exchange interaction*) e interação de super troca (do inglês, *super exchange interaction*). Estas interações são definidas em termos das funções de onda dos elétrons. A interação de troca consiste na interação dos spins de elétrons de átomos vizinhos de maneira direta sem a presença de um íon intermediário, como é o caso do ferro (Fe^{2+} - Fe^{3+}). Por outro lado, na interação de super-troca, a interação entre os spins dos elétrons acontece por meio de um terceiro íon não magnético, ou seja, esta interação acontece quando os vizinhos próximos de um íon magnético não são outros íons magnéticos. Um exemplo clássico desse tipo de interação acontece na ferrita de bismuto (BiFeO_3), onde a interação entre os spins dos íons magnéticos (Fe), acontece por meio dos íons de oxigênio (Fe-O-Fe) (GUBANOV; LIECHTENSTEIN; POSTNIKOV, 1992).

De acordo com as suas propriedades magnéticas, os materiais sólidos podem ser divididos em dois grandes grupos: *i*- os primeiros consistem de átomos com orbitais completamente preenchidos, que não possuem uma magnetização na ausência de um campo magnético aplicado (este grupo inclui os materiais diamagnéticos e os paramagnéticos de Pauli); *ii*- o segundo grupo é formado por aqueles sólidos que apresentam magnetização espontânea, ou seja, apresentam uma magnetização não nula ainda quando o campo magnético aplicado é retirado. Estes materiais geralmente possuem em sua estrutura átomos de metais de transição com orbitais *d* parcialmente preenchidos ou terras raras com orbitais *f* parcialmente preenchidos. Os elétrons nesses orbitais (*d* e *f*) geralmente apresentam uma localização, nas energias mais altas da banda de valência. No entanto, quando as ligações químicas são fortes (ou os elétrons de valência são deslocalizados), como acontece com os elétrons do titânio no BaTiO_3 o material não apresenta uma configuração magnética.

Dentro dos materiais sólidos cristalinos que apresentam respostas magnéticas, segundo a ordem magnética podemos encontrar materiais magnéticos colineares (ferromagnetos, antiferromagnetos e ferrimagnetos) e materiais magnéticos não colineares (helimagnetos, esferomagnetos e asperomagnetos) (GUBANOV; LIECHTENSTEIN; POSTNIKOV, 1992). Nos materiais ferromagnéticos a configuração do estado fundamental é aquela onde os momentos magnéticos dos spins dos átomos constituintes estão orientados paralelamente, apresentando o material uma magnetização espontânea mesmo na ausência de um campo magnético externo. Representantes típicos de ferromagnetos colineares são metais de transição 3d (Fe, Co, Ni), as terras raras como o Gd e alguns óxidos ou calcogenetos (do inglês, *chalcogenides*) isolantes ou semicondutores.

Os materiais cristalinos que apresentam antiferromagnetismo, consistem em dois ou mais sub-redes ferromagnéticas independentes com orientação antiparalela dos momentos magnéticos de spin, de modo que a magnetização total do material é nula na ausência de campo magnético aplicado. Alguns exemplos de cristais antiferromagnéticos são: Cr, Mn, ligas metálicas de Fe_3Mn e Pt_3Fe , e compostos isolantes de metais de transição como MnO , NiS , KMnF_3 , etc (HURD, 1982). A existência de várias sub-redes magnéticas independentes é uma característica também dos cristais ferrimagnéticos, descobertos por Néel em 1948. No entanto, nestes materiais os valores dos momentos magnéticos de cada sub-rede são diferentes, de modo que o material possui uma magnetização espontânea diferente de zero, apresentando assim o material um momento magnético efetivo. Representantes deste grupo são as ferritas (Fe^{2+} e Fe^{3+}), óxidos baseados em Fe_3O_4 , ímãs com complicadas estruturas cristalinas ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NiFe}_2\text{O}_4$), etc. (NÉEL, 1948; SPALDIN, 2011). Dentre os materiais magnéticos que apresentam propriedades magnéticas não colineares, os helimagnetos são os mais estudados. Neles, diferentes orientações dos momentos magnéticos de spin de átomos separados são complementadas pela existência de uma ordem magnética de longo alcance com um pronunciado eixo de magnetização predominante, que, resulta da competição entre interações de troca ferromagnética e antiferromagnética. Esse ordenamento magnético em espiral foi detectado, por exemplo, no sistema MnAu_2 (UDVARDI et al., 2006) e em alguns metais puros de terras-raras (YAMAZAKI et al., 2015). Um desvio da colinearidade da orientação mútua dos momentos magnéticos nas duas sub-redes dos antiferromagnetos aparece como resultado do acoplamento anisotrópico de spin e pode ser uma origem de fraca magnetização espontânea total. Isso acontece em alguns sólidos com fortes interações spin-órbita, tais como os sistemas Fe_2O_3 , MnS , CoCO_3 , entre outros. (MORIYA, 1960).

Progressos recentes no estudo das propriedades magnéticas de estruturas de spin não-colineares em ligas e sólidos amorfos estenderam a classificação convencional de ímãs. Os esferomagnetos (do inglês, *speromagnets*) foram definidos como sólidos magnéticos nos quais os momentos de spin dos átomos têm orientações arbitrárias e não ocorre magnetização total, nem um padrão regular de ordenação local além dos vizinhos mais próximos (HURD, 1982). A diferença essencial entre essa estrutura e o estado paramagnético

usual é que, em temperaturas inferiores a uma temperatura de ordem definida, as direções dos momentos magnéticos em um esferomagneto estão congeladas e não mudam com o tempo. Acredita-se que o esferomagnetismo apareça em sistemas onde interações de troca entre momentos magnéticos têm valores quase aleatórios. Tal situação é bastante típica para muitos materiais amorfos e também para sistemas de impurezas, como soluções sólidas de íons em metais não magnéticos (HURD, 1982). Um asperomagneto (do inglês, *asperomagnet*) é um tipo de material sólido com a direção dos momentos de spins aleatórios, bloqueado em várias direções abaixo de uma temperatura de ordenamento, em um eixo predominante de magnetização (COEY, 1978; HURD, 1982). O estado asperomagnético é observado em muitos magnetos amorfos, e pode ser considerado como uma desordem análoga ao estado ferrimagnético não colinear.

Conforme mencionado anteriormente, a propriedade magnética dos materiais é uma consequência do ordenamento dos momentos de spins eletrônicos e, portanto, sendo o conceito de spin puramente quântico sem equivalente clássico, a ordem magnética nos cristais é uma propriedade essencialmente quântica. Heisenberg em seu famoso artigo de 1928 (HEISENBERG, 1928; BLUM; RECHENBERG; DÜRR, 1985) mostrou que o princípio de Pauli aplicado para descrever a interação eletrostática entre elétrons resulta no aparecimento de um termo adicional no hamiltoniano, que pode ser interpretado como interação de troca. As funções de ondas de muitos elétrons devem ser antissimétricas em relação à troca de coordenadas espaciais ou de spin de qualquer par de elétrons. Como resultado, a energia do sistema depende do valor total de seu spin. A interação de troca relacionada a esse efeito parece ser muito mais forte que a interação dipolo-dipolo "clássica"; ou seja, a interação de troca determina a orientação mútua dos momentos magnéticos em um cristal.

2.3 Materiais multiferroicos

Com a crescente demanda tecnológica, têm surgido um novo grupo de materiais que combinam simultaneamente propriedades chamadas de "ferroicas" de diferentes naturezas. Esses materiais são chamados de multiferroicos. Acredita-se que o termo *multiferroico* foi introduzido pela primeira vez por Schmid em 1994, para se referir aos materiais multifuncionais que apresentam duas ou mais propriedades ou ordenes ferroicas na mesma fase (SCHMID, 1994). No início, o termo multiferroico foi relacionado somente com as três propriedades ferroicas primárias conhecidas como ferroelasticidade, ferroelétricidade e ferromagnetismo (SCHMID, 1994; SPALDIN; FIEBIG, 2005; EERENSTEIN; MATHUR; SCOTT, 2006). No entanto, na atualidade consideram-se também como propriedades ferroicas a toroidicidade e estados (ou ordenamentos) ferroicos secundários (NEWNHAM; CROSS, 1974a; NEWNHAM; CROSS, 1974b). Estes materiais foram intensamente estudados nas últimas décadas e utilizados em inúmeras aplicações industriais devido ao

acoplamento de suas propriedades ferroicas (SAITO et al., 2004), destacando-se uso, por exemplo, em dispositivos para spintrônica, sensores piroelétricos, memórias não voláteis, transdutores ultrassônicos, dispositivos eletro-ópticos, entre outros. Embora o termo multiferroico seja bastante recente, os materiais multiferroicos, bem como a possibilidade de acoplamento magneto-elétrico em sólidos, foram previstos pela primeira vez por Curie em 1894 com base em considerações de simetria dos cristais (CURIE, 1894). Por outro lado, o termo de acoplamento magneto-elétrico foi cunhado por Debye em 1926 (DEBYE, 1926). O primeiro trabalho do efeito magneto-elétrico nos materiais dielétricos foi realizado em 1959, em compostos de Cr₂O₃ (DZYALOSHINSKII, 1960). Desde então, muitos trabalhos teóricos e experimentais, relacionados aos multiferroicos magneto-elétricos foram desenvolvidos, sendo a maioria dos resultados resumidos por O'Dell em um artigo publicado em 1962 (O'DELL, 1962). Após esses desenvolvimentos, o interesse nos materiais multiferroicos magneto-elétricos cresceu substancialmente devido às suas potenciais aplicações tecnológicas na indústria. Isso culminou com o artigo de revisão de possíveis aplicações dos multiferroicos na época, publicação de Wood e Austin, em 1973 (WOOD; AUSTIN, 1974).

Outras aplicações propostas no período entre o ano 2009 e 2012, foram publicadas numa recente revisão publicada por Scott (SCOTT, 2012). No entanto, após do grande aumento inicial do interesse da comunidade científica nesses materiais, o tópico perdeu força na última década, sendo uma das principais razões o fato de que poucos compostos multiferroicos magneto-elétricos foram descobertos, apesar da intensa pesquisa. Os multiferroicos já conhecidos (ou que foram sintetizados nos laboratórios), exibiam um efeito de acoplamento magneto-elétrico muito pequeno, manifestando-se o efeito geralmente apenas nas temperaturas criogênicas, tornando o estudo desses sistemas um assunto somente interessante para a pesquisa acadêmica. Isso porque do ponto de vista tecnológico as aplicações práticas exigem materiais cuja temperatura de operação seja próxima da temperatura ambiente. Essa realidade foi complementada por uma limitada compreensão da natureza atômica e microscópica do fenômeno da multiferroicidade e do acoplamento magneto-elétrico por muitos anos. A depender das propriedades elétrica, magnética e elástica que interagem, os acoplamentos presentes nos materiais multiferroicos podem ser de caráter: *Magnetoelétrico*: quando o material apresenta acoplamento entre propriedades elétricas e magnéticas, permitindo induzir sobre o material uma polarização elétrica pela aplicação de um campo magnético ou induzir uma magnetização pela aplicação de um campo elétrico (FIEBIG, 2005); *Piezoelétrico*: quando o material submetido a uma tensão mecânica, gera um campo elétrico, ou seja, que existe acoplamento linear entre a deformação mecânica e o campo elétrico aplicado (CURIE; CURIE, 1880); *Piezomagnético*: caracterizado pelo acoplamento linear entre a deformação mecânica e o campo magnético aplicado, onde uma magnetização é induzida aplicando um tensão mecânica ou uma deformação é gerada pela aplicação de um campo magnético (JAIME et al., 2017); *Eletrostrição*: quando em um material dielétrico é produzida uma deformação elástica pela aplicação de um campo

elétrico, sendo o acoplamento de ordem quadrático (PILGRIM, 2001); *Magnetostrição*: quando em um material ferromagnético é produzida uma deformação elástica ao aplicar um campo magnético, sendo o acoplamento também de ordem quadrático (JAMES; WUTTIG, 1998).

Dentre os materiais multiferroicos mais estudados nos últimos anos, estão aqueles que apresentam ferroeletricidade e ferromagnetismo, devido à possibilidade de controlar diretamente cargas (ou dipolos elétricos) aplicando campos magnéticos ou de controlar o comportamento dos spins aplicando campos elétricos, conhecidos como os multiferroicos magnetoelétricos (SCHMID, 1994), estes materiais apresentam típicas curvas de histerese ferroelétricas (entre a polarização elétrica e o campo elétrico aplicado) e ferromagnéticas (entre a magnetização e o campo magnético aplicado). Do ponto de vista experimental esses sistemas são muito úteis para a sua caracterização, além de apresentarem curvas que relacionam a dependência da magnetização com campo elétrico ou da polarização com campo magnético (WANG et al., 2003). As possibilidades de aplicações do acoplamento da polarização elétrica e a magnetização acrescenta os graus de liberdade para o desenho dos dispositivos eletrônicos. Outras aplicações interessantes são relacionadas as memórias de múltiplo estado, nas quais a informação pode ser armazenada na polarização elétrica e a magnetização, ou possuir a possibilidade de escrever os dados usando a propriedade ferroelétrica e fazer a leitura usando o campo magnético associado. Nesse sentido, a física fundamental por trás dos materiais multiferroicos tem sido muito interessante e fascinante para desenvolver as aplicações tecnológicas. Dessa forma geral, a presença de metais de transição com orbitais *d* parcialmente preenchidos é essencial para o ordenamento magnético dos materiais, mas reduzem a tendência à distorção que gera a quebra da simetria espacial necessária para a presença das propriedades ferroelétricas. Nos óxidos baseados em metais de transição raramente se apresentam as condições exigidas para que a ferroeletricidade e o ferromagnetismo coexistam em um único material, porque acredita-se que estas duas propriedades não podem coexistir (HILL, 2000). Recentemente a pesquisa nos materiais multiferroicos e magnetoelétricos teve um renascimento devido às demandas de novos materiais e dispositivos multifuncionais para aplicações avançadas na indústria micro- e nano-eletrônica. Os recentes avanços na fabricação e descoberta de novos materiais, incluindo a capacidade de depositar heteroestruturas de filmes finos em escala nanométrica, apoiaram também esse renascimento. Hoje, o estudo dos materiais multiferroicos é reconhecido como um campo emergente para a pesquisa e as novas aplicações tecnológicas misturando diversas propriedades dos materiais multiferroicos com semicondutores com grande potencial para a spintrônica. Na figura 2 são resumidas as principais propriedades estudadas nos materiais multiferroicos, sendo as propriedades primárias a ferroeletricidade, o ferromagnetismo e a ferroelasticidade. Outras novas propriedades com características promissoras para as pesquisas futuras têm sido recentemente descobertas (JIA et al., 2018), destacando-se a ferrotoroidicidade (EDERER; SPALDIN, 2007; SPALDIN; FIEBIG;

MOSTOVOY, 2008), definida pela presença de vórtices magnéticos descritos por um momento toroidal espontâneo $\mathbf{T} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \times \mathbf{s}_i$, com $N \geq 2$ spins por célula unitária (ZIMMERMANN; MEIER; FIEBIG, 2014), e o ferrovalley com uma polarização de vale espontânea (do inglês, *spontaneous valley polarization*) (TONG et al., 2016).

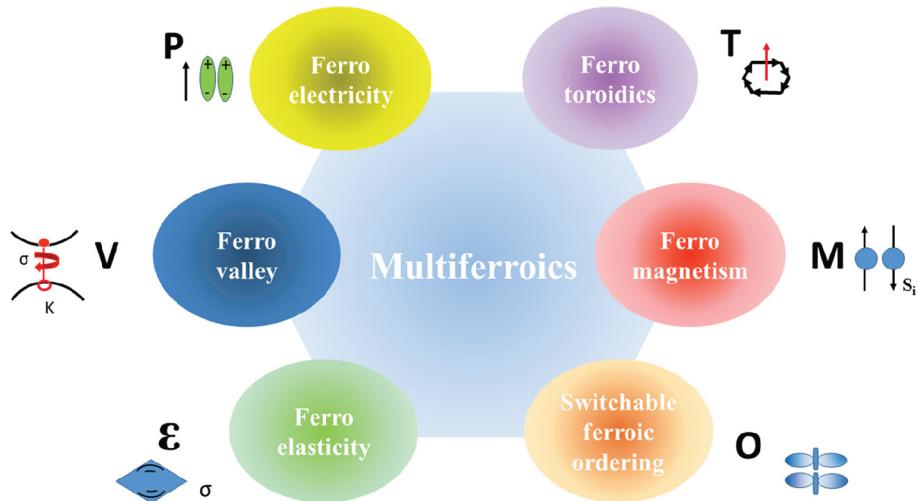


Figura 2 – Ilustração esquemática da interação nos multiferroicos. Os bem estabelecidos ferroicos primários, ferroeletricidade (**P**), ferromagnetismo (**M**), e ferroelastide (**ε**) podem ser invertidas pelos campos elétrico (**E**), magnético (**H**) e estresse (σ) respetivamente. Novas ordens ferroicas, como a ferrotoroidicidade (**T**) e ferrovalley (**V**). Outras possibilidades são representadas por (**O**), que podem ser orbitais alternáveis espontâneos, vórtices e quiralidades (JIA et al., 2018).

Em particular, um grande número de estudos teóricos e experimentais têm sido realizados em sistemas ferroelétricos tais como o PbTiO_3 e o BaTiO_3 , que possuem características multifuncionais do ponto de vista das aplicações tecnológicas. Estes sistemas mostram o acoplamento de múltiplos estados coexistindo, tais como ferroeletricidade e ferroelasticidade, e quando dopado com elementos específicos coexistem a ferroeletricidade e o ferromagnetismo. Especificamente o BaTiO_3 revela ser um sistema ferroelétrico em que os mecanismos de transição são extremamente complexos e a estabilidade entre as fases constituintes (romboédrica, ortorrômbica, tetragonal e cúbica) depende fortemente do número de elétrons de valência. No entanto, observa-se que há uma carência na literatura de estudos destes materiais dopados com impurezas catiônicas e defeitos, devido à complexidade estrutural do sistema modificado. Do ponto de vista tecnológico, compostos com elementos metálicos de transição $3d$ são de extrema importância para a tecnologia moderna, pois as estruturas eletrônicas e magnéticas dessas bandas nos metais de transição desempenham um papel fundamental em suas propriedades funcionais.

2.4 O sistema titanato de bálio

Como mencionado anteriormente, o titanato de bálio, com estrutura perovskita simples do tipo ABO_3 , foi o primeiro material ferroelétrico sem ligações de hidrógeno descoberto na década de 1940, quando acontecia a segunda grande guerra. Os cations A são íons divalentes ou trivalentes, os íons B são cations trivalentes, tetravalentes ou pentavalentes. No BaTiO_3 o íon A é representado pelo Ba^{2+} (localizado nos vértices da célula unitária) o íon B é representado pelo Ti^{4+} (localizado no centro da célula unitária), enquanto os íons de oxigênio (O^{2-}), localizados no centro das faces, formam um octaedro circundando o íon de Ti^{4+} . A figura 3 mostra um esquema representando a estrutura perovskita para o BT. Em altas temperaturas ($> T_C$), o BT apresenta uma fase paraelétrica com estrutura cristalina cúbica estável com cinco átomos por célula unitária, e um grupo de simetria cristalina $Pm\bar{3}m$. Para temperaturas abaixo de T_C , o BT possui três simetrias ferroelétricas estáveis, apresentando uma transição de fases paraelétrica-ferroelétrica em torno de 393 K. Nesta região, a fase ferroelétrica apresenta simetria tetragonal $P4mm$. Uma segunda transição de fases ferroelétrica-ferroelétrica com diferentes simetrias ocorre em torno de 287K, abaixo da qual o material encontra-se na simetria ortorrômbica $Amm2$. Por fim, uma terceira transição de fases, também do tipo ferroelétrica-ferroelétrica, ocorre a uma temperatura de 183 K, abaixo da qual o sistema encontra-se na simetria romboédrica $R3mr$. Uma característica importante que acontece nestas simetrias ferroelétricas está relacionada com as direções da polarização espontânea nessas três regiões ferroelétricas: [001], [011] e [111] para as simetrias tetragonal, ortorrômbica e romboédrica respectivamente.

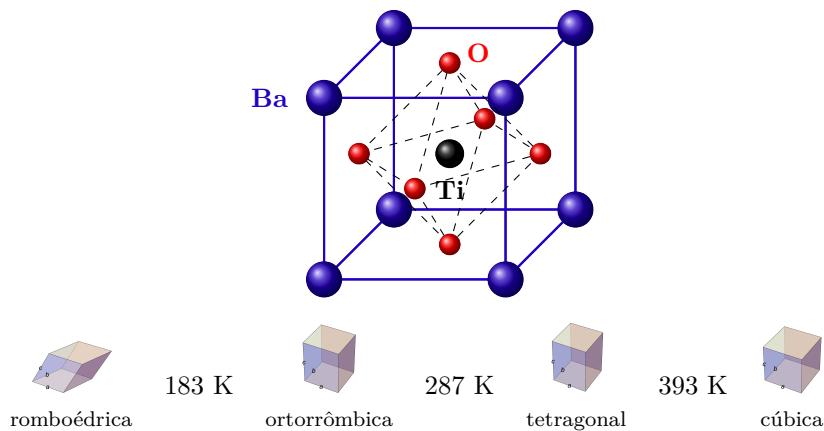


Figura 3 – Estrutura perovskita do BaTiO_3 , sendo o bálio de cor azul, o titânio preto e os oxigênios vermelho. Embaixo as suas diferentes simetrias ferroelétricas e paraelétrica.

Desde a sua descoberta, o BaTiO_3 tem se tornado o principal objeto de estudo para tentar explicar as causas por trás do fenômeno da ferroeletricidade. Estes estudos por longo tempo foram principalmente experimentais, com aproximações empíricas. Mas

desde a década de 1990 com a evolução dos métodos teóricos de primeiros princípios, cálculos para os compostos do tipo ABO_3 foram possíveis, providenciando uma ferramenta poderosa para entender a natureza da ferroeletricidade nas estruturas perovskitas. Na atualidade, sabemos que, o deslocamento dos íons de titânio e oxigênio no interior da célula unitária promove a aparição de um momento de dipolo elétrico, que produz a polarização elétrica do material, podendo o sentido da polarização ser invertido com a aplicação de um campo elétrico externo. Esta característica, além do fato de possuir uma polarização espontânea na fase tetragonal, mesmo na ausência de um campo elétrico externo, faz com que o BaTiO_3 seja um material ferroelétrico. Nesse sentido, o BT possui uma extensa gama de aplicações para dispositivos comerciais, como sensores e atuadores, dispositivos eletro-ópticos, termistores, capacitores para circuitos integrados, sensores de gás, umidade e temperatura, condensadores cerâmicas multicamadas, entre outros.

Os materiais ferroelétricos, caracterizados por apresentar polarização espontânea, que possuem estrutura perovskita e fórmula estequiométrica do tipo ABO_3 , são importantes do ponto de vista científico e tecnológico. No entanto, caso a polarização pudesse também estar acoplada ao campo magnético, a gama de aplicações deste tipo de material aumentaria consideravelmente. Este tipo de acoplamento, denominado magnetoelétrico, é característico de materiais multiferroicos que exibem comportamento ferroelétrico e ferromagnético nas mesmas condições físicas (MANGALAM et al., 2009). Desde os anos 90, a comunidade científica mostrou-se interessada em aplicar métodos modernos de primeiros princípios para os problemas da ferroeletricidade, com uma visão de que as propriedades eletromecânicas talvez pudessem um dia ser calculadas computacionalmente (LINES; GLASS, 1977; BOYER et al., 1990). Compreender a resposta eletromecânica acabou sendo um problema rico, tanto de uma perspectiva fundamental da Física do Estado Sólido, quanto da Física Aplicada, e até mesmo perspectivas de engenharia. O estágio atual desta temática, é que agora podem ser calculados todos os parâmetros relacionados com o acoplamento electromecânico, em particular, as constantes piezoelétricas, para as fases cristalinas puras (SÁGHI-SZABÓ; COHEN; KRAKAUER, 1998; SÁGHI-SZABÓ; COHEN; KRAKAUER, 1998).

3 FORMULAÇÃO TEÓRICA E METODOLOGIA

O estudo dos materiais constitui na atualidade uma área de grande importância para o desenvolvimento científico, tecnológico e econômico da sociedade, fato que tem se aprimorado nas últimas décadas pelo desenvolvimento de novas e poderosas técnicas experimentais e teóricas. Na abordagem teórica, os métodos de cálculos de primeiros princípios, principalmente a teoria do funcional de densidade (DFT) têm uma contribuição importante, devido que, simplifica o problema quântico de muitos corpos que descreve o comportamento dos materiais sólidos, onde precisamos calcular funções de onda contendo as posições dos núcleos atômicos e elétrons como variáveis, a um problema que considera somente a densidade eletrônica, dada em função da posição espacial com três variáveis. Na Mecânica Quântica, soluções analíticas são conhecidas somente em casos muito particulares como no caso dos átomos hidrogenoides. Sistemas complexos, como os sólidos cristalinos, precisam ser modelados como problemas de muitos corpos interagentes, cuja solução apresenta um desafio interessante. Mesmo, usando aproximações e métodos numéricos é possível obter soluções para sistemas compostos por uma pequena quantidade de corpos, com até poucas dezenas de corpos. Os materiais ferroelétricos são formados por estruturas cristalinas compostas por um conjunto de elétrons e núcleos atômicos interagindo com forças eletrostáticas Coulombianas segundo o operador hamiltoniano não relativístico (3.1) independente do tempo,

$$\begin{aligned}\hat{H} = & -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}\end{aligned}\quad (3.1)$$

onde \mathbf{r}_i e \mathbf{R}_α representam as posições dos elétrons e os núcleos atômicos respectivamente, Z_α o número atômico dos núcleos, enquanto m e M_α são a massa do elétron e os núcleos atômicos. Por outro lado, se levarmos em conta os operadores de energia cinética \hat{T} e energia potencial \hat{V} reescrevemos a equação (3.1) como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_N \quad (3.2)$$

onde \hat{T}_e é a energia cinética dos elétrons, \hat{T}_N a energia cinética dos núcleos, \hat{V}_{Ne} a energia potencial de interação elétron-núcleo, \hat{V}_e a energia potencial de repulsão entre os elétrons e \hat{V}_N a energia potencial de repulsão entre os núcleos.

Para extrair as propriedades do material apresentado pelo hamiltoniano (3.2) é necessário resolver a equação de Schrödinger não dependente do tempo:

$$\hat{H}\Psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E_n\Psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \quad (3.3)$$

Na prática, no entanto, não é possível obter uma solução completa da equação (3.3) para nosso problema, porém precisamos fazer algumas aproximações, como a aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927), cuja descrição é apresentada na próxima seção.

3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

As massas dos núcleos atômicos M_α são muito maiores que a massa dos elétrons m ($M_\alpha \gg m$). Então, qualquer alteração no movimento do elétron não afeta o comportamento dos núcleos, pelo contrário pequenas alterações nas posições dos núcleos terá uma grande e rápida resposta dos elétrons. Portanto, a aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927), considera que os elétrons se movem sob um campo de núcleos atômicos fixos, negligenciando assim o termo da energia cinética dos núcleos atômicos em (3.2) e permitindo desacoplar o hamiltoniano em um termo eletrônico \hat{H}_{el} e outro termo nuclear \hat{H}_N

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_N \quad (3.4)$$

onde

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e \quad (3.5)$$

$$\hat{H}_N = \hat{V}_N \quad (3.6)$$

Nesse sentido, a função de onda $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$ na equação (3.3) pode-se escrever como o produto de uma função de onda eletrônica $\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$ e uma função de onda nuclear $\phi(\mathbf{R}_\alpha)$. Para obter a parte eletrônica da função de onda no lugar de resolver a equação (3.3) temos que resolver a equação de Schrödinger

$$\hat{H}_{el}\psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = \epsilon_n\psi_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \quad (3.7)$$

A equação (3.7) ainda representa um problema de muitos corpos interagentes e não é possível determinar uma solução geral, mas é uma importante aproximação para descrever o comportamento dos elétrons. Em 1928, Douglas Hartree (HARTREE, 1928) propôs um método onde cada elétron é tratado separadamente por uma equação de Schrödinger sob a ação de um campo médio efetivo. John Slater (SLATER, 1930) e Vladimir Fock (FOCK, 1930) observaram que o modelo de Hartree não considera o princípio de antissimetria da função de onda, e complementaram o modelo de Hartree para o modelo de Hartree-Fock usando o determinante de Slater (SLATER, 1929). Neste trabalho, para resolver a equação (3.7) utilizaremos a Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês *density functional theory*), porque reduz o problema de muitos corpos com muitas variáveis descrita pela equação (3.7) a um problema equivalente de somente uma partícula sob a ação de um

potencial efetivo de Kohn-Sham, onde o problema é determinar a densidade eletrônica que é função de três variáveis.

3.2 Teoria do Funcional de Densidade

A origem da teoria do funcional de densidade remete-se ao final da década de 1920 em um método para determinar o estado fundamental de átomos com muitos elétrons. Este método é baseado em considerações semiclássicas e estadísticas, desenvolvido de forma independente por Llewellyn Thomas (THOMAS, 1927) e Enrico Fermi (FERMI, 1927), sendo o objetivo do modelo calcular a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ e o potencial efetivo $V_{ef}(\mathbf{r})$ considerando os elétrons como um gás de Fermi no estado fundamental confinados no potencial efetivo $V_{ef}(\mathbf{r})$ que tende a zero no infinito. No entanto, a teoria do funcional de densidade foi desenvolvida apenas na década de 1960 quando Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964), mostraram que a energia total no estado fundamental é uma funcional única da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, bem como que a densidade eletrônica minimiza esta funcional de energia. O desenvolvimento mais importante foi dado no ano seguinte, quando Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) estabeleceram a equação de Kohn-Sham, cuja solução auto-consistente permite calcular a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ do estado fundamental. Em 1998, Walter Kohn recebeu o Prêmio Nobel de Química por suas contribuições para o desenvolvimento desta teoria.

3.2.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Em 1964, Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) demonstraram que a energia total, no estado fundamental, de um conjunto de elétrons interagentes movendo-se sob a ação e um potencial externo $V(\mathbf{r})$, gerado pelos núcleos atômicos, pode ser mapeado univocamente como uma funcional da densidade de carga eletrônica $n(\mathbf{r})$ em lugar das funções de onda. O artigo apresenta a prova de dois teoremas fundamentais que são a base da teoria do funcional de densidade. Uma vantagem de usar a densidade eletrônica é que ela depende apenas de três variáveis espaciais, sendo uma grandeza muito mais fácil de avaliar do que a função de onda e, portanto, permite que sistemas muito mais complexos sejam acessíveis. Considerando que a prova dos teoremas de Hohenberg e Kohn para sistemas estacionários e não relativísticos foram reproduzidas em inúmeros trabalhos, nesta seção apresentaremos os teoremas sem a correspondente prova.

Teorema 1. *O potencial externo $V(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ do estado fundamental.*

Consequentemente o hamiltoniano, a energia cinética e demais observáveis podem ser expressados como umas funcionais da densidade de carga eletrônica.

Teorema 2. A energia total do estado fundamental $E_0[n]$ é única para a densidade $n(\mathbf{r})$ exata.

$$E_0[n(\mathbf{r})] \leq E[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (3.8)$$

Ou seja, a forma funcional da energia total, segue o princípio variacional para a densidade eletrônica, produzindo a densidade do estado fundamental o mínimo global da funcional de energia.

3.2.2 Equações de Kohn e Sham

Em 1965 Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) formularam um sistema de equações autoconsistentes, que permitem obter a densidade eletrônica que minimiza o funcional de energia total. Nesta seção apresentamos a formulação usual, para o qual expressamos a funcional de energia total como:

$$E[n(\mathbf{r})] = V[n(\mathbf{r})] + F[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})] \quad (3.9)$$

onde a funcional $F[n(\mathbf{r})]$ da equação (3.9) contém os termos da energia cinética dos elétrons e a interação elétron-elétron clássica como quântica, e pode ser rescrita como:

$$F[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[n(\mathbf{r})] \quad (3.10)$$

onde $G[n(\mathbf{r})]$ é uma funcional universal da densidade não conhecida. Porém Kohn e Sham propuseram aproximar $G[n(\mathbf{r})]$ como a soma da funcional de energia cinética do sistema de elétrons não interagentes $T_s[n(\mathbf{r})]$ mais uma funcional de energia de troca e correlação (do inglês, *exchange and correlation*) $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ que representa as correções não clássicas para o modelo de partículas independentes,

$$G[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (3.11)$$

ficando o funcional de energia da forma:

$$E[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + T_s[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (3.12)$$

Usando os funcionais do potencial externo $V[n(\mathbf{r})]$ e o potencial de Hartree $U_H[n(\mathbf{r})]$ que descreve as interações elétron-elétron a equação (3.12) é rescrita como:

$$E[n(\mathbf{r})] = V[n(\mathbf{r})] + U_H[n(\mathbf{r})] + T_s[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (3.13)$$

Para determinar a energia total no estado fundamental usando a equação (3.12) ou (3.9) precisamos: *i*) um método para encontrar a densidade de carga, $n(\mathbf{r})$, que minimiza a energia total $E[n(\mathbf{r})]$, *ii*) determinar a energia cinética $T_s[n(\mathbf{r})]$, que em termos das funções

de ondas se escrevem como na equação (3.14), e *iii*) uma boa aproximação para a energia de troca e correlação.

$$T_s[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*[n(\mathbf{r})] \nabla^2 \psi_i[n(\mathbf{r})] d^3r. \quad (3.14)$$

As dificuldades que apresentam os itens *i*) e *ii*) são tratadas resolvendo autoconsistemente as equações de Kohn-Sham, as mesmas que são derivadas aplicando o princípio variacional para minimizar a funcional de energia total (3.13) com relação à densidade $n(\mathbf{r})$, sob a condição de $\int n(\mathbf{r}) d^3r = N$:

$$\delta \{E[n(\mathbf{r})] - \varepsilon N\} = 0, \quad (3.15)$$

onde ε é o multiplicador de Lagrange inserido devido ao vínculo da energia total com o número de partículas N .

Substituindo $E[n(\mathbf{r})]$ da equação (3.13) na (3.15) obtemos,

$$\int \left\{ V(\mathbf{r}) + \frac{\delta U_H}{\delta n} + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} - \varepsilon \right\} n(\mathbf{r}) d^3r = 0, \quad (3.16)$$

Ficando a equação de Euler-Lagrange, para um número fixo de elétrons, na forma

$$\varepsilon = V_{eff} + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n}, \quad (3.17)$$

onde o potencial efetivo V_{eff} é definido como

$$V_{eff} = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta U_H}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}, \quad (3.18)$$

Considerando agora a equação (3.12) temos que (3.18) pode-se escrever como,

$$V_{eff} = V(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}, \quad (3.19)$$

$$= V(\mathbf{r}) + V_H + V_{xc}. \quad (3.20)$$

sendo $V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}$ o potencial de troca e correlação.

Dado que as funcionais de energia cinética $T_s[n]$ e de troca e correlação $E_{xc}[n]$ não são conhecidas, não é possível tratar a equação (3.16), porém a ideia principal de Kohn e Sham é tratar o sistema de partículas interagentes como um sistema não interagente sob a ação de um potencial efetivo V_{eff} . Dessa forma, a equação de Euler-Lagrange (3.17) transforma-se na equação de Schrödinger de uma única partícula não interagente,

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (3.21)$$

com

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.22)$$

onde $\psi_i(\mathbf{r})$ e ε_i são os autoestados e autovalores de energia de um sistema de partículas não interagentes, imersos num potencial efetivo V_{eff} . As equações (3.21) e (3.22) constituem as equações de Kohn e Sham, que devem ser resolvidas auto-consistentemente. A partir de uma densidade inicial, determina-se o potencial efetivo (3.19), se calcula as novas funções de onda e níveis de energia dadas pela equação (3.21), se avalia a energia total (3.12), até encontrar determinar a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ do estado fundamental.

3.2.3 Aproximação para o spin eletrônico

Nas subseções anteriores discutimos a forma usual da DFT com a densidade de carga $n(\mathbf{r})$ como a variável fundamental para temperatura zero. Nesta seção, no entanto, apresentamos a reformulação da DFT proposta por Barth and Hedin (BARTH; HEDIN, 1972; RICHTER, 2001), onde escrevemos a energia total do estado fundamental de um sistema considerando a polarização de spin numa só direção de magnetização, como uma funcional das densidades de carga $n^\uparrow(\mathbf{r})$ e $n^\downarrow(\mathbf{r})$ de elétrons com spin up e spin down, na forma:

$$E[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] \quad (3.23)$$

com

$$n(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

$$m(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r}) \quad (3.25)$$

A forma usual de escrever a funcional universal $G[n, m]$ em termos da energia cinética dos elétrons não interagentes e a energia de troca e correlação é:

$$G[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})]. \quad (3.26)$$

Resultando a equação de Kohn e Sham na forma

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r}). \quad (3.27)$$

3.2.4 Aproximações para o funcional de troca e correlação

Para resolver as equações de Kohn-Sham (3.21) ou (3.27) precisamos conhecer a funcional da energia de troca e correlação E_{xc} , funcionais que são obtidas utilizando conhecimentos cujas ferramentas não consideram à DFT, como é o caso dos sistemas de muitos corpos. Nesse sentido temos a aproximação de densidade local (LDA, do inglês *local*

density approximation), a aproximação de densidade de spin local (LSDA, do inglês *local spin density approximation*), a aproximação de gradiente generalizado (GGA, do inglês *generalized gradient approximation*) assim como aproximações híbridas.

Aproximação de densidade local (LDA)

A aproximação proposta por Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965), assumindo que a densidade de carga $n(\mathbf{r})$ varia suavemente, de forma que a energia de troca e correlação E_{xc} pode ser aproximada pela energia de um sistema homogêneo de elétrons modulada pela densidade, é dada na forma:

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (3.28)$$

sendo ε_{xc} a energia de troca e correlação por elétron, do gás homogêneo de elétrons com densidade $n(\mathbf{r})$. De forma, geral na aproximação LDA separa-se a energia ε_{xc} por elétron como a soma de duas partes, denominadas como energia de correlação (ε_c) e energia de troca (ε_x),

$$\varepsilon_{xc}[n] = \varepsilon_c[n] + \varepsilon_x[n]. \quad (3.29)$$

A energia de troca $\varepsilon_x[n]$ é obtida exatamente para o gás de elétrons, usando funções de ondas planas da energia de troca de Hartree-Fock (KOHN; SHAM, 1965)

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{k,k'} \int \int \frac{\varphi_k^*(\mathbf{r})\varphi_{k'}^*(\mathbf{r}')\varphi_{k'}(\mathbf{r})\varphi_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'d\mathbf{r} \quad (3.30)$$

resultando em:

$$\varepsilon_x^{LDA}[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (3.31)$$

Aproximação de gradiente generalizado (GGA)

Além do LDA Kohn e Sham consideraram uma expansão da energia de troca para um gás de elétrons com densidade $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r})$, onde $n_0(\mathbf{r})$ é uma densidade constante e $\delta n(\mathbf{r})$ uma pequena mudança da densidade. Infelizmente, seus resultados não foram bem-sucedidos devido a que o truncamento viola as condições de soma do termo da troca e da correlação. Atualmente, no entanto, é possível encontrar aproximações de gradientes muito melhores que da LDA, conhecidas como as aproximações de gradiente generalizado (GGA, do inglês *generalized gradient approximation*), que formam uma classe de funcionais semi-locais da forma:

$$E_{xc}^{GGA} = \int n(\mathbf{r})f[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]d\mathbf{r}. \quad (3.32)$$

onde f é uma função das densidades $n(\mathbf{r})$ e gradientes $\nabla n(\mathbf{r})$ que descrevem os efeitos de não homogeneidade (PERDEW; YUE, 1986; PERDEW; BURKE; WANG, 1996). Existem várias propostas para E_{xc}^{GGA} , sendo uma das mais utilizadas as aproximações de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

3.2.5 DFT+U

A teoria do funcional de densidade é uma ferramenta poderosa para o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas dos materiais com uma boa precisão. Sendo o termo aditivo de troca e correlação o responsável de recuperar a descrição exata da energia do sistema, e garantir a precisão dos cálculos DFT. Modelar a dependência da funcional de troca e correlação com a densidade é geralmente difícil, motivo pelo qual propriedades de sistemas compostos por muitos elétrons interagentes (sistemas correlacionados) não são bem descritas pelos cálculos de DFT, predizendo comportamentos condutivos, enquanto as medidas experimentais mostram comportamento isolante (isoladores de Mott) (ANISIMOV; ZAANEN; ANDERSEN, 1991). Pode-se atribuir o problema do DFT para descrever os sistemas correlacionados ao fato que a funcional de troca e correlação tende a sobre-deslocalizar os elétrons da banda de valéncia e sobre-localizar estados fundamentais dos átomos metálicos (COCCIONI; GIRONCOLI, 2005; HIMMETOGLU et al., 2014). No intuito, de alcançar uma maior exatidão nos resultados, é necessário realizar trabalhos computacionais mais pesados usando bases maiores ou funcionais híbridos que foram formulados para incluir soluções exatas das equações de Hartree-Fock. No entanto, em alguns casos, até mesmo as correções inclusas da resolução das equações de Hartree-Fock podem falhar em predizer corretamente o gap de energia para uma certa classe de semicondutores que possuem elétrons fortemente correlacionados, como os isoladores de Mott (HIMMETOGLU et al., 2014). Uma abordagem alternativa que provou ser tão confiável quanto os outros métodos, mas com uma vantagem de custo computacional consideravelmente menor é o método DFT+U, que corrige com sucesso a estrutura eletrônica dos sistemas correlacionados usando a correção U, para descrever a forte repulsão Coulombiana entre elétrons, produzindo sua localização em determinados orbitais, sem possibilidade de movimentar-se livremente entre os átomos (COCCIONI; GIRONCOLI, 2005). No método DFT+U devido à sua implementação simples nos códigos computacionais o LDA+U é amplamente utilizado. Um dos modelos mais simples que incluem a chamada "repulsão não local" originada pela repulsão de Coulomb entre os elétrons nos mesmos orbitais atômicos, e pode, portanto, explicar a transição entre o comportamento condutor e isolante dos sistemas com elétrons fortemente correlacionados é o modelo de Hubbard (HUBBARD; FLOWERS, 1963). A forma simples do hamiltoniano associado ao modelo de Hubbard na segunda quantização é,

$$H_{Hub} = t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + h.c.) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (3.33)$$

onde $\langle i, j \rangle$ denota que a soma é sobre os vizinhos próximos, $c_{i,\sigma}^\dagger$, $c_{j,\sigma}$ e $n_{i,\sigma}$ são os operadores de criação, aniquilação e número de elétrons no sítio i e spin σ respectivamente, a amplitude t é o parâmetro de Hopping que descreve a probabilidade dos elétrons de valéncia de pular de um sítio para outro, enquanto o termo U de repulsão de Coulomb é considerada

apenas entre os elétrons fortemente correlacionados (nos orbitais *d* e *f*) no mesmo átomo como um termo proporcional ao produto dos números de ocupação dos estados atômicos (COCOCCIONI; GIRONCOLI, 2005).

Anisinov e colaboradores (ANISIMOV; ZAANEN; ANDERSEN, 1991; ANISIMOV et al., 1993; SOLOVYEV; DEDERICHS; ANISIMOV, 1994) com a finalidade de explicar a interação de Coulomb nos isolantes de Mott, que não é tratada adequadamente dentro do LDA, corrigem o funcional padrão adicionando uma interação no local E_{Hub} semelhante ao modelo de Hubbard,

$$E_{LDA+U}[n(\mathbf{r})] = E_{LDA}[n(\mathbf{r})] + E_{Hub}[n_m^{I\sigma}] - E_{DC}[n^{I\sigma}] \quad (3.34)$$

onde $n(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica e $n^{I\sigma}$ são as ocupações dos orbitais atômicos do átomo *I* que experimenta o termo de Hubbard. O último termo em (3.34) é subtraído para evitar a dupla contagem das interações contidas em E_{Hub} e no E_{LDA} , $n^{I\sigma} = \sum_m n_m^{I\sigma}$ é a ocupação total projetada por spin no átomo *I*. Na sua definição original (3.34) não é invariante com a rotação do conjunto base de orbitais atômicos usados para definir as ocupações $n_m^{I\sigma}$. Portanto, uma formulação rotacionalmente invariante foi introduzida (LIECHTENSTEIN; ANISIMOV; ZAANEN, 1995; ANISIMOV; ARYASETIAWAN; LICHTENSTEIN, 1997), onde a dependência orbital de E_{Hub} é emprestada da teoria de Hartree-Fock. O termo $E_{DC}[n^{I\sigma}]$ de contagem dupla é,

$$E_{DC}[n^{I\sigma}] = \sum_I \frac{U}{2} n^I (n^I - 1) - \sum_I \frac{J}{2} [n^{I\uparrow} (n^{I\uparrow} - 1) + n^{I\downarrow} (n^{I\downarrow} - 1)]. \quad (3.35)$$

onde os termos *U* e *J* são avaliados em termos das integrais radiais F^k de Slater (ANISIMOV et al., 1993).

A fim de simplificar nossa análise, e ganhar uma interpretação física mais transparente da correção "DFT+U", concentraremos a atenção no principal efeito associado à repulsão de Coulomb (F^0), negligenciando assim os efeitos secundários mais importantes, que estão associados a termos multipolares mais elevados na interação de Coulomb (F^2, F^4, \dots), considerando no método invariante rotacional a interação magnética na forma esférica renormalizada de Hartree-Fock. Assim, os efeitos de *J* podem ser zero ou mimetizados redefinindo o parâmetro *U* como $U_{eff} = U - J$ (DUDAREV et al., 1998). Sendo a correção de Hubbard na funcional de energia (3.34) e (3.35) simplificada como:

$$\begin{aligned} E_U[n_{mm'}^{I\sigma}] &= E_{Hub}[n_{mm'}^{I\sigma}] - E_{DC}[n^{I\sigma}] \\ &= \frac{U}{2} \sum_{I,\sigma} \text{Tr} [\mathbf{n}^{I\sigma} (1 - \mathbf{n}^{I\sigma})]. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Para obter vantagem de (3.36), diferentes procedimentos foram abordados no intuito de determinar o potencial de Hubbard U a partir de cálculo de primeiros princípios (COCOCCIONI; GIRONCOLI, 2005). Nestes procedimentos, o parâmetro U pode geralmente ser calculado usando um conjunto de base autoconsistente e independente. Para cada átomo, o valor de U é considerado dependente dos parâmetros específicos do material, incluindo sua posição na rede e as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas. A maioria dos códigos computacionais atualmente usados determinam os valores de U através do método de resposta linear (COCOCCIONI; GIRONCOLI, 2005), usando auto-consistentemente uma pequena perturbação do potencial local, consistente com a definição do Hamiltoniano DFT+U.

3.3 Teoria do pseudopotencial

É conhecido que nos materiais sólidos os elétrons próximos aos núcleos atômicos sentem um forte potencial atrativo, tendo pouca participação nas ligações químicas, conservando assim as características de seus orbitais atômicos. A região formada pelo núcleo atômico junto a estes elétrons mais ligados é denominada de "caroço". Por outro lado, os elétrons de valência (localizados nas camadas mais afastadas do núcleo) apresentam uma grande participação nas ligações químicas, e determinam a maior parte das propriedades físicas dos sólidos e moléculas. O potencial sentido pelos elétrons de valência é bem menos atrativo e seus orbitais apresentam formas mais suaves. Desta forma, a ideia fundamental da teoria dos pseudopotenciais é substituir o forte potencial Coulombiano dos núcleos atômicos e os efeitos dos elétrons de caroço por um potencial efetivo atuando sobre os elétrons de valência (MARTIN, 2008). As propostas de pseudopotenciais não são únicas, existindo uma ampla liberdade de escolha com o fim de simplificar os cálculos e a interpretação das estruturas eletrônicas resultantes. Assim os pseudopotenciais de norma conservada (do inglês, *norm-conserving*) (HAMANN; SCHLÜTER; CHIANG, 1979) e ultrasoft (VANDERBILT, 1990) foram bem sucedidos em muitos estudos atuais de estrutura eletrônica. Muitas ideias originam-se das ondas planas ortogonalizadas (OPW) (do inglês, *Orthogonalized Plane Waves*) que propõe descrever as funções de onda dos elétrons de valência ψ_v como uma combinação linear de ondas planas e os estados do caroço ψ_c , com a condição de que as funções $\psi_v = \psi$ e ψ_c sejam ortogonais (HERRING, 1940; WOODRUFF, 1957), na seguinte forma:

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_c b_c |\psi_c\rangle \quad (3.37)$$

sendo ϕ uma função de onda suave (pseudofunção de onda) descrita en termos de ondas planas, e $b_c = -\langle\psi|\psi_c\rangle$ para garantir a ortogonalidade de ψ com as funções ψ_c .

Assumindo que $|\psi\rangle$ e $|\psi_c\rangle$, são soluções da equação de Schrödinger com autovalores ε

e ε_c respectivamente, a equação de Schrödinger para $|\psi\rangle$ leva para a equação de autovalores:

$$\left(\hat{H} + \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |\psi_c\rangle\langle\psi_c| \right) |\phi\rangle = \varepsilon |\phi\rangle. \quad (3.38)$$

Como $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ podemos escrever (3.38) na forma

$$(\hat{T} + \hat{V}^{PS}) |\phi\rangle = \varepsilon |\phi\rangle, \quad (3.39)$$

onde

$$\hat{V}^{PS} = \hat{V} + \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |\psi_c\rangle\langle\psi_c| \quad (3.40)$$

O potencial \hat{V}^{PS} é bem menos atrativo que o potencial \hat{V} , já que os autovalores de energia ε_c dos estados de caroço são menores que os autovalores de energia ε dos estados de valência. No entanto a expressão do termo $\sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |\psi_c\rangle\langle\psi_c|$ não é única (AUSTIN; HEINE; SHAM, 1962), permitindo assim uma grande liberdade para a sua escolha. Aproveitando o fato de que os elétrons do caroço têm estados que variam muito com a distância radial, mas não mudam de forma como os elétrons de valência, em 1937 Slater propôs o método de ondas planas aumentadas, onde a solução dentro da esfera é a solução do átomo de hidrogênio.

3.3.1 O método PAW

Proposto por Peter E. Blochl (BLÖCHL, 1994) o método PAW (do inglês, *Projector Augmented Waves*) é uma aproximação geral para a solução do problema da estrutura eletrônica que reformula o método OPW (HERRING, 1940) para o cálculo da funcional de energia total, mantendo a forma das funções de onda *all-electron* ψ dos elétrons sem aproximações, na forma proposta originalmente pelo método OPW; nesse sentido o método PAW permite determinar as funções de onda ψ em termos das pseudofunções de onda $\tilde{\psi}$ através de uma transformação linear \mathcal{T} , assumida unitária a menos dentro da esfera (região de aumento (SLATER, 1937)) centrada no núcleo,

$$|\psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}\rangle, \quad (3.41)$$

com

$$\mathcal{T} = \mathbf{1} + \mathcal{T}_0. \quad (3.42)$$

Isto implica que na equação (3.41) que os estados $|\psi\rangle$ e $|\tilde{\psi}\rangle$ coincidem fora da esfera. Para definir \mathcal{T}_0 usamos as soluções da equação de Schrödinger dos átomos isolados, os

quais constituem um conjunto completo de funções $\{|\tilde{\psi}_m\rangle\}$ perto do núcleo, que pode ser usado como uma base para expressar as funções $|\tilde{\psi}\rangle$ como:

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_m c_m |\tilde{\psi}_m\rangle, \quad (3.43)$$

com a correspondente função *all-electron*,

$$|\psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}\rangle = \sum_m c_m |\psi_m\rangle. \quad (3.44)$$

Então a função de onda em todo o espaço pode-se escrever como

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_m c_m \{|\psi_m\rangle - |\tilde{\psi}_m\rangle\}, \quad (3.45)$$

onde $c_m = \langle \tilde{p}_m | \tilde{\psi} \rangle$ devido à condição de linealidade de \mathcal{T} e sendo \tilde{p}_m um conjunto de projetores em cada esfera, satisfazendo a $\sum_m |\tilde{\psi}_m\rangle \langle \tilde{p}_m| = \mathbf{1}$ dentro da esfera, consequentemente $\langle \tilde{p}_m | \tilde{\psi}_{m'} \rangle = \delta_{mm'}$.

Finalmente o operador \mathcal{T} , que mantém ainda a função de onda *all-electron*, em termos do operador projetor \tilde{p} que tem ainda muitas possibilidades de escolha se escreve como:

$$\mathcal{T} = \mathbf{1} + \sum_m \{|\psi_m\rangle - |\tilde{\psi}_m\rangle\} \langle \tilde{p}_m|. \quad (3.46)$$

3.4 Teoria moderna da polarização elétrica

A definição da polarização elétrica como o momento dipolar elétrico por unidade de volume é macroscopicamente bem estabelecida do ponto de vista da Física Básica. No entanto, na Física do Estado Sólido, onde leva-se em consideração a estrutura cristalina e composição atômica do material, o dipolo elétrico de uma célula unitária não é bem definido, sendo este uma quantidade que depende da forma e dimensão da célula. Experimentalmente as quantidades mensuráveis são as derivadas da polarização elétrica em relação a uma variável apropriada, como por exemplo o campo elétrico para obter a permissividade elétrica, a temperatura na piroelectricidade, a deformação na piezoelectricidade ou diferenças entre dois estados na ferroelectricidade (RESTA, 1992). Nesta seção estabelecemos a relação que existe entre a polarização elétrica nos materiais cristalinos isolantes e as fases geométricas de Berry, segundo a proposta de King-Smith e Vanderbilt (KING-SMITH; VANDERBILT, 1993), que foi satisfatoriamente implementado nos diferentes códigos de cálculo de primeiros princípios para o estudo da estrutura eletrônica. Para um elemento finito de um material, onde consideramos a contribuição dos íons e a distribuição eletrônica, definimos a polarização elétrica de um elemento finito de material como dipolo elétrico

por unidade de volume(RESTA, 1994). Sendo nos materiais ferroelétricos a quantidade medida somente $\Delta\mathbf{P}$, entre dois estados diferentes do cristal(LINES; GLASS, 1977), nosso interesse é estabelecer uma formulação de $\Delta\mathbf{P}$ en termos das funções de onda eletrônicas do estado fundamental do cristal. Nesse caminho o primeiro passo foi proposto por Resta (RESTA, 1992), a partir do qual King-Smith e Vanderbilt (KING-SMITH; VANDERBILT, 1993) estabeleceram a relação de $\Delta\mathbf{P}$ com as fases geométricas quânticas de Berry. Nesse sentido seguindo a proposta de Resta (RESTA, 1992), suponhamos que o estado do cristal é especificado pelo parâmetro λ e a polarização macroscópica é definida formalmente como:

$$\mathbf{P}(\lambda) = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \rho_\lambda(\mathbf{r}), \quad (3.47)$$

onde V é o volume da amostra e ρ_λ é a densidade de carga elétrica total devido aos elétrons e íons. A equação (3.47) é bem definida para uma mostra finita, ainda que seja sensível da borda, porém não é muito bem definida no limite termodinâmico, onde ρ_λ é uma função periódica para todo o espaço. Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer a diferença $\Delta\mathbf{P}$ entre dois estados diferentes do sólido dentro da aproximação adiabática na temperatura de 0 K pode-se separar na contribuição iônica $\Delta\mathbf{P}_{ion}$ e eletrônica $\Delta\mathbf{P}_{el}$

$$\Delta\mathbf{P} = \Delta\mathbf{P}_{ion} + \Delta\mathbf{P}_{el}. \quad (3.48)$$

A fim de avaliar a contribuição eletrônica $\Delta\mathbf{P}_{el}$, aproveitamos o fato de que a teoria da funcional de densidade fornece informação sobre a densidade de carga eletrônica dos sólidos $\rho(\mathbf{r})$ en termos das funções de onda de Kohn-Sham:

$$\rho_{el}(\mathbf{r}) = -e \sum_i f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.49)$$

onde os φ_i são autofunções λ -dependentes do hamiltoniano de Kohn-Sham $H_{KS} = T + V_{KS}$, e f_i são os fatores de ocupação. Então

$$\mathbf{P}_{el}(\lambda) = -\frac{e}{V} \sum_i f_i \int d\mathbf{r} \rho_{el}(\mathbf{r}) \mathbf{r} = -\frac{e}{V} \sum_i f_i \int d\mathbf{r} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \mathbf{r} \quad (3.50)$$

$$\mathbf{P}_{el}(\lambda) = -\frac{e}{V} \sum_i f_i \int d\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \mathbf{r} = \frac{e}{V} \sum_i f_i \langle \varphi_i | \mathbf{r} | \varphi_i \rangle \quad (3.51)$$

$$\mathbf{P}_{el}(\lambda) = -\frac{e}{V} \sum_i f_i \langle \varphi_i | \mathbf{r} | \varphi_i \rangle \quad (3.52)$$

A derivada da polarização $\mathbf{P}_{el}(\lambda)$ respeito de λ é

$$\mathbf{P}'_{el}(\lambda) = -\frac{e}{V} \sum_i f_i (\langle \varphi'_i | \mathbf{r} | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | \mathbf{r} | \varphi'_i \rangle) \quad (3.53)$$

onde as derivadas dos orbitais são tomadas em relação a λ . Uma vez que os orbitais de Kohn-Sham em um cristal periódico têm a forma de Bloch, os elementos de matriz do operador dipolar \mathbf{r} são fracamente definidas e não são aparentemente a melhor forma de avaliar a equação (3.53) ou da equação (3.52). Para resolver essa dificuldade (RESTA, 1992) propõe começar de um sistema finito, para o qual a equação (3.53) seja bem definida e fazer uma transformação de gauge para uma forma equivalente que não seja sensível às fronteiras; isso é possível usando a teoria de perturbações.

3.4.1 DFPT para a polarização elétrica

A teoria do funcional de densidade perturbada (DFPT) proposta por Baroni e outros, como uma teoria de resposta linear (BARONI; GIANNIZZI; TESTA, 1987) que apresenta um papel destacado na determinação de muitas propriedades cristalinas, como as propriedades dielétricas, a dinâmica de redes, a carga efetiva de Born, os acoplamentos na interação elétron-fônon, etc. Nesta seção enfatizamos na aplicação da teoria do DFTP para reformular as derivadas da polarização macroscópica (3.53) com a finalidade de realizar cálculos eficientes da polarização elétrica nos materiais cristalinos isolantes. Uma revisão detalhada sobre o DFPT pode-se encontrar em (GONZE; VIGNERON, 1989; GONZE; ALLAN; TETER, 1992; GONZE, 1995; GONZE, 1997; BARONI et al., 2001). Sabendo que, em um material cristalino os núcleos atômicos possuem uma distribuição periódica, então considerando a aproximação de Born-Oppenheimer determinar a contribuição nuclear na polarização macroscópica é trivial, porém nosso problema é determinar a contribuição eletrônica. Para começar vamos supor um sistema isolante grande, mas finito, com orbitais de partículas individuais discretas $|\psi_i\rangle$ que tendem a zero fora da amostra. Então, da equação (3.49) a densidade eletrônica é escrita como

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.54)$$

onde a soma é feita sobre os estados ocupados $|\psi_i\rangle$ da banda de valência, o fator $f_i = 2$ pode ser considerado no caso de degeneração do spin, sendo a contribuição eletrônica na polarização elétrica dada pela equação (3.52). Se aplicamos agora uma perturbação, associada a um parâmetro λ pequeno, de maneira que as quantidades físicas como a energia, a função de onda, a densidade eletrônica, e outros observáveis podem-se escrever em termos de potências de λ como

$$X(\lambda) = X^{(0)} + \lambda X^{(1)} + \lambda^2 X^{(2)} + \dots \quad (3.55)$$

onde os coeficientes da expansão de $X(\lambda)$ em termos de λ são

$$X^{(i)} = \frac{1}{i!} \left. \frac{d^i X}{d\lambda^i} \right|_{\lambda=0} \quad (3.56)$$

Então para determinar a perturbação na primeira ordem de $|\psi_i\rangle$, expandimos o hamiltoniano, $|\psi_i\rangle$ e ε_i na forma (3.55) e substituímos na equação de Kohn-Sham (3.21) obtendo a equação de Sternheimer (STERNHEIMER, 1954) na primeira ordem

$$(H^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)}) |\psi_i^{(1)}\rangle = - (H^{(1)} - \varepsilon_i^{(1)}) |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (3.57)$$

sendo $H^{(1)}$ a perturbação de primeira ordem do hamiltoniano de Kohn-Sham, dado por

$$H^{(1)} = V_{ext}^{(1)} + e^2 \int \frac{n^{(1)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \int \frac{\delta V_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}')} n^{(1)}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (3.58)$$

Multiplicando a equação (3.57) por $\langle \psi_i^{(0)} |$ e usando a condição de ortogonalidade $\langle \psi_i^{(0)} | \psi_j^{(1)} \rangle = 0$ temos que

$$\varepsilon_i^{(1)} = \langle \psi_i^{(0)} | H^{(1)} | \psi_i^{(0)} \rangle. \quad (3.59)$$

Com a finalidade de determinar a mudança de primeira ordem $|\psi_i^{(1)}\rangle$ da função de onda $|\psi_i\rangle$ consideramos

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} C_{ij}^{(1)} |\psi_j^{(0)}\rangle, \quad (3.60)$$

substituindo (3.60) na equação (3.57) e multiplicando por $\langle \psi_j^{(0)} |$ temos que

$$C_{ij}^{(1)} = \frac{\langle \psi_j^{(0)} | H^{(1)} | \psi_i^{(0)} \rangle}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}}. \quad (3.61)$$

$$|\psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} \frac{|\psi_j^{(0)}\rangle \langle \psi_j^{(0)}|}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}} H^{(1)} |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (3.62)$$

envolvendo a soma todos os estados ocupados e desocupados.

Agora substituindo $|\psi_i\rangle$ expandido até a primeira ordem na equação (3.52), temos que a mudança na primeira ordem da polarização elétrica, fica

$$P^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{e}{V} \sum_i f_i \langle \psi_i^{(0)} | \mathbf{r} | \psi_i^{(1)} \rangle + c.c., \quad (3.63)$$

onde *c.c.* representa o complexo conjugado, e a soma é avaliada somente sobre os estados ocupados ("estados de valência"), sendo $f_i = 0$ para os estados excitados.

Para um sistema finito, avaliar a equação (3.63) é fácil, desde que os estados perturbados $|\psi_i^{(1)}\rangle$ possam ser obtidos da equação (3.62). A seguinte tarefa é aplicar o limite termodinâmico e levar o tamanho da amostra para o infinito. Nesse contexto, fazemos que os estados $|\psi_i\rangle$ ocupados ou não, sejam estados de Bloch $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$. No entanto,

não é permissível manter o operador de posição \mathbf{r} na equação (3.63), porque os elementos de matriz de \mathbf{r} entre as funções de Bloch não são bem definidos. Porém, antes de aplicar o limite termodinâmico, usamos o fato que para uma partícula $[\mathbf{r}, V(\mathbf{r})] = 0$, então $i\hbar\mathbf{v} = [\mathbf{r}, H]$, com isso a expansão em primeira ordem da equação $i\hbar\mathbf{v}|\psi_i\rangle = [\mathbf{r}, H]|\psi_i\rangle$, com $|\tilde{\psi}_{\alpha,i}\rangle = r_{\alpha}|\psi_i^{(0)}\rangle$ produz uma equação de Sternheimer equivalente à equação (3.57), escrito como

$$(\varepsilon_i^{(0)} - H) Q_i |\tilde{\psi}_{\alpha,i}\rangle = Q_i (i\hbar v_{\alpha}) |\psi_i^{(0)}\rangle \quad (3.64)$$

onde $Q_i = 1 - |\psi_i^{(0)}\rangle\langle\psi_i^{(0)}|$.

Com o fim de determinar $|\tilde{\psi}_{\alpha,i}\rangle$ da equação (3.64), seguimos o mesmo procedimento seguido para obter (3.62), ficando

$$|\tilde{\psi}_{\alpha,i}\rangle = \sum_{j \neq i} \frac{|\psi_j^{(0)}\rangle\langle\psi_j^{(0)}|}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}} (i\hbar v_{\alpha}) |\psi_j^{(0)}\rangle. \quad (3.65)$$

Logo, usando (3.65) a equação (3.63) pode-se escrever na forma

$$P_{\alpha}^{(1)} = -\frac{e}{V} \sum_i f_i \langle \tilde{\psi}_{\alpha,i} | \psi_i^{(1)} \rangle + c.c., \quad (3.66)$$

Uma proposta conceitual semelhante foi feita pela primeira vez na década de 1950 por Sternheimer com a finalidade de avaliar as polarizabilidades atômicas (STERNHEIMER, 1954). É necessário ressaltar aqui que a substituição de \mathbf{r} por \mathbf{v} essencialmente produz uma mudança de uma formulação inicialmente baseada na carga para outra baseada na corrente. Onde as equações (3.62) e (3.66) são igualmente válidas para sistemas finitos. Para um sistema infinito, no limite termodinâmico é obrigatório considerar a velocidade no lugar da posição, sendo então a equação (3.66) formulada em termos de corrente, crucial para o desenvolvimento da moderna teoria da polarização elétrica.

Para fazer a transição da equação (3.66) para um material cristalino, com condições de contorno periódicas, deixamos que o índice i seja identificado pelo índice de banda n e o vetor de onda de Bloch \mathbf{k} , descartaremos também a notação "(0)" das quantidades não perturbadas, de modo que, $|\psi_i^{(0)}\rangle \rightarrow |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$. Então a equação (3.66) é escrito como

$$P^{(1)} = -\frac{i\hbar e}{(2\pi)^3} \sum_n \sum_{m \neq n} \int_{BZ} d\mathbf{k} \frac{\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \mathbf{v} | \psi_{m\mathbf{k}} \rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \psi_{n\mathbf{k}}^{(1)} \rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}}} + c.c., \quad (3.67)$$

onde a contagem de n é sobre as bandas de valência ocupadas do isolante e a integral está sobre a primeira zona de Brillouin (BZ). Em combinação com a Eq. (3.66) ou (3.64), isto fornece a solução para o problema de calcular a resposta linear de primeira ordem da polarização em resposta a uma perturbação, que preserva a periodicidade do cristal.

3.4.2 Polarização e fase Berry

Nesta seção, apresentamos as ideias principais seguidas por King-Smith e Vanderbilt (VANDERBILT; KING-SMITH, 1993), para estabelecer a teoria moderna da polarização, em termos fases Berry das funções de onda de Kohn-Sham. Considerando que sobre o nosso sistema atua uma pequena perturbação em função de um parâmetro λ , de maneira que o Hamiltoniano cristalino H_λ depende suavemente de λ e possui autovetores de Bloch obedecendo à equação $H_\lambda|\psi_{\lambda,n\mathbf{k}}\rangle = E_{\lambda,n\mathbf{k}}|\psi_{\lambda,n\mathbf{k}}\rangle$ (os subscritos λ serão frequentemente suprimidos das funções de onda para maior clareza). Por outro lado, assumimos a aproximação adiabática para que o parâmetro λ varie lentamente com o tempo, então com a notação $\partial_\lambda = d/d\lambda$ a equação (3.67) pode-se escrever da forma

$$\partial_\lambda \mathbf{P} = \frac{i\hbar e}{(2\pi)^3} \sum_n \sum_{m \neq n} \int_{BZ} d\mathbf{k} \frac{\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \mathbf{v} | \psi_{m\mathbf{k}} \rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \partial_\lambda \psi_{n\mathbf{k}} \rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}}} + c.c., \quad (3.68)$$

Como a densidade de corrente média espacial adiabática é apenas $\mathbf{j} = d\mathbf{P}/dt = (\partial_\lambda \mathbf{P})\dot{\lambda}$, podemos escrever a corrente em aproximação linear de $\dot{\lambda}$ na forma

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar e \dot{\lambda}}{(2\pi)^3} \sum_n \sum_{m \neq n} \int_{BZ} d\mathbf{k} \frac{\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \mathbf{v} | \psi_{m\mathbf{k}} \rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \partial_\lambda \psi_{n\mathbf{k}} \rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}}} + c.c., \quad (3.69)$$

Agora podemos dizer que a variação da polarização durante algum intervalo de tempo é

$$\Delta \mathbf{P} = \int \mathbf{j}(t) dt \quad (3.70)$$

onde $\mathbf{j}(t)$ é a corrente dada pela equação (3.69). Esta formulação é particularmente intuitiva, uma vez que é formulada em termos da densidade de corrente que flui através do cristal na medida em que o sistema atravessa algum caminho adiabático. No entanto, como $\mathbf{j} = (\partial_\lambda \mathbf{P})\dot{\lambda}$ a equação (3.70) pode ser escrita como

$$\Delta \mathbf{P} = \int (\partial_\lambda \mathbf{P}) d\lambda \quad (3.71)$$

onde $\partial_\lambda \mathbf{P}$ é dado pela equação (3.68).

De forma geral para eliminar a energia do denominador da equação (3.68), usamos a teoria da perturbação $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ ordinária, introduzindo a equação de Schrödinger efetiva $H_{\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle = \varepsilon_{n\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle$ com $u_{n\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ e

$$H_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} H e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{2m_e} (\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k})^2 + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} V e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.72)$$

(O último termo volta para V se o potencial comuta com \mathbf{r} , mas este não é frequentemente o caso quando se lida com pseudopotenciais modernos). Pela teoria de perturbação elementar, a mudança de primeira ordem de $|\nabla_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}\rangle$ é apenas

$$|\nabla_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{(\nabla_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}})|u_{m\mathbf{k}}\rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}}} \quad (3.73)$$

Usando a definição $\mathbf{v} = -i[\mathbf{r}, H]/\hbar$ do operador de velocidade, e a condição $\nabla_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}} = -i[\mathbf{r}, H_{\mathbf{k}}]$ (que segue imediatamente de $H_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} H e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$), o primeiro elemento de matriz no numerador da equação (3.68) torna-se

$$\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \mathbf{v} | \psi_{m\mathbf{k}} \rangle = -i\hbar^{-1} \langle u_{n\mathbf{k}} | [\mathbf{r}, H_{\mathbf{k}}] | u_{m\mathbf{k}} \rangle = \hbar^{-1} \langle u_{n\mathbf{k}} | (\nabla_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}}) | u_{m\mathbf{k}} \rangle \quad (3.74)$$

Então a equação (3.68) se transforma em

$$\partial_{\lambda} \mathbf{P} = \frac{i\hbar e}{(2\pi)^3} \sum_n \sum_{m \neq n} \int_{BZ} d\mathbf{k} \frac{\langle u_{n\mathbf{k}} | (\nabla_{\mathbf{k}} H_{\mathbf{k}}) | u_{m\mathbf{k}} \rangle \langle u_{m\mathbf{k}} | \partial_{\lambda} u_{n\mathbf{k}} \rangle}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{m\mathbf{k}}} + c.c., \quad (3.75)$$

ou usando a equação (3.73) na forma mais simples

$$\partial_{\lambda} \mathbf{P} = \frac{i\hbar e}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{BZ} d\mathbf{k} \langle \nabla_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} | \partial_{\lambda} u_{n\mathbf{k}} \rangle + c.c., \quad (3.76)$$

Como esperado, a soma sobre estados não ocupados foi eliminada desta fórmula, mostrando que a taxa de variação da polarização com λ é apenas uma propriedade das bandas ocupadas. Esta expressão pode ser integrada com relação a λ para obter a principal contribuição de King-Smith e Vanderbilt, da forma

$$\mathbf{P}(\lambda) = \frac{-i\hbar e}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{BZ} d\mathbf{k} \langle u_{\lambda,n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{\lambda,n\mathbf{k}} \rangle \quad (3.77)$$

como pode ser verificado tomando a derivada λ de ambos lados da equação (3.77) e comparando com a equação (3.76). O resultado é independente do caminho particular de $\lambda(t)$ no tempo, e depende apenas do valor final de λ , sempre que a mudança seja lenta no sentido adiabático. Sendo $\mathbf{P}(\lambda)$ a polarização em função do estado λ , agora como $\nabla_{\mathbf{k}} (\langle u_{\lambda,n\mathbf{k}} | u_{\lambda,n\mathbf{k}} \rangle) = 0$, o integrando da equação (3.77) é puramente imaginário, então esquecendo λ a polarização ser escrita alternativamente como

$$\mathbf{P} = -\frac{e}{(2\pi)^3} \text{Im} \sum_n \int_{BZ} d\mathbf{k} \langle u_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}} \rangle \quad (3.78)$$

A equação (3.78) é o resultado central da teoria moderna da polarização. Ela diz que a contribuição eletrônica para a polarização de um material cristalino isolante pode ser expressada como uma integral na primeira zona de Brillouin de um "operador" $i\nabla_{\mathbf{k}}$, que

desempenha o papel do operador \mathbf{r} em um sentido heurístico. No entanto, $i\nabla_{\mathbf{k}}$ não é um operador normal, mas envolve tomar a derivada do vetor de estado $|u_{n\mathbf{k}}\rangle$ em relação ao vetor de onda. Em particular, a quantidade $i\nabla_{\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle$ depende da escolha das fases relativas das funções de Bloch em diferentes \mathbf{k} ; essa sensibilidade não é esperada para qualquer operador da mecânica quântica.

Para ser mais preciso, esta é a contribuição eletrônica para a polarização; a isto deve ser adicionada a contribuição nuclear (ou "iônica")

$$\mathbf{P}_{ion} = \frac{1}{\Omega} \sum_s Z_s \mathbf{r}_s \quad (3.79)$$

onde a soma é sobre os átomos s com carga nuclear $Z_s e$ localizados na posição \mathbf{r}_s na célula unitária de volume Ω .

3.4.3 Reformulação en termos das funções de Warnier

Uma maneira alternativa mais intuitiva de entender a contribuição eletrônica da polarização elétrica em termos das fases de Berry, dada pela equação (3.78), é expressá-la em termos das funções de Warniers (WFs). As WFs são funções localizadas $\mathcal{W}_{n\mathbf{R}(\mathbf{r})}$, indicadas pela banda n e célula unitária \mathbf{R} e são construídos fazendo uma transformação unitária dos estados de Bloch $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$. Assim, as funções de Warnier e de Bloch podem ser consideradas como duas representações ortonormais diferentes do mesmo espaço de Hilbert. A construção é realizada através de uma transformada de Fourier da forma

$$|w_{n\mathbf{R}}\rangle = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (3.80)$$

onde Ω é o volume da célula unitária no espaço real, e os estados de Bloch são normalizados na célula unitária, de maneira que

$$|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |w_{n\mathbf{R}}\rangle, \quad (3.81)$$

existindo uma liberdade de gauge, na escolha dessas funções de Warnier, devido que uma escolha de um conjunto de funções Bloch do tipo

$$|\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle = e^{-i\beta_n(\mathbf{k})} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (3.82)$$

conduz a funções de Warnier $|\tilde{w}_{n\mathbf{R}}\rangle$ que não são idênticas às funções $|w_{n\mathbf{R}}\rangle$. Na prática, o gauge é frequentemente definido por algum critério que mantém as WFs bem localizadas no espaço real, como o critério de propagação quadrática mínima introduzido por Marzari e Vanderbilt (MARZARI; VANDERBILT, 1997). No entanto, devemos esperar que qualquer quantidade física, como a polarização eletrônica que surge da banda n , seja invariante com relação à fase $\beta_n(\mathbf{k})$.

Blount (BLOUNT, 1962), mostrou que os elementos de matriz do operador posição entre dois funções de Wannier é da forma

$$\langle w_{n\mathbf{R}} | \mathbf{r} | w_{m\mathbf{0}} \rangle = i \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \psi_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | \psi_{m\mathbf{k}} \rangle \quad (3.83)$$

com a relação inversa

$$\langle \psi_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | \psi_{m\mathbf{k}} \rangle = -i \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle w_{n\mathbf{R}} | \mathbf{r} | w_{m\mathbf{0}} \rangle. \quad (3.84)$$

sendo o $\mathbf{0}$ a posição da célula unitária no origem de coordenadas, e \mathbf{R} a posição de qualquer outra célula unitária. Com isso, podemos determinar os centros de Wannier na célula unitária na origem $\mathbf{r}_{n\mathbf{0}} = \langle w_{n\mathbf{0}} | \mathbf{r} | w_{n\mathbf{0}} \rangle$ como os elementos da diagonal da matriz \mathbf{r} , em termos da equação (3.83) ficando da forma

$$\mathbf{r}_{n\mathbf{0}} = i \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \langle \psi_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle \quad (3.85)$$

ou

$$\mathbf{r}_{n\mathbf{0}} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \text{Im} \left[\int d\mathbf{k} \langle \psi_{n\mathbf{k}} | \nabla_{\mathbf{k}} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle \right] \quad (3.86)$$

Fazendo uma comparação das equações (3.86) dos centros de Wannier e (3.78), encontramos que a contribuição eletrônica da polarização é

$$\mathbf{P} = -\frac{e}{\Omega} \sum_n \mathbf{r}_{n\mathbf{0}} \quad (3.87)$$

Esta equação é muito semelhante à iônica dada na Eq. (3.79), mas agora a carga dos elétrons é concentrada nos centros de Wannier, enquanto as cargas iônicas ficam nas posições nucleares. A teoria da fase de Berry pode assim ser considerada como um mapeamento da densidade de carga eletrônica quântica distribuída numa rede de cargas pontuais negativas de carga e . Então, a variação da polarização com qualquer perturbação, como por exemplo, o deslocamento de uma sub-rede atômica ou a aplicação de um campo elétrico, pode ser relacionada de maneira simples com os deslocamentos dos centros de Wannier $\mathbf{r}_{n\mathbf{R}}$ que ocorrem como resultado dessa perturbação.

3.5 Espectroscopia de Absorção de Raios X

A espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) é um método amplamente utilizado na atualidade para investigar simultaneamente as propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais das moléculas, as soluções, as proteínas, e materiais sólidos nos diversos campos do conhecimento científico, como a biologia, o meio ambiente, a ciência dos materiais, e outras áreas. É um método espectroscópico que descreve como os raios-X são absorvidos

pelos elétrons do caroço de um átomo específico, fornece espectros de absorção que são muito sensíveis aos estados de oxidação, as simetrias cristalinas, o número de coordenação, as distâncias interatômicas, e os átomos vizinhos do elemento absorvente. É considerada uma técnica adequada para analisar as propriedades dos materiais cristalinos ou amorfos na matéria condensada, seja na fase líquida, sólida ou gasosa. Para uma interpretação eficiente dos dados experimentais, é necessário conhecer o complexo mecanismo da interação radiação-matéria por trás dos espectros de absorção, sendo importante nesse sentido desenvolver simulações teóricas detalhadas, que possam ser comparados com os resultados dos experimentos. A grandeza que descreve o espectro XAS é o coeficiente de absorção $\mu(E)$, que pode ser calculado usando a teoria de espalhamento múltiplo (REHR; ALBERS, 2000; NATOLI et al., 1980). Melhorias contínuas na instrumentação, estão acrescentando a sensibilidade das medidas experimentais e, consequentemente, mais detalhes dos espectros estão sendo descobertos (DE GROOT, 2001; GLATZEL; BERGMANN, 2005). Para os fines de sua interpretação os espectros XAS são divididos em dois: O espectro de absorção de raios-X perto da borda de absorção (XANES, do inglês *X-ray Absorption Near Edge Structure*) e a estrutura fina de absorção estendida de raios-X (EXAFS, do inglês *Extended X-ray Absorption Fine-Structure*). Nosso interesse neste trabalho são os espectros XANES, calculados desde o ponto de vista da teoria do DFT.

Ainda quando, os espectros XANES e EXAFS possuem a mesma origem física, o espectro XANES, que acontecem num pequeno intervalo de energias perto da energia de ligação dos elétrons de caroço, que determinam as bordas de absorção, são particularmente sensíveis aos estados de oxidação, as ligações químicas, as simetrias cristalinas, e a configuração local no redor do átomo absorvente, enquanto o espectro EXAFS, que acontece num intervalo mais amplo de energias, acima do espectro XANES é usado para determinar os números de coordenação, as distâncias interatômicas, e as espécies de átomos na vizinhança do átomo absorvedor. Em particular o espectro XANES de um átomo acontece em energias específicas onde o coeficiente de absorção apresenta um súbito crescimento, devido à transição eletrônica do elétron de caroço (por exemplo 1s) para um estado desocupado na banda de condução. Essa transição acontece quando a energia do fóton absorvido $h\nu$ é igual à diferença entre o nível de energia do estado inicial do elétron de caroço e as energias dos estados desocupados.

Os raios X são radiações electromagnéticas ionizantes que têm a energia suficiente para excitar elétrons de caroço dos átomos para um estado excitado desocupado, ou para um estado contínuo acima da energia de ligação. Cada elétron do caroço de um átomo, possui diferentes energias de ligação, segundo a seu estado inicial, por outro lado átomos de diferentes elementos químicos apresentam energias de ligação distintas e, consequentemente as bordas de absorção XANES produzidas, são característicos de cada espécie atômica presente, e fornecem informações locais em torno do átomo absorvente. As bordas de absorção XANES são denotados pelas letras K, L, M, e N segundo o estado inicial do

elétron de caroço que absorbe o raio-X, correspondendo a borda K aos elétrons $1s$, a bordas L aos elétrons $2s$ e $2p$, as bordas M aos elétrons $3s$, $3p$ e $3d$, finalmente as bordas N correspondem aos elétrons $4s$, $4p$, $4d$ e $4f$. A utilização no estudo de cada uma das bordas depende do tipo de átomo estudado, para átomos ligeiros como o oxigênio é muito usado a borda K, mas em átomos mais pesados pode-se usar as outras bordas, segundo as energias das fontes de raios-X disponíveis e as energias de ligação dos elétrons.

A DFT permite o cálculo da funções de onda e de energia total dos estados fundamentais de temperatura zero, com uma boa precisão, mas não é uma aproximação adequada para descrever diretamente os fenômenos relacionados com os estados excitados, por exemplo os espectros de absorção de raios-X, ou a dinâmica de redes. No entanto, pode ser considerado, como uma ferramenta que ajuda na interpretação dos dados medidos que resultam dos estados excitados. Ainda mais, se introduzimos correções e aproximações como na teoria de resposta linear, que permite calcular teoricamente muitas propriedades físicas que dependem dos estados excitados com a finalidade de comparar e interpretar os resultados experimentais. Uma correção particularmente útil para determinar os espectros XANES, dentro da teoria do DFT é a inclusão de buracos no caroço do átomo absorvente, simulando o fotoelétron emitido pela interação dos elétrons do caroço com os fôtons de raios-X, correção que também é útil na espectroscopia de perda de energia dos elétrons (EELS, do inglês *Electron Energy Loss Spectroscopy*), e no estudo dos efeitos da temperatura. O spin eletrônico é considerado também no DFT, com a finalidade de observar efeitos magnéticos induzidos no espectro XANES. Em muitos casos, os modelos teóricos são desenvolvidos considerando parâmetros ou funções não conhecidas que são determinadas geralmente por meio da comparação de dados teóricos com os experimentais, sendo na atualidade a modelagem dos espectros de adsorção uma importante atividade de pesquisa, que permite estimar parâmetros estruturais, assim como entender as propriedades eletrônicas.

No estudo, das propriedades eletrônicas e estruturais do BaTiO_3 , a análise dos dados experimentais dos espectros XANES na borda K do oxigênio, e os cálculos de primeiros princípios dentro da teoria do DFT, foram utilizados para descrever as interações que apresenta o oxigênio que absorve o fóton de raios X com os átomos de sua vizinhança (formado por oxigênios, bários e titâniros), por meio da comparação dos cálculos da densidade local de estados (LDOS) com os espectros XANES (CHASSÉ et al., 2011). Uma descrição da excitação dos elétrons $1s$ do oxigênio próxima da borda K no BaTiO_3 tetragonal mostra a correlação da estrutura fina com os efeitos anisotrópicos induzidos pela distorção estrutural, mostrando que os elétrons $1s$ do oxigênio podem ser usadas como uma ferramenta sensível para o estudo de novos materiais e transições ferroelétricas (BUGNET; RADTKE; BOTTON, 2013). As bordas K do titânio no XANES e EXAFS, são usados para mostrar a sequencia de transições de fase com a temperatura no BaTiO_3 em termos da mudança das distorções locais, explicando o diagrama de fases e mostrando que o XANES e EXAFS são sensíveis as distorções estruturais e os mecanismos microscópicos

da ferroeletricidade (RAVEL et al., 1998).

No presente trabalho, usamos os espectros XANES com a finalidade investigar teoricamente as mudanças induzidas no BaTiO₃, pela introdução de íons de terras raras como dopantes por substituição de bário, em diferentes concentrações, dentro da teoria do DFT+U, explicando os efeitos das terras raras na estrutura eletrônica, as propriedades ferroelétricas, as ligações químicas e distorções locais no redor do átomo de oxigênio absorvente. Nesse sentido na seção 4.3.1 apresentamos primeiro os espectros XANES na borda K do oxigênio para as fases ferroelétricas do BaTiO₃, e posteriormente os espectros XANES baixo a presença dos íons de terras raras. Espectros que são determinadas incluindo um buraco 1s no caroço do átomo absorvente, descritos por pseudo potenciais reconstruídos dentro do método GIPAW (PICKARD; MAURI, 2001).

Uma quantidade importante, para o análise dos espectros XANES, são as energias de ligação do elétrons de caroço, para os diferentes tipos de átomos presentes em nosso material, dado que elas determinam os intervalos de energia onde aparecem as bordas de absorção XANES, estas energias são características e bem definidas para cada espécie atômica, como mostra a tabela 1. Segundo estas energias de ligação para determinar experimentalmente as bordas de absorção K do oxigênio precisamos fôtons de raios-X com uma energia $h\nu$ menor que 0.6 keV, para as bordas K do titânio fôtons com 5.0 keV de energia, para as bordas K do bário 37.5 keV, e fôtons com energias maiores para determinar para medir as bordas K dos íons de terras raras introduzidas como modificadores dentro da estrutura do BaTiO₃.

Elemento	K(1s)	L ₁ (2s)	L ₂ (2p _{1/2})	L ₃ (2p _{3/2})	M ₁ (3s)	M ₂ (3p _{1/2})
O	532.0	23.7	7.1	–	–	–
Ti	4966.4	563.7	461.5	455.5	60.3	34.6
Ba	37440.6	5988.8	5623.6	5247.0	1292.8	1136.7
La	38924.6	6266.3	5890.6	5482.7	1361.3	1204.4
Nd	43568.9	7126.0	6721.5	6207.9	1575.3	1402.8
Eu	48519.0	8052.0	7617.1	6976.9	1800.0	1613.9

Tabela 1 – Energias de ligação em eV dos elétrons de caroço segundo o estado inicial, para as espécies atômicas utilizadas neste trabalho (BEARDEN; BURR, 1967).

3.5.1 Absorção de Raios-X

Para um sistema quântico, a probabilidade de transição de um elétron entre um estado inicial $|\psi_i\rangle$ e um estado final $|\psi_f\rangle$ do sistema, é descrito pela seção eficaz de absorção $\sigma(\omega)$ pode ser expressada usando a regra de ouro de Fermi, a partir teoria de perturbação

dependente do tempo (SAKURAI; TUAN, 1994) na forma

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha_0 \hbar \omega \sum_f |M_{i \rightarrow f}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.88)$$

onde $\hbar\omega$ é a energia do fóton, α_0 é a constante de estrutura fina e $M_{i \rightarrow j}$ são as amplitudes de transição entre o estado inicial $|\psi_i\rangle$ do núcleo com energia E_i , localizado no átomo absorvente no sítio \mathbf{R}_0 e um estado final (*all electron*) $|\psi_f\rangle$ com energia E_f :

$$M_{i \rightarrow f} = \langle \psi_f | \hat{O} | \psi_i \rangle, \quad (3.89)$$

sendo \hat{O} o operador transição que acopla o estado inicial $|\psi_i\rangle$ e final $|\psi_f\rangle$ e descreve a interação dos fótons de raios-X com os elétrons de caroço do átomo absorvente. Na aproximação quadripolar elétrica, \hat{O} é dado por

$$\hat{O} = \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} \left[1 + \frac{i}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \right] \quad (3.90)$$

onde $\hat{\epsilon}$ e \mathbf{k} são o vetor de polarização e o vetor de onda do feixe de fótons, respectivamente. Dentro da aproximação de núcleo congelado, $|\psi_i\rangle$ representa um estado do núcleo que pode ser tomado do cálculo dos estados *all electron*. No modelo de impurezas $|\psi_f\rangle$ representa um estado excitado não ocupado que é solução da equação de Schrödinger para um potencial que inclui um buraco no núcleo do átomo absorvente.

Precisamos que a amplitude de transição (3.89) seja expressa no formalismo PAW (BLÖCHL, 1994), descrita na seção 3.3.1, onde o estado final $|\psi_f\rangle$ *all electron* está relacionados às correspondentes pseudo estados $|\tilde{\psi}_f\rangle$ pela equação (3.41). Neste caso, o operador linear \mathcal{T} dado na equação (3.46), que atua dentro da esfera de aumentação $\Omega_{\mathbf{R}}$ centrada em cada sítio atômico \mathbf{R} , pode ser escrito como

$$\mathcal{T} = \mathbf{1} + \sum_{\mathbf{R}, n} \{ |\phi_{\mathbf{R}, n}\rangle - |\tilde{\phi}_{\mathbf{R}, n}\rangle \} \langle \tilde{p}_{\mathbf{R}, n}|. \quad (3.91)$$

onde $|\phi_{\mathbf{R}, n}\rangle$ e $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R}, n}\rangle$ são as funções parciais *all electron* e pseudo, respectivamente, que coincidem fora da região $\Omega_{\mathbf{R}}$; os parâmetros $\langle \tilde{p}_{\mathbf{R}, n} |$ são chamados projetores (BLÖCHL, 1994) e são nulos fora de $\Omega_{\mathbf{R}}$, e satisfazem a condição $\langle \tilde{p}_{\mathbf{R}, n} | \tilde{\phi}_{\mathbf{R}, n} \rangle = \delta_{\mathbf{RR}'} \delta_{nn'}$. Assim, $|\tilde{\phi}_{\mathbf{R}, n}\rangle$ é também uma base completa para qualquer pseudo função $|\tilde{\psi}\rangle$ dentro de $\Omega_{\mathbf{R}}$, ou seja, para uma função $\langle \mathbf{r} | \chi_{\mathbf{R}} \rangle$ centrada no sítio \mathbf{R} e igual a zero fora de $\Omega_{\mathbf{R}}$,

$$\langle \mathbf{r} | \chi_{\mathbf{R}} \rangle = \sum_n \langle \tilde{\psi} | \tilde{p}_{\mathbf{R}, n} \rangle \langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R}, n} | \chi_{\mathbf{R}} \rangle. \quad (3.92)$$

Substituindo a equação (3.91) na (3.89) temos

$$M_{i \rightarrow f} = \langle \tilde{\psi}_f | \hat{O} | \psi_i \rangle + \sum_{\mathbf{R}, n} \{ \langle \tilde{\psi}_f | \tilde{p}_{\mathbf{R}, n} \rangle \langle \phi_{\mathbf{R}, n} | \hat{O} | \psi_i \rangle - \langle \tilde{\psi}_f | \tilde{p}_{\mathbf{R}, n} \rangle \langle \tilde{\phi}_{\mathbf{R}, n} | \hat{O} | \psi_i \rangle \}. \quad (3.93)$$

No entanto, na equação (3.93) a função de onda inicial $\langle \mathbf{r} | \psi_i \rangle$ é localizada no sítio do átomo absorvente \mathbf{R}_0 . Desta forma, só o termo \mathbf{R}_0 é considerado na soma. Além disso, podemos usar a equação (3.92) para o terceiro termo da (3.93) que fica depressível com respeito ao primeiro termo.

Introduzindo então,

$$|\tilde{\psi}_{\mathbf{R}_0}\rangle = \sum_n |\tilde{p}_{\mathbf{R}_0, n}\rangle \langle \phi_{\mathbf{R}_0, n} | \hat{O} | \psi_i \rangle, \quad (3.94)$$

a amplitude de transição (3.93) é reduzida ficando a expressão da seção eficaz de absorção (3.88) na forma

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha_0 \hbar \omega \sum_f \left| \langle \tilde{\psi}_f | \tilde{\psi}_{\mathbf{R}_0} \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.95)$$

O cálculo dos espectros XANES usando a equação (3.95) apresenta o problema de determinar muitos estados excitados não ocupados. De fato, a adição de bandas não ocupadas aumenta significativamente o tempo de computação e limita o tamanho das super-células. Portanto, é necessário usar métodos recursivos que permitem reescrever a equação (3.95) como uma fração contínua. Um algoritmo poderoso e amplamente usado na Física do Estado Solido foi proposto nos trabalhos pioneiros de Haydock, Heine e Kelly (HAYDOCK; HEINE; KELLY, 1972; HAYDOCK; HEINE; KELLY, 1975). A primeira aplicação do método para o cálculo da seção eficaz de adsorção foi feita por Filippone no formalismo de espalhamento múltiplo (FILIPPONI, 1991).

Com a finalidade de usar o esquema da recursão introduzimos o operador de Green $\tilde{G}(E)$ associado a um hamiltoniano \tilde{H} hermitiano como

$$\sum_f |\hat{\tilde{\psi}}_f\rangle \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \langle \hat{\tilde{\psi}}_f | = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [\tilde{G}(E)] \quad (3.96)$$

onde

$$\tilde{G}(\omega) = -4\pi\alpha_0 \hbar \omega \text{Im} [\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} | (E - \tilde{H} + i\gamma)^{-1} \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} \rangle] \quad (3.97)$$

$\tilde{G}(E)$ é o operador associado com o pseudo hamiltoniano $\tilde{H} = \mathcal{T}^\dagger H \mathcal{T}$, que é hermitiano. A energia E é dado por $E = E_i + \hbar\omega$ e γ é um número positivo infinitesimal. a seção eficaz pode-se reescrever como

$$\sigma(\omega) = -4\pi\alpha_0 \hbar \omega \text{Im} [\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} | (E - \tilde{H} + i\gamma)^{-1} | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} \rangle]. \quad (3.98)$$

Seguindo o trabalho original de Lanczos (LANCZOS, 1950; LANCZOS, 1952) o método de recursão precisa uma nova base na qual o pseudo-Hamiltoniano \tilde{H} , tenha uma representação tridiagonal, na qual os elementos da matriz $\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} | (\tilde{H} - E - i\gamma)^{-1} | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} \rangle$ são facilmente derivados. Esta nova base (chamada de base de Lanczos) é obtida por uma ação repetida de \tilde{H} sobre um vetor normalizado $|u_i\rangle = |\tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0}\rangle / \sqrt{\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} \rangle}$ por meio da relação recursiva

$$\tilde{H}|u_i\rangle = a_i|u_i\rangle + b_{i+1}|u_{i+1}\rangle + b_i|u_{i-1}\rangle \quad (3.99)$$

onde $\{a_i\}$ e $\{b_i\}$ são dois conjuntos de parâmetros reais dados por $a_i = \langle u_i | \tilde{H} | u_i \rangle$ e $b_i = \langle u_i | \tilde{H} | u_{i-1} \rangle = \langle u_{i-1} | \tilde{H} | u_i \rangle$. A representação tridiagonal da matriz \tilde{H} na base $|u_i\rangle$ leva a escrever $\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} | (E - \tilde{H} + i\gamma)^{-1} | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} \rangle$ da equação (3.98) da forma

$$\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} | (E - \tilde{H} + i\gamma)^{-1} | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} \rangle = \frac{\langle \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} | \tilde{\varphi}_{\mathbf{R}_0} \rangle}{a_0 - E - i\gamma - \frac{b_1^2}{a_1 - E - i\gamma - \frac{b_2^2}{\ddots}}} \quad (3.100)$$

Assim, a fração continuada (3.100) é indefinida; então uma alternativa é procurar a sua convergência, usando um terminador. Em particular, se N é o número de iterações requeridas para a convergência, podemos considerar que os coeficientes (a_i, b_j) são iguais a (a_N, b_N) para $i > N$. Isto nos leva a uma forma analítica do terminador. Por outro lado, o número de iterações depende do parâmetro γ , o qual precisa ser pequeno para casos práticos.

3.6 Detalhes computacionais

Com a finalidade de avaliar as propriedades eletrônicas do BaTiO₃, assim como os efeitos que produzem as impurezas e defeitos usamos os métodos de primeiros princípios onde levamos em conta o comportamento do material, do ponto de vista de sua composição atômica. Nesse sentido, a ideia inicial é considerar as leis da Mecânica Quântica, onde o problema principal é determinar as funções de onda e os níveis de energia como soluções da equação de Schrödinger para muitos corpos interagentes. Este problema é porém muito complexo e não tem uma solução geral, sendo nossa alternativa usar algumas aproximações. A primeira aproximação, e mais importante, é a aproximação de Born-Oppenheimer, que permite estudar o problema eletrônico e nuclear por separado. Neste trabalho, para avaliar o problema eletrônico usamos a teoria do funcional de densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965), implementado no software Quantum Espresso (GIANNOZZI et al., 2009; GIANNOZZI et al., 2017), um código computacional que pode utilizar eficientemente pseudopotenciais ultrasoft (VANDERBILT,

1990) e as ondas planas aumentadas PAW (BLÖCHL, 1994), sendo esta ultima usada em nossos cálculos. Nos estudos teóricos das propriedades ferroelétricas do BaTiO₃ puro a aproximação de densidade local (LDA) para a energia de troca e correlação produz resultados mais próximos aos valores experimentais (BILC et al., 2008; ZHANG et al., 2017; ASLLA-QUISPE; MIWA; GUERRA, 2018). No entanto, sendo nosso objetivo estudar os materiais multiferroicos com dois propriedades ferroicas primárias (ferroeletricidade e ferromagnetismo na mesma fase) desses sistemas, induzidas pela inclusão de íons de terras-raras como impurezas por substituição de bário, que produzem uma mudança local da distribuição da densidade de carga eletrônica, usaremos a aproximação de gradiente generalizado (GGA) segundo a proposta de Perdew-burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996; PERDEW; BURKE; WANG, 1996), que inclui a polarização do spin (BARTH; HEDIN, 1972). Os cálculos usando DFT não descrevem corretamente os elétrons nos orbitais *f* que são localizados e fortemente correlacionados, fato que é corrigido com a inclusão do potencial de Hubbard na funcional de energia do DFT (ANISIMOV et al., 1993; LIECHTENSTEIN; ANISIMOV; ZAANEN, 1995; COCOCCIONI; GIRONCOLI, 2005); porém, nós usaremos o potencial de Hubbard somente para os íons de terras-raras que contem elétrons nos orbitais *f*, não sendo considerado este potencial para o caso do lantânia, devido a que não tem elétrons tipo *f*.

Para garantir que os cálculos desenvolvidos estão no estado fundamental, em todos os casos apresentamos, optimizamos primeiramente a estrutura cristalina, relaxando o sistema para a condição de mínima energia, usando nesse caso o método de aproximação de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shano (BFGS) (FLETCHER, 2000). Depois disso, fazemos o cálculo auto-consistente para determinar as funções de onda e níveis de energia de Kohn-Sham, para finalmente determinar as propriedades requeridas, tais como a densidade de estados, estrutura de bandas, polarização elétrica espontânea, e ou outros parâmetros. Os parâmetros usados nos cálculos auto-consistentes são: 52 Ry como o cutoff para as funções de onda, 572 Ry como o cutoff para a energia cinética e uma densidade de $6 \times 6 \times 6$ pontos Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976) na primeira zona de Brillouin. A polarização elétrica é calculada segundo a teoria moderna da polarização elétrica (KING-SMITH; VANDERBILT, 1993) implementado no software. Com o fim de determinar os espectros de absorção construímos o pseudopotencial *all electron* associado ao átomo absorvente, usando o método de reconstrução GIPAW (PICKARD; MAURI, 2001) considerando um buraco 1s, que caracteriza o fotoelétron, gerado pela absorção dos fôtons de raios X, usamos super-células com o fim de diminuir a interação do entre átomos absorventes idênticos, fazemos um cálculo auto-consistente com a condição tot_charge=+1, para denotar o elétron perdido pelo átomo absorvente e finalmente calculamos os espectros XANES, usando o código XSpectra (TAILLEFUMIER et al., 2002; GOUGOUSSIS et al., 2009; BUNAU; CALANDRA, 2013) implementado no software Quantum Espresso, usando o método recursivo da fração continuada descrita na seção 3.5.1.

A quantidade de elétrons por íon na super-célula considerado na banda de valência é formado por 10 elétrons de bário ($5s^25p^66s^2$), 12 elétrons de titânio ($3s^23p^63d^24s^2$), 6 elétrons de oxigênio ($2s^22p^4$), 21 elétrons de lantânia ($4d^{10}5s^25p^65d^16s^2$), e 11 elétrons por cada íon modificador das terras-raras. Nesse sentido, a banda de valência do BaTiO₃ puro é formado por 40 elétrons, no caso do composto Ba_{1-x}La_xTiO₃, com uma concentração de lantânia $x = 0.25$ a banda de valência é formado por 81 elétrons. Com o intuito de determinar as estruturas de bandas a quantidade de estados considerados foi de 1.4 vezes o número total de elétrons que formam a banda de valência, sendo usado 56 estados para o BaTiO₃ puro, 114 estados para o Ba_{0.75}La_{0.25}TiO₃ e 450 estados para Ba_{0.875}La_{0.125}TiO₃. Os pseudopotenciais dos íons trivalentes de terras-raras são geradas usando o código ld1.x do Quantum Espresso considerando a configuração eletrônica [Xe]4fⁿ5d¹6s², onde $n = 0, 3, 6$ para o lantânia, neodímio e európio respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentamos a discussão dos principais resultados obtidos no estudo do BaTiO₃ puro e modificado pela substituição do bário, com íons trivalentes de terras-raras, incluindo os elementos lantânio, neodímio e európio em diferentes concentrações. Os cálculos foram desenvolvidos usando a teoria da funcional de densidade considerando a polarização do spin, com o fim de considerar os efeitos magnéticos induzidos pelos spins eletrônicos dos íons das terras-raras. Do mesmo modo, o potencial de Hubbard foi considerado com a finalidade de descrever corretamente a interação coulombiana elétron-elétron entre os elétrons fortemente correlacionados 4f dos íons modificadores.

4.1 Titanato de bário puro

Conforme indicado na introdução, o BaTiO₃ apresenta uma fase ferroelétrica que depende fortemente da temperatura, apresentando ferroeletricidade nas simetrias tetragonal, ortorrômbica e romboédrica. Dessas simetrias com o fim de garantir a validade dos nossos resultados, nós consideramos a simetria tetragonal como a primeira e mais importante configuração ferroelétrica do titanato de bário, devido que esta simetria acontece à temperatura ambiente. Por outro lado, os nossos resultados obtidos podem ser comparados com resultados de alguns trabalhos teóricos e experimentais reportados na literatura, e serão úteis para validá-los. Nesse sentido, nossa primeira tarefa foi realizar a optimização da estrutura cristalina do BaTiO₃ puro na simetria tetragonal, usando o princípio variacional de minimização da energia total no estado fundamental, considerando os átomos constituintes descritos por pseudopotenciais dentro do método PAW (BLÖCHL, 1994). A tabela 2 mostra os resultados optimizados, calculados para o parâmetro de rede "a", e a tetragonalidade "c/a", usando para a energia de troca e correlação na equação (3.26) as aproximações LSDA e GGA. Dentro da aproximação LSDA usamos a proposta de Perdew-Zunger (PZ) (PERDEW; ZUNGER, 1981), e dentro da aproximação GGA usamos a conhecida proposta de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Os dados experimentais para o parâmetro de rede "a", e a tetragonalidade "c/a", são considerados de (SHIRANE; DANNER; PEPINSKY, 1957). Por outro lado, o valor experimental do gap de energia E_g , é dado em (WEMPLE, 1970). Os resultados mostram que o parâmetro de rede "a", calculado na aproximação PBE difere em 0.0587% do valor experimental, enquanto o valor calculado de "a", com a aproximação LSDA difere em 1.2448% do valor experimental. Sendo assim, a aproximação PBE revelou ser mais exata para determinar o valor de "a", que a aproximação LSDA. Em relação ao valor calculado da tetragonalidade temos que a aproximação LSDA produz resultados mais próximos ao valor experimental, enquanto a tetragonalidade obtida na aproximação PBE

resulta muito maior que o valor experimental. A partir deste último resultado, infere-se que o PBE superestima a tetragonalidade (ZHANG et al., 2017; ASLLA-QUISPE; MIWA; GUERRA, 2018). Uma propriedade calculada muito importante a ser calculada para analisar o fenômeno da ferroelétricidade é o gap de energia E_g , que descreve a condição dielétrica e isolante do BaTiO₃, determinada usando os cálculos da estrutura de bandas, resultando ser um gap de energia indireto dado como a diferença da energia mínima da banda de condução (que acontece no ponto Γ), e a energia máxima da banda de valência (que acontece no ponto A da primeira zona de Brillouin). Os resultados numéricos obtidos para o gap de energia são menores que o valor experimental reportado (WEMPLE, 1970), porém são resultados coerentes com os cálculos de primeiros princípios para materiais isolantes (PERDEW, 1985).

Aprox.	a (Å)	(%)	c/a	E_g (eV)
LSDA	3.93638	1.2448	1.011	2.0615
PBE	3.98366	0.0587	1.054	2.1499
Exp.	3.986	—	1.010	3.27

Tabela 2 – Propriedades estruturais do BaTiO₃ puro com simetria tetragonal, onde a é o parâmetro de rede, c/a é a tetragonalidade e E_g é o gap de energia.

Com a finalidade de garantir, do ponto de vista teórico, que o BaTiO₃ seja um material ferroelétrico, além da propriedade dielétrica revelada pelo gap de energia, precisamos mostrar que a polarização espontânea calculada é coerente com o valor experimental. Nesse sentido, de acordo com os dados mostrados na tabela 2, para todos os resultados apresentados daqui para frente, consideraremos o valor do parâmetro de rede calculado na aproximação PBE, $a = 3.98366$ Å. Por outro lado, assumimos a tetragonalidade igual ao valor experimental, isto é $c/a = 1.010$. Escolhemos também a aproximação PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) para a energia de troca e correlação devido que a presença dos íons de terras-raras usados como modificadores na estrutura cristalina do BaTiO₃ produzem uma mudança local na densidade de carga $n(\mathbf{r})$.

Desta forma, com esses dados iniciais relaxamos novamente a estrutura cristalina do BaTiO₃, usando o método BFGS (FLETCHER, 2000), com o objetivo de determinar as posições atômicas na célula unitária que satisfazem a condição de mínima energia no estado fundamental. Uma vez determinadas as posições atômicas de equilíbrio, resolvemos de maneira auto-consistente as equações de Kohn-Sham usando o software Quantum Espresso (GIANNOZZI et al., 2009). Este cálculo auto-consistente produz as funções de onda e autovalores de energia no estado fundamental, resultados com os quais determinamos as densidades de carga projetadas sobre os planos cristalinos (101), conforme mostrados nas figuras 4 (a) e (b). Na figura 4 (a) o plano (101) passa pelo ponto $y = 0.5a$ ficando assim o átomo de titânio no centro da figura e mostra o deslocamento que sofre o titânio na direção z negativa em -0.0723 Å. Por outro lado, na figura 4 (b) o plano cristalino (101)

passa pelo ponto $y = 0.0a$ contendo ao átomo de oxigênio no meio da figura e mostra o deslocamento deste átomo na direção z positivo em 0.0640 Å. Esses deslocamentos sofridos pelos átomos de titânio e oxigênio conferem a quebra da simetria espacial que garante a presença da polarização espontânea no BaTiO₃. A quebra da simetria espacial origina-se quando o BaTiO₃ sofre uma transição de fase da fase paraelétrica (com simetria cúbica) para a fase ferroelétrica (com simetria tetragonal).

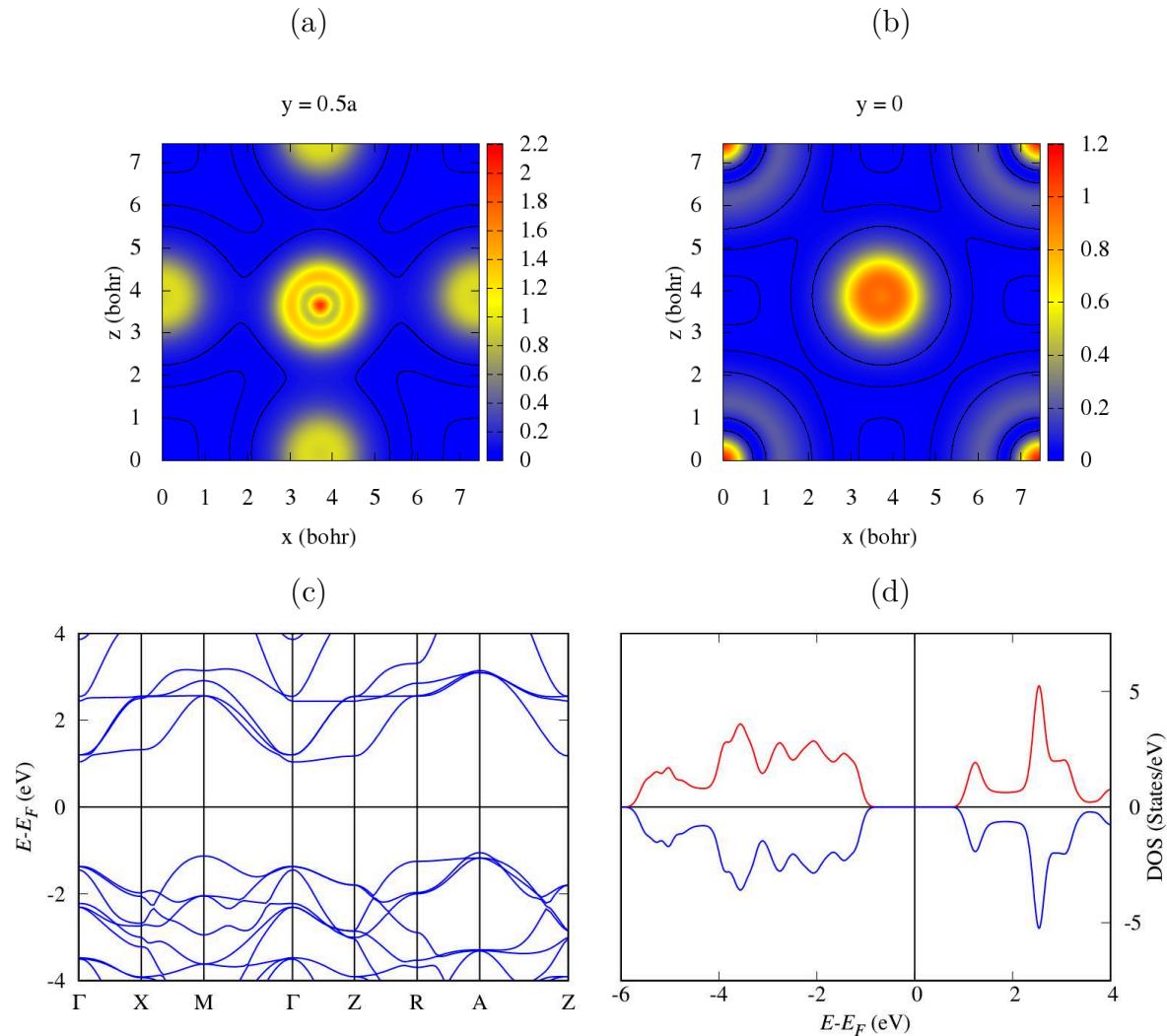


Figura 4 – Densidade de carga eletrônica no plano (101) (a) e (b), estrutura de bandas (c) e densidade de estados para elétrons com spin up e down (d) para o BaTiO₃ na simetria tetragonal.

Com o intuito, de conferir a estabilidade da estrutura cristalina do titanato de bário calculamos a energia de formação E_f (ALAHMED; FU, 2007; EMERY; WOLVERTON, 2017), definida como

$$E_f = E(\text{BaTiO}_3) - \mu_{\text{Ba}} - \mu_{\text{Ti}} - 3\mu_{\text{O}}, \quad (4.1)$$

onde, $E(\text{BaTiO}_3)$ é a energia total do BaTiO₃ obtido do cálculo auto-consistente, e μ_{Ba} , μ_{Ti} e μ_{O} são os potenciais químicos do bário, titânio e oxigênio respectivamente. Para

o bário e o titânio os potenciais químicos são calculados como a energia total do bulk (construído usando a informação dos grupos espaciais indicados na tabela 4) por o número de átomos na célula unitária, e no caso do oxigênio como a metade da energia total da molécula O₂. O resultado de E_f calculado para o BaTiO₃ na simetria P4mm foi de -1.3248 eV como indicado na tabela 3, do ponto de vista da termodinâmica esse valor implica que a formação da fase tetragonal é energeticamente favorecido, produzindo uma estrutura estável e mais provável de ser formada durante o experimento.

A característica de material isolante do BaTiO₃ tetragonal é garantida pela estrutura de bandas calculada e mostrada na figura 4 (c), com o zero indicando o nível de energia de Fermi, observando-se assim que a energia mínima da banda de condução e a energia máxima da banda de valência acontecem nos ponto Γ e A da primeira zona de Brillouin respectivamente. Este resultado mostra um gap de energia calculado menor que o valor experimental, como mostra a tabela 2. Este gap de energia pode ser observado também na densidade total de estados da figura 4 (d), nas proximidades do nível de energia de Fermi E_F considerado como zero. Por outro lado, a informação contida na estrutura de bandas mostra que a principal contribuição para a banda de valência do BaTiO₃ são os elétrons *p* do oxigênio e o bário, sendo estes elétrons os que ocupam os níveis de energia mais altos. A contribuição dos elétrons *p* e *d* do íon titânio para a banda de valência se reflete de maneira importante nas energias $E - E_F$ da figura 4 (c) menores de 2.0 eV, participando na estabilidade da estrutura cristalina. No caso da banda de condução, a contribuição de cada átomo é completamente diferente, sendo os elétrons *d* do titânio os que têm a maior contribuição, ficando a contribuição dos outros átomos pequena.

Outra característica importante analisada no BaTiO₃ tetragonal é o magnetismo, que é possível devido ao spin eletrônico considerado nos cálculos DFT. A propriedade magnética do material sem a presença de um campo magnético aplicado é medida pela magnetização total definida na equação (3.25), e produzida de maneira automática no cálculo auto-consistente, sendo o valor calculado para esta magnetização total igual a zero. Este resultado mostra que abaixo do nível de energia de Fermi, existe a mesma quantidade de elétrons com spin up e down, e pode ser conferido na densidade total de estados da figura 4 (d), onde representamos a densidade total de estados dos elétrons com spin up (vermelho) e a densidade de estados com spin down (azul). A figura mostra um gráfico simétrico com relação ao eixo horizontal, indicando que as duas densidades são exatamente iguais, e justificado dessa forma o valor igual a zero da magnetização. Este resultado confirma a natureza paramagnética do BaTiO₃ na fase ferroelétrica com simetria tetragonal.

4.1.1 As outras simetrias ferroelétricas

Como indicado na introdução, o BaTiO₃ além de apresentar ferroeletricidade na simetria tetragonal, apresenta esta propriedade em outras simetrias. Assim, para temperaturas inferiores a 183 K, a simetria ferroelétrica é romboédrica, enquanto a simetria é ortorrômbica no intervalo de temperaturas entre 183 K e 287 K, permanecendo tetragonal na faixa de temperaturas entre 287 K e 393 K (RAVEL et al., 1998). Com a finalidade de conferir a presença de uma polarização elétrica espontânea nestas outras simetrias ferroelétricas, consideramos da literatura existente os grupos de simetria cristalina correspondente em cada caso, sendo o grupo *P4mm* para o caso tetragonal, o grupo *Amm2* para o caso ortorrômbico e o grupo *R3mr* para o caso romboédrico (KWEI et al., 1993; SHIRANE; DANNER; PEPINSKY, 1957). Conhecendo a informação sobre as operações de simetria dos grupos espaciais, de acordo com a tabela internacional para a cristalografia (HAHN, 2005), nós optimizamos a estrutura cristalina do BaTiO₃ e determinamos as propriedades estruturais mais importantes como os parâmetros de rede *a*, e os ângulos α das células unitárias, buscando em cada caso a condição de energia mínima. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 3.

	<i>R3mr</i>	<i>Amm2</i>	<i>P4mm</i>
<i>a</i> (Å)	4.0036	3.9828	3.98366
<i>c/a</i>	1.000	1.000	1.010
α (deg)	89.8389	89.8281	90.000
<i>E_f</i> (eV)	-1.3247	-1.3251	-1.3248
<i>E_g</i> (eV)	2.3030	2.19.10	2.1499
<i>P_s</i> ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	37.9308	40.3281	27.4517
\hat{u}_{P_s}	(1,1,1)	(0,1,1)	(0,0,1)

Tabela 3 – Parâmetros estruturais, energia de formação, gap de energia e polarização elétrica espontânea calculados para as diferentes simetrias ferroelétricas do sistema BaTiO₃.

Uma vez determinada a informação da estrutura cristalina, avaliamos as posições de cada átomo na célula unitária, relaxando o nosso sistema com a condição que os parâmetros da tabela 3 sejam mantidos fixos. Seguidamente, resolvemos de maneira auto-consistente as equações de Kohn-Sham, para determinar as funções de onda e níveis de energia. Com esses dados, calculamos segundo a equação (4.1) e energia de formação que garante a estabilidade das estruturas, resultando segundo a tabela 3 os valores -1.3247 e -1.3251 eV para as simetrias *R3mr* e *Amm2* respectivamente, logo aplicamos a teoria moderna da polarização nos materiais cristalinos para calcular a polarização elétrica espontânea (KING-SMITH; VANDERBILT, 1993), resultando no caso tetragonal o valor de $P_s = 27.4517 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, na direção $\hat{u}_{P_s} = \hat{z}$, resultado que tem boa correlação com o seu valor experimental $P_s = 26.00 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (WIEDER, 1955). No caso da simetria ortorrômbica, a polarização espontânea

calculada foi de $P_s = 40.3281 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ na direção $\hat{u}_{P_s} = \hat{y} + \hat{z}$, sendo esta polarização maior que do caso tetragonal em 46.906% coerente com a relação $P_s(\text{ortorrômbica}) = \sqrt{2}P_s(\text{tetragonal})$ (WIEDER, 1955). Finalmente a polarização espontânea calculada no caso romboédrico foi de $P_s = 37.9308 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, na direção $\hat{u}_{P_s} = \hat{x} + \hat{y} + \hat{z}$, sendo também maior que no caso tetragonal em 38.173%, porém inferior à obtida para a simetria ortorrômbica. Estes valores obtidos de polarização espontânea podem ser explicados pela temperatura na qual no BaTiO_3 acontece cada simetria.

4.2 Titanato de bário modificado

Como foi mostrado na seção 4.1, o titanato de bário puro, com simetria tetragonal é um material ferroelétrico na temperatura ambiente. Desta forma, com a finalidade de estudar agora o sistema BT modificado, consideramos íons trivalentes de terras-raras com configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$, onde nos casos estudados $n = 0, 3$ e 6 correspondem aos átomos de lantânio, neodímio e európio respectivamente. Para construir os sistemas modificados, consideramos os dados apresentados na tabela 4, comparando as massas atômicas e os raios atômicos dos íons das terras-raras consideradas, observa-se que as mesmas têm mais afinidade com o íon de bário que o íon titânio. Nesse sentido, os sistemas modificados são construídos pela substituição dos átomos de bário com configuração eletrônica $[\text{Xe}]6s^2$ com os íons de terras-raras em diferentes concentrações.

Propriedade	Titânio	Bálio	Lantânio	Neodímio	Európio
Z	22	56	57	60	63
Massa atômica (u)	47.867	137.327	138.905	144.242	151.964
Raio iônico (pm)	68	134	101.6	99.5	95
Estado de oxidação	+4	+2	+3	+3	+3
Grupo espacial	194	229	194	194	229

Tabela 4 – Principais características do bário, titânio e das terras-raras trivalentes utilizadas no presente trabalho [Tomado do software gElemental].

Para utilizar a teoria de DFT e resolver auto-consistentemente as equações de Kohn-Sham (3.21) ou (3.27) nos diferentes códigos, como o Quantum Espresso (GIANNOZZI et al., 2009; GIANNOZZI et al., 2017), precisamos que nossos sistemas sejam cristalinos, ou seja, sejam estruturas periódicas que possam ser representadas por células unitárias. Nesse sentido, com a finalidade de simular nossos sistemas modificados introduzimos o conceito de super-células no lugar das células unitárias, podendo ser as dimensões destas super-células variáveis, segundo a concentração dos íons modificadores. Na tabela 5, mostramos as dimensões de super-células construídas considerando a concentração dos íons modificadores e levando em conta que a célula unitária do BaTiO_3 tetragonal puro é representada por uma super-célula de dimensão $1 \times 1 \times 1$. Uma vez estabelecida a dimensão da super-célula,

trocamos um átomo de bário pelo íon de terra-rara e, em seguida realizamos um processo de optimização das posições atómicas dos átomos constituintes da super-célula usando o método BFGS (FLETCHER, 2000) e a condição de mínima energia.

Concentração	super célula	a	b/a	c/a
25%	$2 \times 1 \times 2$	7.9656	0.500	1.010
12.5%	$2 \times 2 \times 2$	7.9656	1.000	1.010
3.7%	$3 \times 3 \times 3$	11.9484	1.000	1.010

Tabela 5 – Dimensões das super-células do BaTiO₃ consideradas segundo a concentração do íon modificador

Para avaliar a estabilidade dos sistemas modificados Ba_{1-x}M_xTiO₃ onde, M representa os íons modificadores de terras-raras usamos a energia de formação do defeito E_f^d (WALLE; NEUGEBAUER, 2004; FREYSOLDT et al., 2014; MARTÍNEZ; MARTÍNEZ, 2016), definidos pela relação,

$$E_f^d = E(\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3) - E(\text{BaTiO}_3, \text{super}) - \mu_M + \mu_{\text{Ba}}, \quad (4.2)$$

onde, $E(\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3)$ representa a energia total do sistema modificado, $E(\text{BaTiO}_3, \text{super})$ a energia total da super-célula equivalente do BaTiO₃ tetragonal puro, e μ_M , μ_{Ba} são o potencial químico do íon modificador de terra-rara e o bário respectivamente.

4.2.1 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$

A particularidade do íon lantânio em relação aos outros elementos de terras-raras, é que ele possui $n = 0$ elétrons nos orbitais $4f$, apresentando uma configuração eletrônica da forma [Xe]5d¹6s², raio iônico de 101.6 pm e estado de oxidação +3 como indicado na tabela 4. A teoria da DFT+U descrita na seção 3.2.5 utiliza o potencial de Hubbard para corrigir as interações Coulombianas entre elétrons fortemente correlacionados no mesmo orbital, que não são bem descritas pela teoria DFT. Nesse sentido, considerar o potencial U de Hubbard é particularmente importante para os elétrons nos orbitais d semi-preenchidos dos metais de transição e para os elétrons nos orbitais f semi-preenchidos dos íons lantanídios. No entanto, sendo o lantânio um átomo com zero elétrons nos orbitais $4f$ e somente um elétron nos orbitais $5d$ não é necessário utilizar os potenciais de Hubbard e, portanto, no presente estudo de Ba_{1-x}La_xTiO₃ usamos somente a teoria do DFT. Os seguintes resultados foram calculados depois de fazer uma optimização estrutural para a condição de mínima energia das posições atómicas em cada caso. A estabilidade termodinâmica das estruturas são dadas pelas energias de formação calculados usando a equação (4.2) para as concentrações de lantânio $x = 0.037$, 0.125 e 0.25 são 1.065 , 2.150 e 3.701 eV respectivamente. Dos cálculos auto-consistentes a magnetização total nula demonstra que não existe nenhum ordem magnético nesses casos.

Ba_{0.75}La_{0.25}TiO₃

Nesta configuração, os cálculos auto-consistentes na teoria do DFT, considerando a polarização do spin eletrônico, realizados após de um processo de optimização das posições atômicas na estrutura cristalina, mostraram uma magnetização total igual a zero, indicando que a inclusão de lantânia conforme esperado não induz efeitos magnéticos nessa configuração. Esse resultado pode ser conferido pela densidade total de estados em função da energia $E - E_F$, mostrado na figura 5 (b), onde observamos uma representação gráfica simétrica respeito ao eixo horizontal indicando a presença da mesma quantidade de elétrons com spin *up* é spin *down* e, portanto, a magnetização total dada pela equação (3.25) é zero. Por outro lado, a estrutura de bandas em função de $E - E_F$, mostrada na figura 5 (a) mostra que o BT para a composição Ba_{0.75}La_{0.25}TiO₃ perde a propriedade de isolante, apresentando um comportamento de material condutor, propriedade que segundo a densidade local de estados (LDOS) da figura 5 (c) é gerada pela presença dos elétrons 3d e 5d do titânio e lantânia respectivamente. De acordo aos resultados da densidade de estados projetados PDOS, sobre os átomos de titânio e lantânia apresentados na figura 5 (d) os elétrons responsáveis pela condução elétrica estão localizados nos orbitais d_{zx} , d_{zy} e d_{xy} .

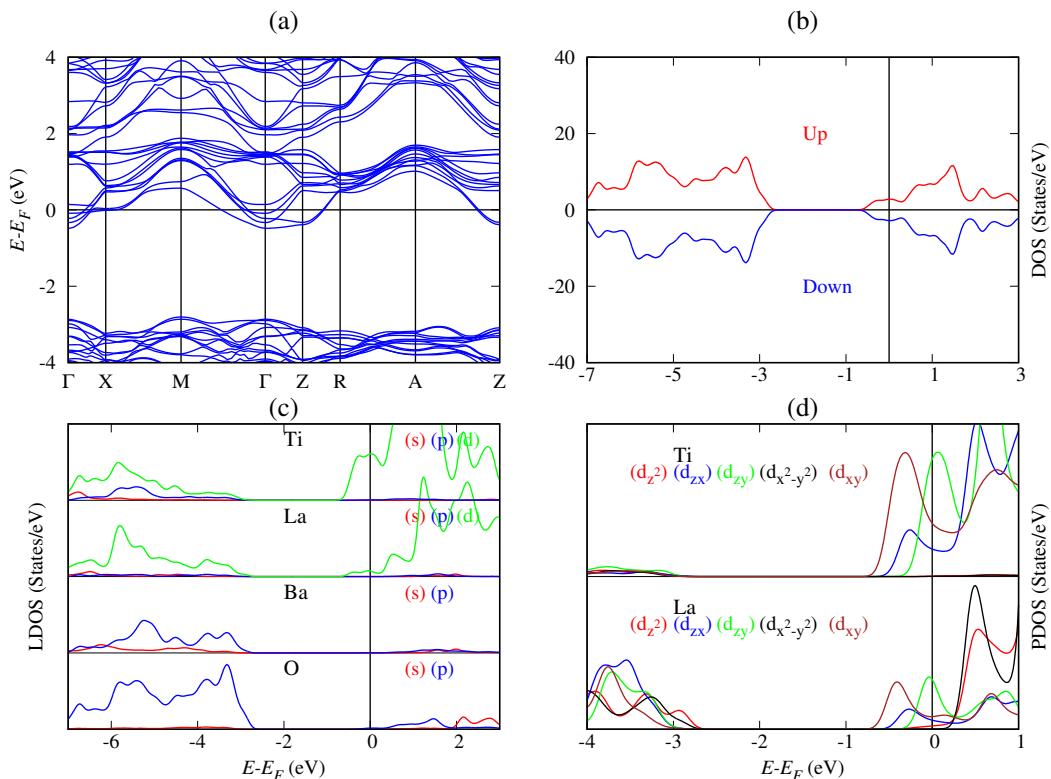


Figura 5 – Propriedades eletrônicas calculados para o Ba_{0.75}La_{0.25}TiO₃ (a) estrutura de bandas, (b) densidade total de estados, (c) densidade local de estados e (d) densidade de estados projetados.

A figura 6 mostra as bandas projetadas dos orbitais d_{zx} , d_{zy} e d_{xy} , que mostram

em escala de cores a projeção da densidade de estados sobre os orbitais mencionados na estrutura de bandas, correspondendo as cores mais claras aos valores de densidade de estados mais altos e as cores mais escuras correspondem a uma concentração de estados mais baixa. As figuras 6 (a), (b) e (c) mostram as bandas projetadas dos orbitais d_{zx} , d_{zy} e d_{xy} do titânio e as figuras 6 (d), (e) e (f) mostram os orbitais d_{zx} , d_{zy} e d_{xy} do lantânia. Comparando as escalas de cores temos que a banda de condução é formada principalmente pelos elétrons d do íon titânio, sendo a contribuição para a banda de condução dos elétrons d do íon lantânia muito pequena, comparada ao titânio. Os elétrons d_{zy} do titânio têm uma contribuição importante na condução elétrica, principalmente nos pontos X e Γ da primeira zona de Brillouin, seguido pela contribuição dos orbitais d_{xy} e d_{zx} respectivamente. A contribuição dos elétrons d do lantânia para na condução elétrica torna-se importante para energias acima do nível de Fermi, para energias $E - E_F$ superiores a 3 eV. Na banda de valência, a participação dos elétrons d do titânio e lantânia é menor que na banda de condução, mas tem uma contribuição importante gerando hibridações com os elétrons p dos íons de bário e oxigênio, contribuindo assim na estabilidade da estrutura cristalina.

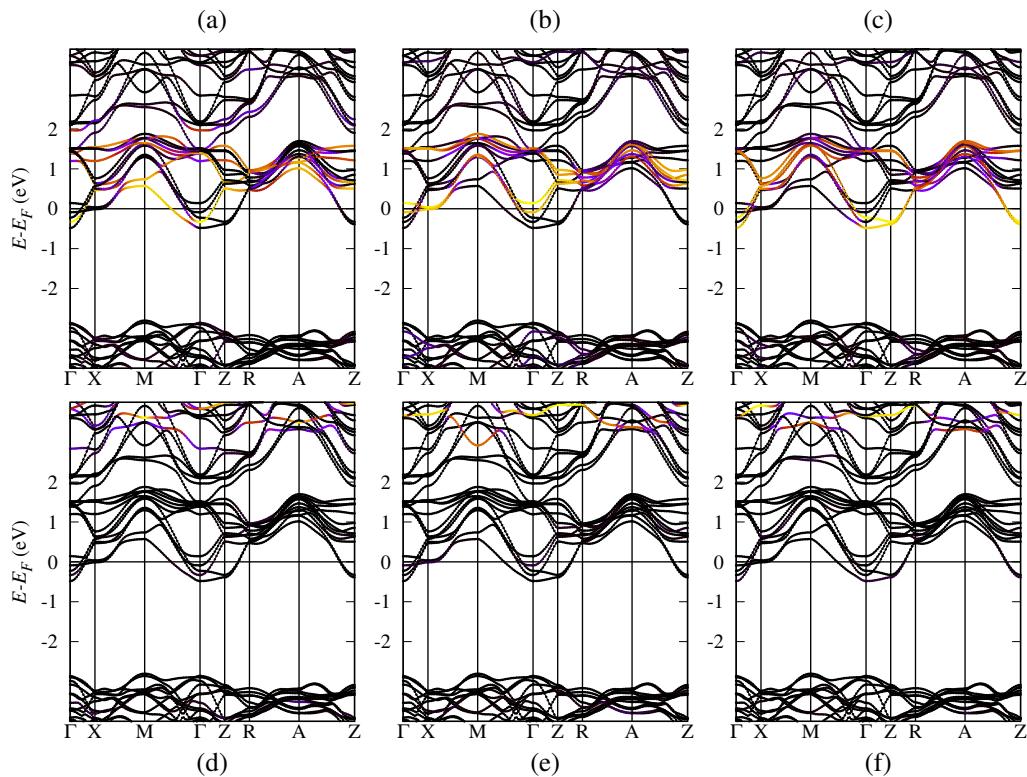


Figura 6 – Bandas projetadas dos orbitais que contribuem para a condução elétrica no $\text{Ba}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{TiO}_3$ (a) d_{zx} do Ti, (b) d_{zy} do Ti, (c) d_{xy} do Ti, (d) d_{zx} do La, (e) d_{zy} do La, e (f) d_{xy} do La.

$Ba_{0.875}La_{0.125}TiO_3$

O modelo de super-célula utilizada para descrever esta configuração, é representado na figura 7 (esquerda), onde o átomo de bário, localizado no centro da super-célula foi substituído agora pelo átomo de lantânia, para uma concentração $x = 0.125$. Uma vez relaxadas as posições de cada átomo dentro da super-célula, novamente os cálculos auto-consistentes da DFT com polarização do spin revelaram uma magnetização total igual a zero. Este resultado é coerente com a densidade total de estados em função de $E - E_F$ mostrado na figura 8 (b), onde temos uma representação simétrica respeito ao eixo horizontal da densidade estados dos elétrons com spin Up em relação aos elétrons com spin Down. A densidade de carga obtida depois do cálculo auto-consistente é mostrado na figura 7 (direita) onde o íon de lantânia está localizado no centro da figura. Uma análise dessa figura, e dos dados das posições atômicas dentro da super-célula, mostra que a presença do íon lantânia para esta concentração gera uma variação local da densidade de carga ao redor do íon lantânia, sendo visível o deslocamento dos oxigênios em relação ao lantânia, devido à maior atração elétrica que sofrem os íons de oxigênio pelo íon de lantânia ($Z=57$) quando comparado com os íons de bário ($Z=56$) que estão localizados nos vértices da figura. Além do deslocamento sofrido pelos íons de oxigênio, o íon de lantânia sofre também, no processo de relaxamento um pequeno deslocamento de 0.0387 \AA na direção \hat{z} .

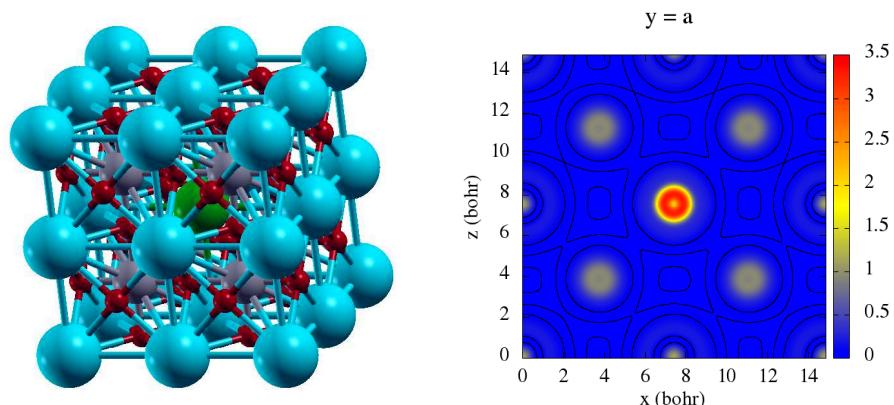


Figura 7 – Modelo de super-célula para o $Ba_{0.875}La_{0.125}TiO_3$ e densidade de carga projetado no plano cristalino (010), com ponto de passo $y = a$ de modo que o átomo de lantânia fica no meio.

A estrutura de bandas da figura 8 (a), mostra que o sistema $Ba_{0.875}La_{0.125}TiO_3$ apresenta um comportamento condutor, semelhante ao caso da composição $Ba_{0.75}La_{0.25}TiO_3$, porém com uma propriedade condutora menor, devido ao deslocamento para baixo sofrido pelo nível de energia de Fermi. Os elétrons que causam a condução elétrica nesse caso são os elétrons d do íon de titânio e lantânia, segundo a densidade local de estados da figura 8 (c), particularmente os elétrons d_{zx} , d_{zy} e d_{xy} do titânio, como mostra a densidade local de

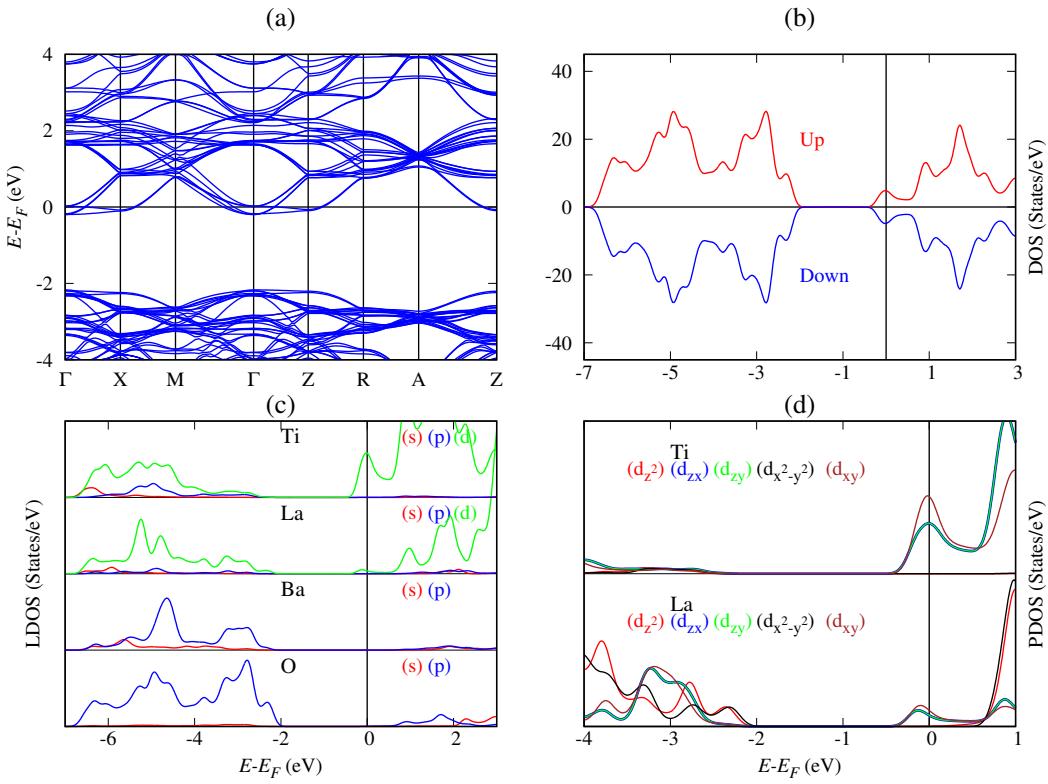


Figura 8 – Propriedades eletrônicas calculados para o $\text{Ba}_{0.875}\text{La}_{0.125}\text{TiO}_3$ (a) estrutura de bandas, (b) densidade total de estados, (c) densidade local de estados e (d) densidade de estados projetados.

estados projetado da figura 8 (d).

Na figura 9 apresentamos em escala de cores as bandas projetadas dos orbitais d_{zx} , d_{zy} e d_{xy} , correspondendo as cores mais claras aos valores de densidade de estados mais altos e as cores mais escuras às densidades de estados mais baixos. As figuras 9 (a), (b) e (c) correspondem às bandas projetadas dos orbitais d_{zx} , d_{zy} e d_{xy} do titânio e as figuras 9 (d), (e) e (f) aos orbitais d_{zx} , d_{zy} e d_{xy} do lantânia. Uma comparação da escala de cores na banda de condução mostra que a contribuição mais importante para a condução elétrica é devido aos elétrons d do titânio com uma menor contribuição dos elétrons d do lantânia. No ponto Γ da primeira zona de Brillouin elétrons d_{zx} y d_{zy} do titânio possuem uma contribuição semelhante, mas os elétrons d_{xy} tem uma contribuição ligeiramente maior. Os elétrons d do lantânia são novamente importantes na banda de condução nas energias $E - E_F$ maiores a 3 eV. Na banda de valência, para energias $E - E_F$ entre -2 e -4 eV, a participação dos elétrons d dos íons de titânio e lantânia é menor que na banda de condução. No entanto, essa contribuição é muito mais importante quando as energias $E - E_F$ são menores a -4 eV, produzindo hibridações fortes com os elétrons p do bário e oxigênio, gerando a estabilidade estrutural do $\text{Ba}_{0.875}\text{La}_{0.125}\text{TiO}_3$.

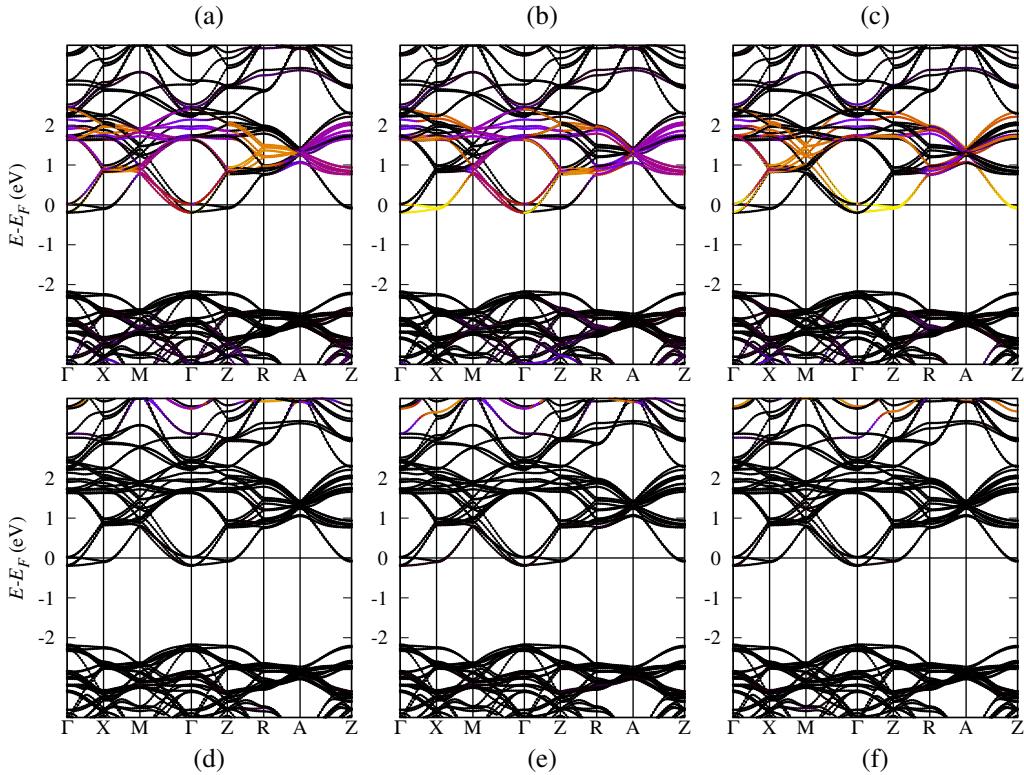


Figura 9 – Bandas projetadas dos orbitais que contribuem para a condução elétrica no $\text{Ba}_{0.875}\text{La}_{0.125}\text{TiO}_3$ (a) d_{zx} do Ti, (b) d_{zy} do Ti, (c) d_{xy} do Ti, (d) d_{zx} do La, (e) d_{zy} do La, e (f) d_{xy} do La.

Ba_{0.963}La_{0.037}TiO₃

A super-célula usada para esta configuração contem 135 átomos, sendo 27, 1, 27 e 81 átomos de bário, lantâno, titânio e oxigênio, respectivamente. Podemos dizer que este procedimento foi o maior desafio computacional que assumimos neste trabalho, e corresponde a uma concentração $x = 0.037$ de lantâno. A dificuldade encontrada esteve relacionada com velocidade de processamento computacional e à grande quantidade de memoria RAM que precisamos utilizar para os cálculos. Outra dificuldade encontrada além do longo tempo de processamento, e a quantidade de memoria de armazenamento no HD, necessária para armazenar as soluções das equações de Kohn-Sham em cada ponto Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976) usado da primeira zona de Brillouin. Estes dados são importantes para fazer o pós-processamento da estrutura de bandas, avaliar a densidade de estados e outras grandezas físicas. Os resultados do cálculo auto-consistente para o $\text{Ba}_{0.963}\text{La}_{0.037}\text{TiO}_3$ mostraram também uma magnetização total igual a zero, resultado este que é coerente com a densidade total de estados da figura 10 (b), onde temos a mesma quantidade de elétrons com spin Up e Down. A condução elétrica é dada pelos elétrons d do titânio e lantâno, segundo densidade local de estados da figura 10 (c). A densidade PDOS da figura 10 (d) mostra também que os elétrons que participam na condução elétrica correspondem aos orbitais d_{zx} , d_{zy} e d_{xy} . No entanto, em comparação aos

casos das composições $\text{Ba}_{0.875}\text{La}_{0.125}\text{TiO}_3$ e $\text{Ba}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{TiO}_3$ mostrados anteriormente, a propriedade condutora é inferior, devido ao maior deslocamento para mais baixas energias do nível de Fermi. A contribuição dos elétrons d para a banda de valência no intervalo de energias $E - E_F$ entre -2 e -4 eV é pequena, porém torna-se mais importante para energias menores a -4 eV, produzindo hibridações com os elétrons p dos íons de bário e oxigênio.

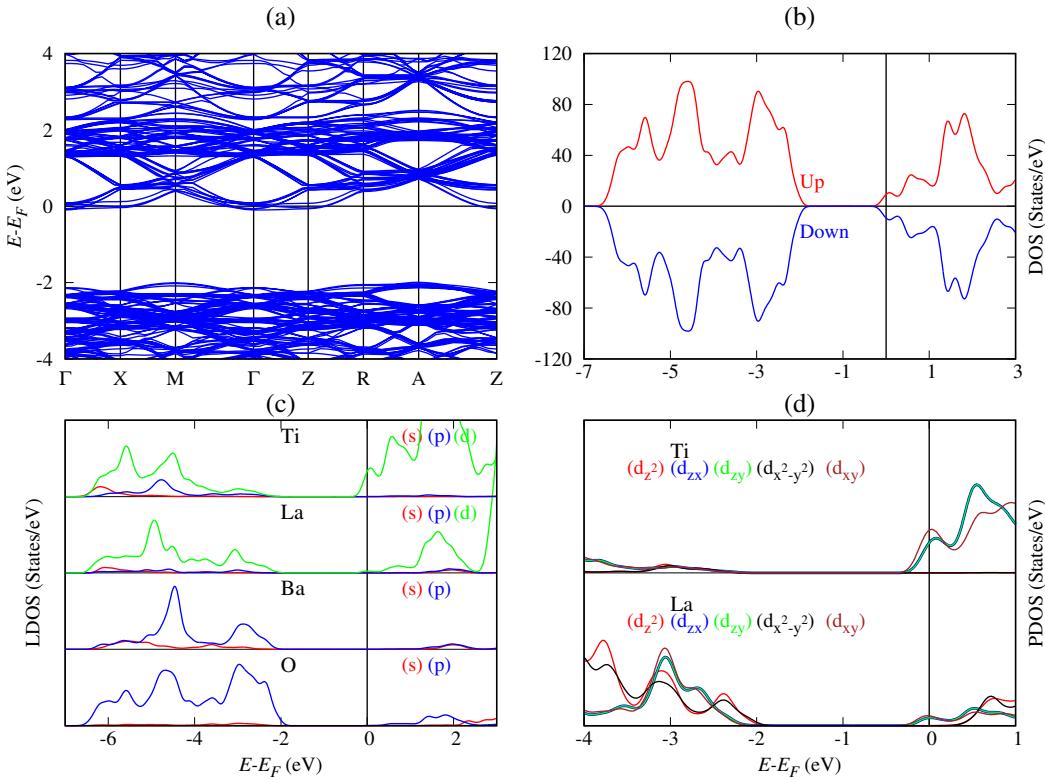


Figura 10 – Propriedades eletrônicas calculados para o $\text{Ba}_{0.963}\text{La}_{0.037}\text{TiO}_3$ (a) estrutura de bandas, (b) densidade total de estados, (c) densidade local de estados e (d) densidade de estados projetados.

Dos três últimos casos observamos que a propriedade condutora do $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ vai diminuindo na medida em que a concentração de lantâno diminui. Este resultado está em concordância com os trabalhos experimentais reportados na literatura (IANCULESCU et al., 2015; STANCIU et al., 2017), esperando-se que para concentrações muito pequenas, inferiores a $x = 0.005$ a propriedade condutora do $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ seja perdida, caso no qual a propriedade do $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ vai ser de um material dielétrico, com propriedades ferroelétricas e sem comportamento ferromagnético. Uma análise teórica usando DFT para concentrações (x) muito pequenas precisa de processamento computacional muito pesado, com alta demanda de memória RAM e capacidade de armazenamento muito grande. Isto se deve ao fato de que, por exemplo, para trabalhar com uma concentração de lantâno de $x = 0.01$, é necessário construir uma super-célula unitária que contenha 500 átomos (sendo 99, 1, 100 e 300 átomos de bário, lantâno, titânio e oxigênio respectivamente); ainda mais, para uma concentração $x = 0.001$ precisamos uma super-célula muito grande

composta por 5000 átomos, sendo estes casos de tratamento impossível para a infraestrutura computacional disponível para o desenvolvimento do presente trabalho.

	$x = 0.037$	$x = 0.125$	$x = 0.250$
ΔE (eV)	0.0983	0.1949	0.4820

Tabela 6 – Energias ΔE que a nível de energia de Fermi precisa diminuir para o $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ tornar-se isolante.

Na tabela 6 mostramos as diferenças de energia ΔE nas quais precisamos diminuir o valor do nível de energia de Fermi para que o $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ possa mostrar uma transição de comportamento condutor para o comportamento isolante em cada concentração x considerada.

4.2.2 $\text{Ba}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{TiO}_3$

Como mostramos na seção anterior 4.2.1 a teoria do DFT prediz para os compostos $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, com a substituição do bário pelo lantâno no BaTiO_3 tetragonal, um comportamento condutor, eliminando desse modo a sua propriedade ferroelétrica para as concentrações x estudadas, devido a perda da propriedade dielétrica, primeiro requerimento para a existência da ferroelectricidade. A causa principal da perda desta propriedade é a diferença nos estados de oxidação +2 do bário e +3 do lantâno, fato pelo qual a substituição do bário pelo lantâno produz um desequilíbrio na carga iônica total da super-célula unitária. O excesso de elétrons que contribui o lantâno para as ligações químicas induz segundo as estruturas de bandas e densidades de estados das figuras 5, 8 e 10 a natureza condutora do $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, de acordo com as bandas projetadas das figuras 6 e 9 os elétrons dos orbitais $3d$ do titânio são os principais portadores de carga na condução elétrica, seguido por uma pequena contribuição dos elétrons $5d$ do lantâno. Nesse sentido com a finalidade de recuperar a propriedade ferroelétrica no BaTiO_3 modificado por substituição do $\text{Ba}(2^+)$ pelo $\text{La}(3^+)$, introduzimos vacâncias de bário, que compensam a carga iônica total das super-células, constituindo as estruturas descritas pela formula estequiométrica $\text{Ba}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{TiO}_3$. As vacâncias nas super-células utilizadas são incluídos como buracos em algumas posições onde originalmente tínhamos o bário. Uma dificuldade nos cálculos computacionais, introduzida pela compensação da carga iônica usando vacâncias é a necessidade de maiores capacidades de processamento e armazenamento, devido que as dimensões das super-células usadas para estudar o $\text{Ba}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{TiO}_3$ com uma concentração x , são maiores, em comparação às usadas para o estudo do $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ com a mesma concentração x . A energia de formação de vacância definida como $E_f^v = E(\text{Ba}_{1-2x/3}\text{M}_x\text{TiO}_3) - E(\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3, \text{super}) + \mu_{\text{Ba}}$ de maneira equivalente com a equação (4.2), para os casos $x = 0.125$ e 0.25 considerados são 3.843 e 5.422 eV respectivamente.

$Ba_{0.675}La_{0.25}TiO_3$

A primeira configuração do $Ba_{1-3x/2}La_xTiO_3$ que inclui vacâncias de bário, corresponde a uma concentração $x = 0.25$ de lantânio, caso no qual, consideramos dois íons de La(3^+) e um buraco numa posição de bário, por super-célula unitária. Sendo usado para os cálculos das propriedades do $Ba_{0.675}La_{0.25}TiO_3$ uma super-célula de dimensão $2 \times 2 \times 2$, contendo 39 átomos, onde a quantidade de íons do bário, lantânio, titânio e oxigênio são 5, 2, 8 e 24, respectivamente, de modo que a carga iônica total da super-célula seja igual a zero. Uma vez construído a super-célula relaxamos primeiro as posições atômicas usando o método de BFGS (FLETCHER, 2000) buscando a condição de mínima energia, logo realizamos o cálculo auto-consistente para resolver as equações de Kohn-Sham (3.27), resultando uma magnetização total calculada segundo a equação (3.25) igual a zero. Este resultado é coerente com a densidade total de estados mostrado na figura 12 (b), onde para energias por abaixo da energia de Fermi, observamos a mesma densidade de estados para os elétrons com spin Up e Down, indicando que o $Ba_{0.675}La_{0.25}TiO_3$ não apresenta nenhuma ordem magnética. Na figura 11 mostramos a densidade de carga projetada no plano cristalino (010) com ponto de passo em $y = a$ de modo que o átomo de lantânio fica no centro da figura, e a vacância de bário está localizada na posição $x = 0$, $z = a$ e $y = 0$. Uma análise da figura mostra que os oxigênios mais próximos do lantânio foram atraídos por ele, isso devido à maior quantidade de carga iônica que apresenta o lantânio em relação ao bário. Por outro lado, observamos também que o íon bário na posição $x = a$ sofreu um pequeno deslocamento de 0.0167 Å na direção \hat{z} .

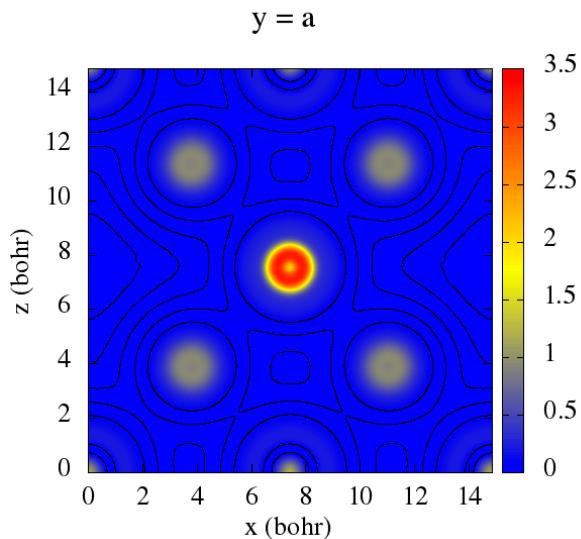


Figura 11 – Densidade de carga elétrica projetada no plano cristalino (101) para o $Ba_{0.675}La_{0.25}TiO_3$, com ponto de passo $y = a$ ficando o íon de lantânio no centro da figura.

Os resultados da estrutura das bandas do $Ba_{0.675}La_{0.25}TiO_3$ em função de $E - E_F$,

perto do nível de energia de Fermi, mostrados na figura 12 (a), assim como a densidade total de estados da figura 12 (b), revelam o comportamento dielétrico do sistema BT para a composição $\text{Ba}_{0.675}\text{La}_{0.25}\text{TiO}_3$ com um gap de energia direto de 1.891 eV, calculado no ponto Γ da primeira zona de Brillouin. Comparado com o BaTiO_3 tetragonal puro, a presença do lantâno e a compensação da carga com vacâncias de bário diminuíram a característica dielétrica do BaTiO_3 , devido a uma diminuição do gap de energia em 12.04%.

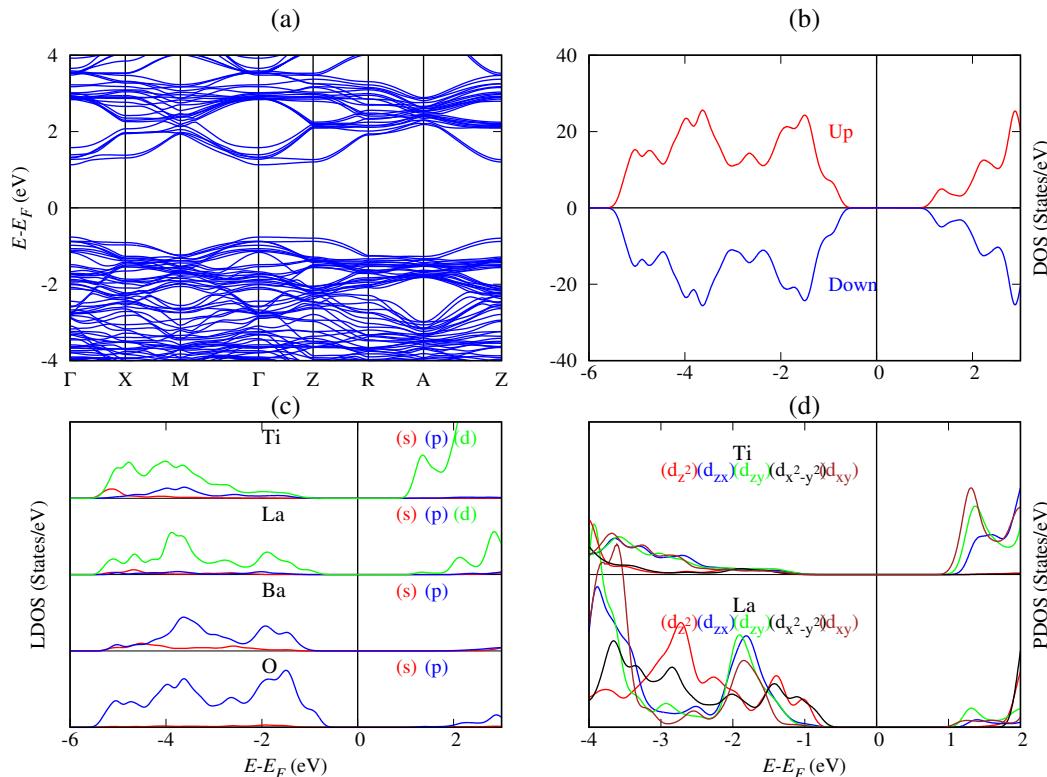


Figura 12 – Propriedades eletrônicas calculados para o $\text{Ba}_{0.675}\text{La}_{0.25}\text{TiO}_3$ (a) estrutura de bandas, (b) densidade total de estados, (c) densidade local de estados e (d) densidade de estados projetados.

Por outro lado, uma análise dos LDOS da figura 12 (c) mostra que as energias mínimas da banda de condução para o BT na composição $\text{Ba}_{0.675}\text{La}_{0.25}\text{TiO}_3$ são formadas pelos orbitais $3d$ do titânio, com uma pequena contribuição dos orbitais $5d$ do lantânio, segundo os PDOS da figura 12 (d), os orbitais d correspondentes os estados mas baixos da banda de condução são d_{zx} , d_{zy} e d_{xy} . Por outro lado se observamos a banda de valência, as energias mas altas, correspondem aos elétrons $2p$ do oxigênio, que apresentam hibridações com os elétrons $5p$ do bário e $5d$ do lantânio os mais importantes. Para energias $E - E_F$ no redor de 4.0 eV, todos os íons participam nas ligações químicas, sendo a presença dos elétrons p do oxigênio e bário, e os elétrons d de titânio e lantânio os principais. Conferida a natureza dielétrica do $\text{Ba}_{0.675}\text{La}_{0.25}\text{TiO}_3$, usamos a teoria de King-Smith e Vanderbilt, descrita na seção 3.4 para determinar a polarização elétrica espontânea, resultando o valor

calculado de $18.8014 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dado na tabela 10 da pagina 78, onde observamos que a direção de polarização \hat{u}_P é afetada também pela presença do lantâno e a vacância de bário.

$\mathbf{Ba}_{0.8125}\mathbf{La}_{0.125}\mathbf{TiO}_3$

Para estudar o BaTiO_3 modificado pela substituição de $\text{Ba}(2^+)$ pelo $\text{La}(3^+)$ numa concentração $x = 0.125$ e incluído vacâncias de bário com o fim de compensar a carga iônica e formar as estruturas $\text{Ba}_{0.8125}\text{La}_{0.125}\text{TiO}_3$, utilizamos uma super-célula com dimensão de $2 \times 2 \times 4$, contendo 79 átomos, sendo 13 de átomos de bário, 2 de lantâno, 16 de titânio e 48 de oxigênio, fazendo que a carga iônica total da super-célula seja igual a zero. Construído a super-célula, relaxamos as posições para a condição de energia mínima, após disso resolvemos auto-consistentemente as equações de Kohn-Sham (3.21), encontrando novamente uma magnetização total igual a zero, calculada segundo a equação (3.25). Este resultado, revela que não existe presença de uma ordem magnética, resultado que contrasta com o fato que a densidade total de estados dos elétrons com spin Up e Down mostrado na figura 13 (b) são iguais.

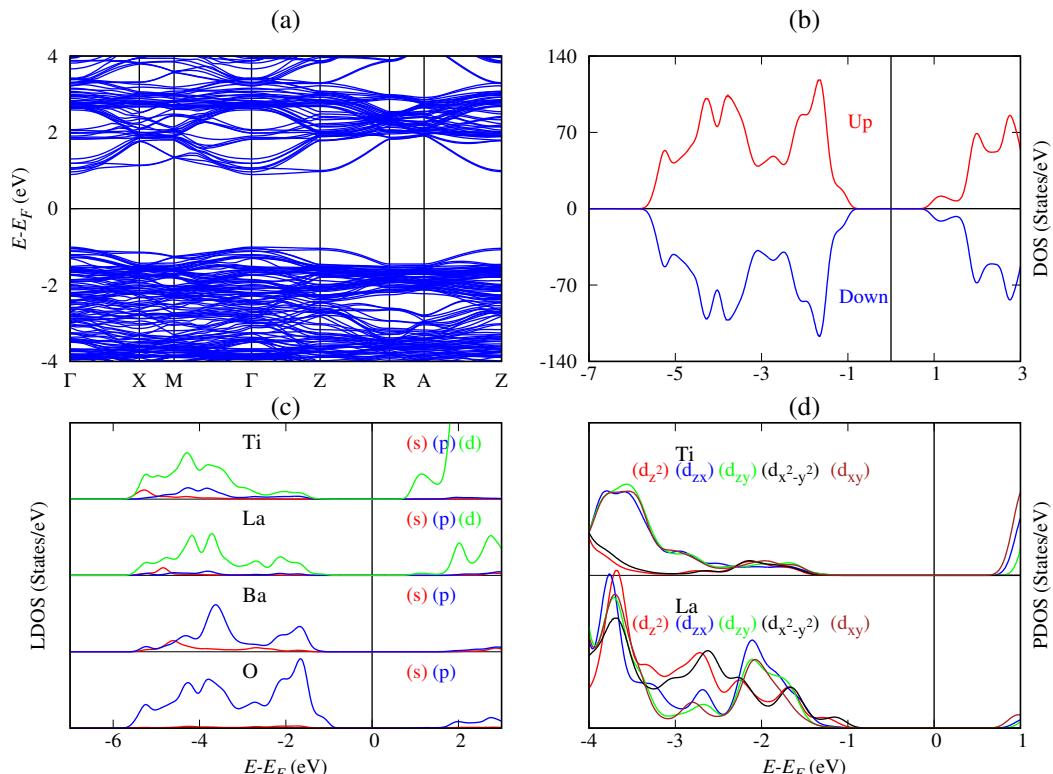


Figura 13 – Propriedades eletrônicas calculados para o $\text{Ba}_{0.8125}\text{La}_{0.125}\text{TiO}_3$ (a) estrutura de bandas, (b) densidade total de estados, (c) densidade local de estados e (d) densidade de estados projetados.

A estrutura de bandas para a composição $\text{Ba}_{0.8125}\text{La}_{0.125}\text{TiO}_3$ em função de $E - E_F$, perto do nível de energia de Fermi é mostrada na figura 13 (a), mostra a presença dum gap de energia direto entre a banda de valência e condução, com um valor de 1.902 eV, calculado no ponto Γ da primeira zona de Brillouin. Esta grandeza garante a natureza dielétrica do $\text{Ba}_{0.8125}\text{La}_{0.125}\text{TiO}_3$, característica que pode ser observado também na densidade total de estados da figura 13 (b). Em comparação com o BaTiO_3 tetragonal, a propriedade dielétrica foi diminuída pela diminuição do gap de energia em 11.44%. Da mesma forma que no caso anterior $x = 0.25$, para $x = 0.125$ a densidade local de estados da figura 13 (c), mostra que energias mínimas da banda de condução correspondem aos orbitais $5d$ do titânio com uma pequena participação dos orbitais $5d$ do lantâni. As energias mais altas da banda de condução correspondem ao orbitais $2p$ do oxigênio, que para energias menores mostram hibridações com os orbitais p do bário, e os orbitais d do titânio e lantâni principalmente.

Com a finalidade de conferir a ferroelectricidade no $\text{Ba}_{0.8125}\text{La}_{0.125}\text{TiO}_3$, avaliamos a polarização espontânea, segundo a teoria da seção 3.4, encontrando, de acordo com a tabela 10 da pagina 78 o valor $9.1215 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, uma quantidade 66.76% mais pequena que o encontrado no BaTiO_3 tetragonal. Resultado, que mostra uma redução considerável da propriedade ferroelétrica do titanato de bário, como consequência da presença do $\text{La}(3^+)$ e as vacâncias de bário. Comparando os resultados de polarização espontânea do $\text{Ba}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{TiO}_3$, para $x = 0.25$ e $x = 0.125$ encontramos que a propriedade ferroelétrica no primeiro caso é mais forte que no segundo. Pelo contrario, segundo os valores dos gap de energia calculados e mostrados na tabela 10 a propriedade dielétrica no caso $x = 0.125$ é maior que no caso $x = 0.25$. Ainda quando nos dois casos temos comportamento ferroelétrico sem nenhuma ordem magnética.

4.2.3 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$

A teoria do magnetismo, além de prever o comportamento magnético nos metais de transição com orbitais d parcialmente preenchidos como o ferro, manganésio e cobalto, estabelece que algumas terras-raras com orbitais f parcialmente preenchidos apresentam propriedades magnéticas (GUBANOV; LIECHTENSTEIN; POSTNIKOV, 1992). Nesse sentido, sendo o Európio uma terra-rara que pode ser divalente $\text{Eu}(2^+)$ (com 7 elétrons no orbital $4f$) ou trivalente $\text{Eu}(3^+)$ (com 6 elétrons no orbital $4f$ e um elétron no orbital $5d$), no presente estudo com a finalidade de induzir propriedades magnéticas no BaTiO_3 , usamos o európio trivalente $\text{Eu}(3^+)$, representado em nossos cálculos por pseudo-potenciais PAW (BLÖCHL, 1994), e energia de troca e correlação na aproximação PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Segundo a tabela 4, o európio trivalente tem massa atômica de 151.964 g/mol, radio iônico de 95 pm, com uma estrutura cristalina BCC (do inglês, *Body centered cubic*) e grupo espacial 229 na temperatura ambiente, características que permitem a possibilidade de considerar o európio como dopante por substituição de bário

ou do titânio na estrutura do BaTiO_3 . No presente trabalho, consideramos somente a substituição no sítio do bário para formar os compostos $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$, com concentrações de dopantes $x = 0.125$ e $x = 0.25$, representados por super-células unitárias com 40 e 20 átomos respectivamente.

Nossos primeiros cálculos no $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$, foram desenvolvidos usando a teoria do DFT com polarização de spin, onde o cálculo auto-consistente na super-célula com posições atômicas optimizadas, mostraram que o $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$ com o európio trivalente apresenta propriedades condutoras, semelhante a os casos $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ estudados antes. Então, considerando as transições metal-isolante descritas pelo modelo de Hubbard (HUBBARD; FLOWERS, 1963), e que foi introduzido na teoria da Funcional de densidade para constituir a teoria do DFT+U (ANISIMOV et al., 1993; LIECHTENSTEIN; ANISIMOV; ZAANEN, 1995), usamos a proposta de aproximação de resposta linear para calcular os parâmetros de interação Coulombiana efetiva no método LDA+U (COCOCCIONI; GIRONCOLI, 2005), que produz na formulação invariante rotacional o valor de $U = 6.90$ eV para o európio (SHI et al., 2008; SCHLIPF et al., 2013). A estabilidade termodinâmica da estrutura cristalina dos sistemas $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$ é garantida pela energia de formação do defeito calculada usando a equação (4.2), considerando as energias totais dos cálculos auto-consistentes e os potenciais químicos determinadas os sistemas bulk conforme os grupos espaciais dadas na tabela 4 para as concentrações de európio $x = 0.125$ e 0.25 são 3.150 e 3.267 eV respectivamente.

$\text{Ba}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{TiO}_3$

Os cálculos auto-consistentes na teoria do DFT+U para esta composição, mostraram uma magnetização total não nula, dada pela equação (3.25) de $7 \mu_B/\text{cell}$. Nas figuras 14 (a) e (b) mostramos a estrutura de bandas en função de $E - E_F$ corresponde aos elétrons com spin Up e Down do $\text{Ba}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{TiO}_3$, respectivamente, sendo o nível de energia de Fermi representado pela reta $E - E_F = 0$. A primeira análise mostra o comportamento dielétrico, com um gap de energia indireto de 1.60 eV, acontecendo a energia máxima da banda de valência no ponto M, e a energia mínima da banda de condução no ponto Γ da primeira zona de Brillouin. A escala de cores nestas figuras representa a densidade local de estados (LDOS) projetados sobre os orbitais $4f$ do európio, onde as cores mais claras representam uma maior densidade de estados e as cores escuras correspondem aos valores mais baixos na densidade de estados. Estes resultados mostram que abaixo da energia de Fermi temos mais elétrons $4f$ com spin Up que com spin Down, fato que justifica a propriedade ferromagnética do $\text{Ba}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{TiO}_3$, produzida segundo as densidades LDOS das figuras 14 (c) e (d) principalmente pela presença dos elétrons $4f$ do európio e uma pequena contribuição dos elétrons d do titânio e p do oxigênio. Observamos também que os elétrons $4f$ do európio são localizados principalmente no intervalo de energias $E - E_F$ entre -1.00 e -0.62 eV, onde apresentam uma pequena hibridação com os elétrons p dos

íons de oxigênio e bário, e os elétrons d do titânio. Para energias $E - E_F$ entre -6.0 e -1.5 eV os elétrons d do európio produzem ligações químicas que contribuem na formação da banda de valência e na estabilidade da estrutura cristalina. A contribuição dos orbitais s e p do európio no mesmo intervalo é bem menor que a participação dos orbitais d .

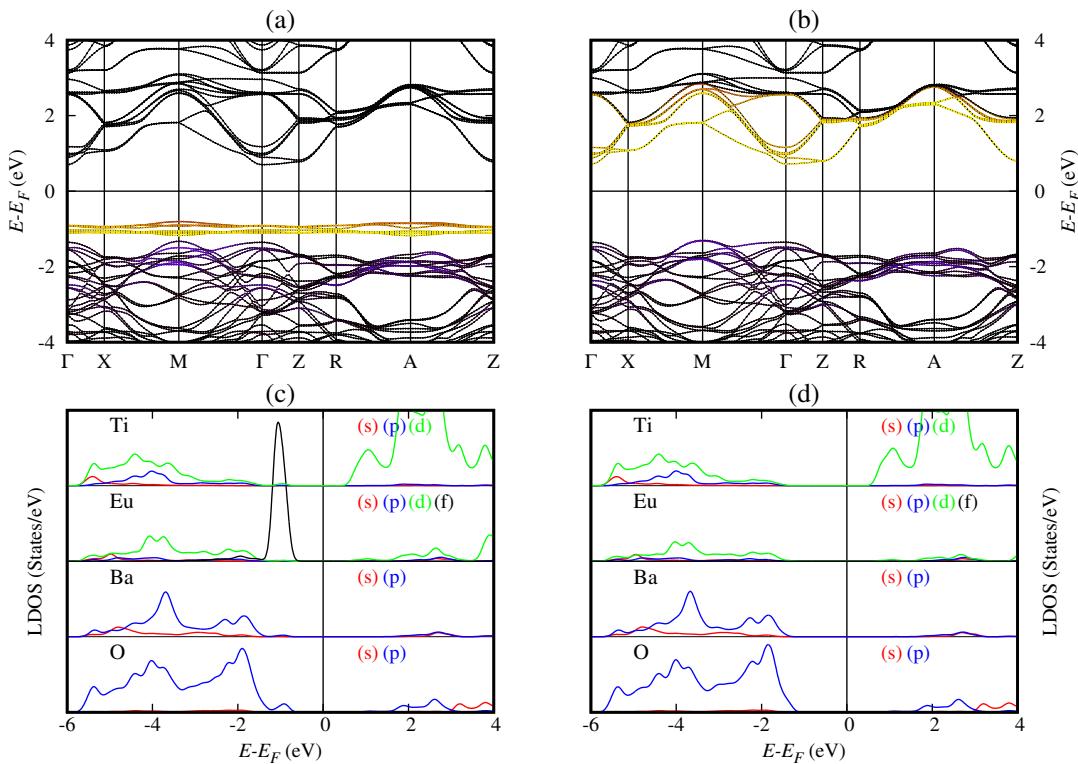


Figura 14 – Estrutura de bandas dos elétrons (a) spin Up, (b) spin Down e densidade local de estados dos elétrons (c) spin Up e (d) spin Down para cada átomo do $\text{Ba}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{TiO}_3$.

Uma análise da densidade dos estados projetados mostra que as hibridações que formam a banda de valência do $\text{Ba}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{TiO}_3$ é devido principalmente aos elétrons p e d dos átomos constituintes, a contribuição dos elétrons f com spin Up é importante mas localizada, por outro lado a participação dos elétrons s nas ligações químicas é menor. A banda de condução a diferença da banda de valência é formada principalmente pelos elétrons d do titânio, a contribuição do európio na banda de condução é manifesta na presença dos elétrons d e f , sendo os elétrons f com spin Down mais importantes que os elétrons com spin Up.

$\text{Ba}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{TiO}_3$

A super-célula unitária usada para estudar esta composição contem 40 átomos, sendo 7, 1, 8 e 24 átomos de bário, európio, titânio e oxigênio, respectivamente. A magnetização total dada pela equação (3.25) foi de $7 \mu_B/\text{cell}$, resultado calculado depois de uma solução auto-consistente das equações de Kohn-Sham na teoria do DFT+U. O resultado este

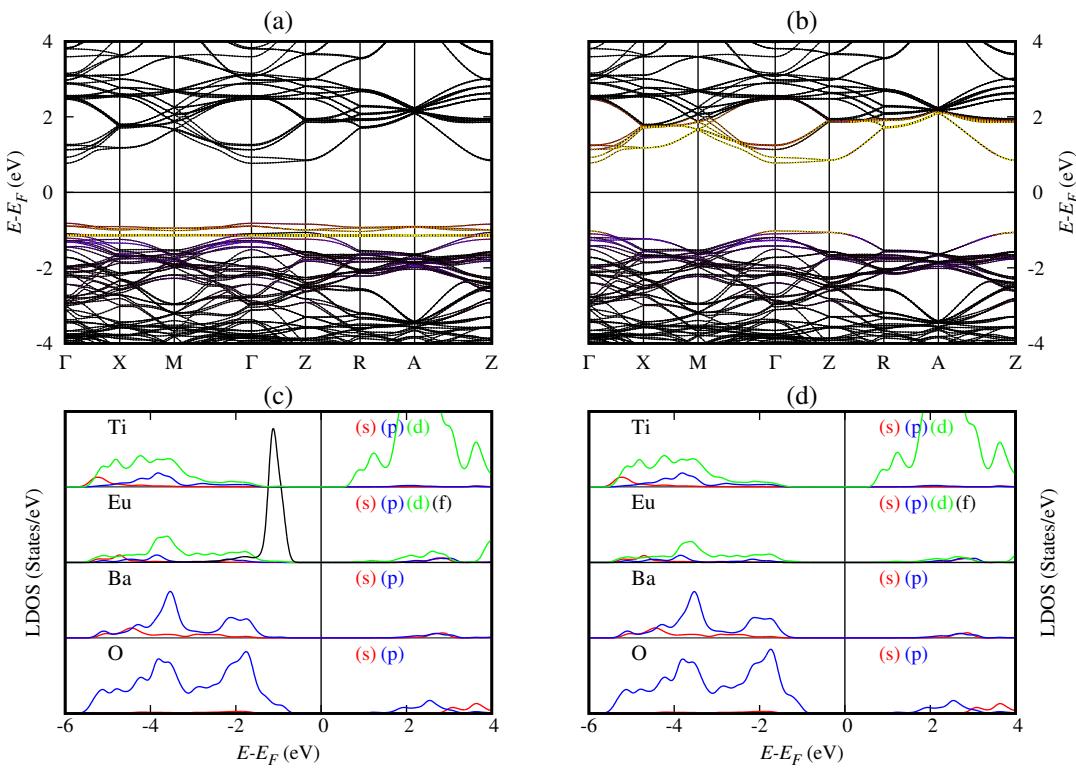


Figura 15 – Estrutura de bandas dos elétrons (a) spin Up, (b) spin Down e densidade local de estados dos elétrons (c) spin Up e (d) spin Down para cada átomo do $\text{Ba}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{TiO}_3$.

obtido para a magnetização total é coerente com os resultados das estruturas de bandas em função de $E - E_F$ das figuras 15 (a) e (b), sendo a figura (a) corresponde aos elétrons com spin Up e a figura (b) para os elétrons com spin Down. Os resultados mostram que o $\text{Ba}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{TiO}_3$ apresenta comportamento isolante, característica importante para a propriedade ferroelétrica. O gap de energia que apresenta esta composição é direto com um valor calculado de 1.589 eV, e acontece no ponto Γ da primeira zona de Brillouin. Os níveis de energia mas altos da banda de valência correspondem aos elétrons f do europio com spin Up. A escala de cores nas estruturas de bandas representam a densidade local de estados (LDOS) projetados sobre os orbitais $4f$ do europio, e mostram que abaixo do nível de Fermi a quantidade de elétrons $4f$ com spin Up é maior que a quantidade de elétrons com spin Down, característica coerente com a magnetização total, confirmando a propriedade ferromagnética do $\text{Ba}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{TiO}_3$. A contribuição dos elétrons dos átomos constituintes para a magnetização pode-se observar nos resultados da densidade local (LDOS) mostrada nas figuras 14 (c), para elétrons com spin Up, e (d), para os elétrons com spin Down. Estes resultados, assim como as estruturas de bandas mostram que a magnetização total do composto é devida principalmente à presença dos elétrons $4f$ do europio com uma pequena contribuição dos elétrons d dos íons de titânio e p do oxigênio. Os elétrons $4f$ do europio, da mesma forma que no caso $\text{Ba}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{TiO}_3$, são localizados,

porém com diferente intervalo de energias de localização $E - E_F$ entre -1.17 e -0.82 eV, onde apresentam uma hibridação com os elétrons p dos íons de oxigênio e bário. Mais importante que no caso do $\text{Ba}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{TiO}_3$, para energias $E - E_F$ entre -6.0 a -1.0 eV a banda de valência é formada maioritariamente pelos elétrons p e d e em menor medida pelos elétrons s , produzindo ligações químicas que garantem a estabilidade da estrutura cristalina.

Os orbitais que formam a banda de condução do $\text{Ba}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{TiO}_3$ são constituídos principalmente pelos orbitais desocupados d do titânio, e os orbitais d e f desocupados do európio, em particular os orbitais f correspondentes aos elétrons com spin Down. Quando comparado ao caso do $\text{Ba}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{TiO}_3$, os elétrons f com spin Up do európio no $\text{Ba}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{TiO}_3$ encontram-se ligeiramente mais deslocalizados e fazem ligações químicas mas fortes com os elétrons p do oxigênio.

4.2.4 $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$

Com a finalidade de avaliar as variações das propriedades eletrônicas, ferroelétricas e ferromagnéticas do BaTiO_3 dopado por substituição do bário com íons de terras-raras, além de usar o európio trivalente, usamos os átomos de neodímio trivalente, que apresenta a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^35d^16s^2$, e raio iônico de 99.5 pm. Os pseudo-potenciais correspondentes do neodímio foram construídos usando o método PAW (BLÖCHL, 1994), com a energia de troca e correlação na aproximação PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). De acordo com a tabela 4, na temperatura ambiente a estrutura cristalina do neodímio é hexagonal com grupo espacial 194; pelas suas características consideramos o neodímio como dopante por substituição de bário no BaTiO_3 . As concentrações x de neodímio no $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$ no presente estudo são novamente, $x = 0.125$ e $x = 0.25$. Com a finalidade de comparar os resultados segundo a concentração para diferentes terras-raras, as super-células unitárias que representam estas concentrações de dopantes contêm 40 e 20 átomos respectivamente.

Pela experiência obtida trabalhando com o európio, quando consideramos o neodímio como dopante por substituição do bário no BaTiO_3 , nossa primeira tarefa foi calcular o correspondente parâmetro efetivo de Hubbard U (HUBBARD; FLOWERS, 1963), para descrever a interação Coulombiana entre os elétrons $4f$ do neodímio, obtendo o valor de $U = 4.60$ eV na formulação invariante rotacional da aproximação de resposta linear (COCOCCIONI; GIRONCOLI, 2005). Nos cálculos desenvolvidos nesta seção o potencial de Hubbard U somente é usado só para os orbitais $4f$ do európio, sendo, a banda de valência do $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$ formada por 10, 6, 12 e 6 elétrons por cada átomo de bário, neodímio, titânio e oxigênio, respectivamente. As energias de formação dos defeitos para as concentrações de neodímio $x = 0.125$ e 0.25 calculados usando a equação (4.2) resultaram 3.915 e 4.032 eV respectivamente.

$Ba_{0.75}Nd_{0.25}TiO_3$

Como nos casos anteriores, antes de fazer os cálculos auto-consistentes e estudar as propriedades eletrônicas do sistema modificado nessa configuração, primeiro relaxamos as posições atômicas usando a condição de minimização da energia total. Depois disso, a solução auto-consistente das equações de Kohn-Sham, na teoria do DFT+U, produziram uma magnetização total dada pela equação (3.25) de $3.91 \mu_B/\text{cell}$, com uma contribuição ao momento magnético por sítio do neodímio de $3.7568 \mu_B/\text{cell}$. Nas figuras 16 (a) e (b) mostramos en função de $E - E_F$ as estruturas de bandas projetadas do sistema $Ba_{0.75}Nd_{0.25}TiO_3$ correspondente aos elétrons com spin Up e spin Down, respectivamente. O nível de energia de Fermi nessas figuras é representado pela reta $E - E_F = 0 \text{ eV}$, que fica próximo da banda de condução. Essas estruturas de bandas projetadas conferem o comportamento dielétrico do $Ba_{0.75}Nd_{0.25}TiO_3$, sendo o gap de energia direto e calculado e usando as bandas projetadas com spin Up no ponto Γ da primeira zona de Brillouin, e cujo valor é de 0.387 eV . A escala de cores nas estruturas de bandas representam a densidade local dos estados correspondentes aos elétrons $4f$ do neodímio, é mostram que abaixo do nível de energia de Fermi existem mais elétrons com spin Up que elétrons com spin Down, coerente com os resultados da magnetização total do cálculo auto-consistente, garantindo dessa maneira a propriedade ferromagnética do $Ba_{0.75}Nd_{0.25}TiO_3$. As figuras 16 (c) e (d), que mostram a densidade local de estados dos elétrons com spin Up e spin Down, respectivamente, confirmam que a principal causa para a existência da magnetização total são os elétrons $4f$ do neodímio, sendo a contribuição para magnetização dos outros átomos muito pequena. Uma particularidade gerada pela presença do neodímio a diferença do európio estudado anteriormente na seção 4.2.3 é que a localização dos orbitais $4f$ acontece em dois intervalos de energia muito próximos, sendo a primeira localização mais próxima do nível Fermi, no intervalo de energias $E - E_F$ entre -0.55 e -0.32 eV , e a segunda localização acontece nas energias $E - E_F$ entre -1.14 e -1.0 eV . Nestes intervalos os orbitais f presentam uma hibridação muito pequena com os orbitais d do titânio.

Uma comparação do gap de energia obtido para o $Ba_{0.75}Eu_{0.25}TiO_3$ e $Ba_{0.75}Nd_{0.25}TiO_3$, demonstra que no primeiro caso o gap de energia é indireto, mas na segunda configuração o gap de energia é direto. Por outro lado, o valor do gap de energia obtido para o sistema $Ba_{0.75}Nd_{0.25}TiO_3$ é menor que o calculado para no sistema $Ba_{0.75}Eu_{0.25}TiO_3$ em 69.75% . Da densidade local de estados mostrado nas figuras 16 (c) e (d), que correspondem aos elétrons com spin Up e spin Down, respectivamente, a banda de condução do sistema $Ba_{0.75}Nd_{0.25}TiO_3$ é formada principalmente pelos orbitais desocupados d do íon titânio, da mesma forma que no caso do $Ba_{0.75}Eu_{0.25}TiO_3$, mas com uma menor participação dos orbitais d e f desocupados do neodímio.

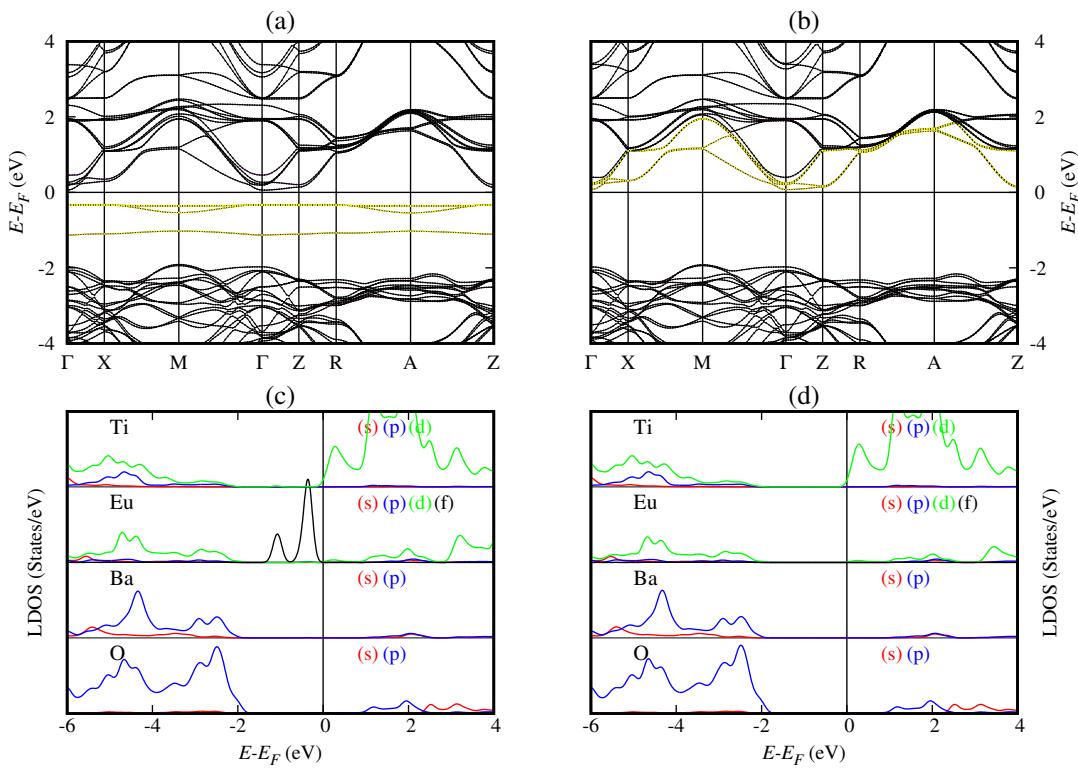


Figura 16 – Estrutura de bandas dos elétrons (a) spin Up, (b) spin Down e densidade local de estados dos elétrons (c) spin Up e (d) spin Down para cada átomo do $\text{Ba}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{TiO}_3$.

$\text{Ba}_{0.875}\text{Nd}_{0.125}\text{TiO}_3$

Da mesma forma que para caso anterior, os cálculos auto-consistentes desenvolvidas para resolver as equações de Kohn-Sham dentro da teoria do DFT+U, produziram para o $\text{Ba}_{0.875}\text{Nd}_{0.125}\text{TiO}_3$ uma magnetização total dada pela equação (3.25) de $3.93 \mu_B/\text{cell}$, valor ligeiramente superior (em $0.02 \mu_B/\text{cell}$) ao caso do $\text{Ba}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{TiO}_3$. Da mesma forma a contribuição ao momento magnético por sítio do íon de neodímio aumentou para $3.7880 \mu_B/\text{cell}$, tendo uma diferença de $0.0312 \mu_B/\text{cell}$, em relação ao caso anterior. As estruturas de bandas para os elétrons com spin Up e Down na composição $\text{Ba}_{0.875}\text{Nd}_{0.125}\text{TiO}_3$ são mostradas nas figuras 17 (a) e (b), respectivamente, em função de $E - E_F$, sendo o nível de energia de Fermi é representado pela reta $E - E_F = 0$. A análise das estruturas de bandas confirma que, analogamente ao caso anterior, a composição $\text{Ba}_{0.875}\text{Nd}_{0.125}\text{TiO}_3$ apresenta um comportamento isolante, com um gap de energia direto de 0.468 eV , calculado no ponto Γ da primeira zona de Brillouin. A escala de cores que representa a densidade local de estados dos orbitais $4f$ do neodímio, projetada na estrutura de bandas, mostram que abaixo do nível de energia de Fermi existem mais elétrons com spin Up que elétrons com spin Down, sendo este resultado coerente com os cálculos auto-consistentes, garantindo dessa maneira a propriedade ferromagnética do $\text{Ba}_{0.875}\text{Nd}_{0.125}\text{TiO}_3$. As figuras 17 (c) e (d), que mostram a densidade local de estados dos elétrons com spin Up e spin Down,

respectivamente, confirmam que a principal causa para a existência da magnetização total são os elétrons $4f$ do neodímio, sendo a contribuição para magnetização dos outros átomos muito pequena.

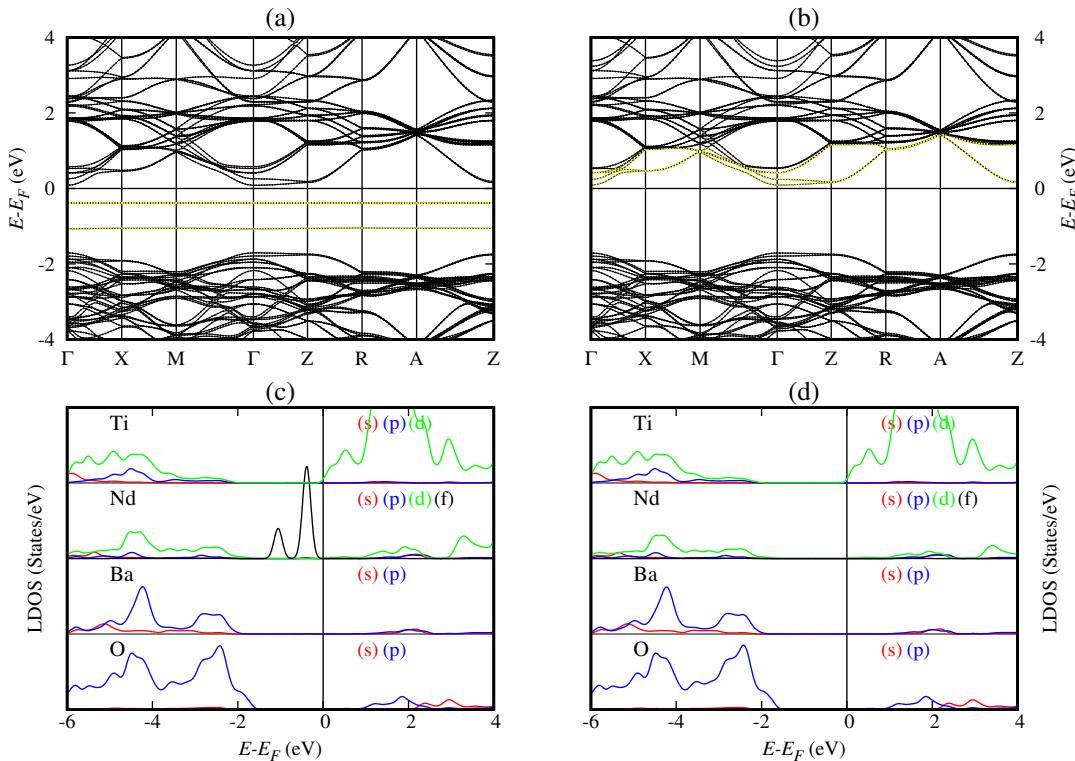


Figura 17 – Estrutura de bandas dos elétrons (a) spin Up, (b) spin Down e densidade local de estados dos elétrons (c) spin Up e (d) spin Down para cada átomo do $\text{Ba}_{0.875}\text{Nd}_{0.125}\text{TiO}_3$.

Uma comparação com a composição $\text{Ba}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{TiO}_3$, mostra que a localização dos elétrons f do neodímio no $\text{Ba}_{0.875}\text{Nd}_{0.125}\text{TiO}_3$ persiste, sendo a localização mais forte neste último caso, acontecendo a primeira localização perto do nível de energia de Fermi nas energias $E - E_F = -0.40$ eV, e a segunda localização nas energias $E - E_F = -1.07$ eV, tendo como resultado uma diminuição na hibridação dos orbitais f com os orbitais dos outros átomos que constituem o $\text{Ba}_{0.875}\text{Nd}_{0.125}\text{TiO}_3$. A banda de condução é formada, principalmente, pelos orbitais desocupados d do titânio, da mesma forma que no $\text{Ba}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{TiO}_3$, com uma menor participação dos orbitais d e f desocupados do íon de neodímio.

4.3 Absorção de Raios X

Os métodos experimentais para estudar os materiais desde a sua composição atômica, são principalmente técnicas que envolvem espectroscopias, que permitem medir as respostas do material às excitações produzidas por campos elétricos, magnéticos ou radiação electromagnética, nesse último caso as técnicas espectroscópicas envolvem os

fenômenos de absorção, emissão, difração e espalhamento. Sendo uma das mais usadas a difração de raios-X (XRD, do inglês *X-Ray Diffraction*) (WARREN, 1990). Com esta técnica para as estruturas cristalinas é possível determinar as propriedades estruturais, a composição atômica, a presença de modificadores, assim como as mudanças de fase que acontecem com a temperatura ou outras excitações externas. Outro método amplamente utilizado para o estudo das propriedades eletrônicas e estruturais dos materiais é a espectroscopia de absorção de raios-X (XAS, do inglês *X-Ray Absorption Spectroscopy*) (BUNKER, 2010), baseado no efeito fotoelétrico, onde um fóton de raios-X incidente sobre um átomo de uma amostra é absorvido liberando um elétron do caroço (elétrons 1s em nosso estudo), o elétron liberado é chamado também de fotoelétron e interage produzindo interferências entre as funções de onda do fotoelétron e dos átomos vizinhos do átomo absorvente. Essas interferências geram a variação da probabilidade de transição do elétron entre os estados ligados do caroço e os da banda de condução ou o continuum, medidas por meio do coeficiente de absorção $\sigma(E)$. Quando essas variações são decodificadas fornecem informação sobre a estrutura, o tipo de átomo absorvente, os tipos de átomos vizinhos, o desordem estrutural, assim como efeitos produzidos pela temperatura.

4.3.1 Análise dos espectros XANES

A partir dos modelos teóricos utilizados foi obtida a variação do espectro de absorção de raios-X próximo da borda K do oxigênio (XANES), nas diferentes distorções ferroelétricas do BaTiO₃ usando o formalismo PAW (TAILLEFUMIER et al., 2002). Os espectros calculados são apresentados nas figuras 18 e 19, onde a interação radiação-matéria se descreve considerando apenas a aproximação dipolar, uma vez que a contribuição do termo quadripolar é muito menor que a interação dipolar (BROUDER, 1990). Da equação (3.90), o operador de transição do elétron na aproximação dipolar é dado por $\hat{O} = \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r}$, sendo $\hat{\epsilon}$ o vetor de polarização do raio-X incidente e \mathbf{r} a posição do elétron. Considerando agora que o estado inicial do sistema, mais a radiação, é $|\varphi_i\rangle \equiv |n, l, m; \mathbf{k}, \hat{\epsilon}\rangle$ e o estado final $|\varphi_f\rangle \equiv |n, l, m; 0\rangle$, as regras de seleção para acontecer a absorção da radiação são que o elemento da matriz de transição $\langle\varphi_f| \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | \varphi_i \rangle$ seja não nula, condição que é satisfeita quando $\Delta l = \pm 1$ para o número quântico angular l , enquanto o spin eletrônico é conservado ($\Delta s = 0$). Nesse sentido, no processo de absorção de raios-X na borda K ($l = 0$, ou $1s$) as transições permitidas são para os estados p ($l = 1$) em torno do átomo absorvente.

Segundo a configuração eletrônica dos átomos constituintes do BaTiO₃, os primeiros estados p desocupados dos átomos de Ba, Ti, e O são $6p$, $4p$ e $3p$, respectivamente. Nesse sentido, na configuração tetragonal com o grupo espacial $P4mm$ o espectro de absorção XANES próximo da borda K para o oxigênio, dado pelo coeficiente de absorção total $\sigma(E)$ e representado pela linha preta na figura 18, o primeiro pico de absorção K do oxigênio, denotado por A, representa segundo a densidade local de estados com presença de buraco $1s$, em cor vermelha na mesma figura, as transições $1s \rightarrow 3p$ no mesmo átomo absorvedor.

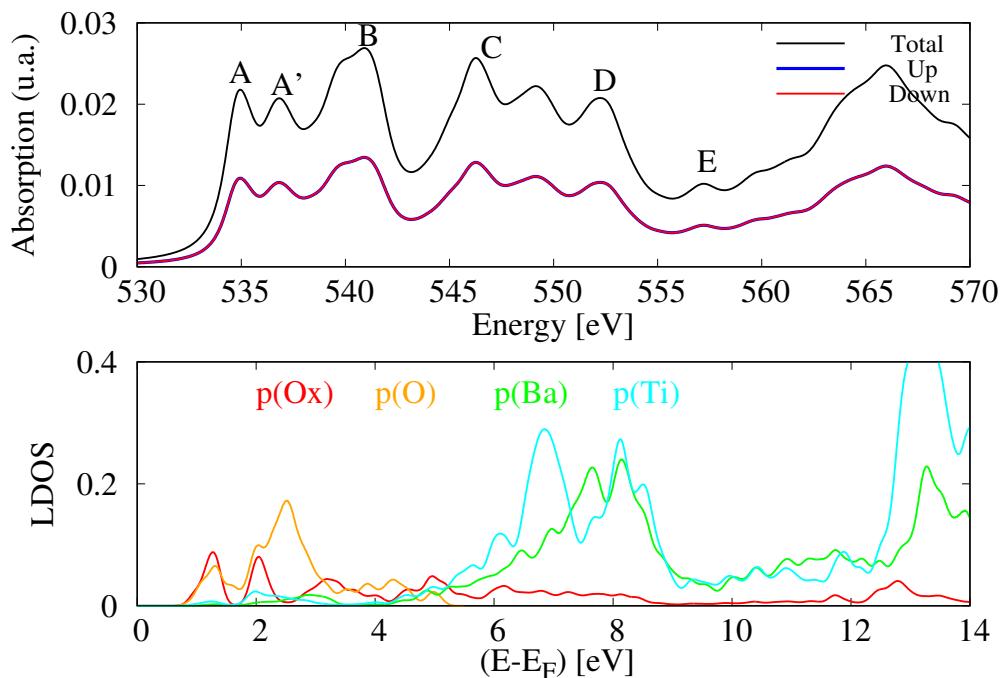


Figura 18 – Espectro de adsorção XANES na borda K do oxigênio e densidade local de estados p com presença de buraco $1s$ para o BaTiO_3 puro com simetria de grupo $P4mm$.

Da mesma forma o pico A também descreve, segundo o LDOS, em cor laranja as transições $1s \rightarrow 3p$ do átomo absorvente para os oito oxigênios mais próximos, localizados cada um a uma distância de $\sqrt{2}a/2$. Os picos de absorção secundários que aparecem no espectro XANES próximo da borda K na figura 18, denotados por B, C, D, e E, descrevem às interferências do fotoelétron com os átomos vizinhos do oxigênio absorvente, representado pela presença de hibridações dos estados $3p$ do oxigênio com os estados $6p$ e $4p$ dos íons de bário e titânio, respectivamente. Como mostra o LDOS com buraco $1s$ da figura 18, as hibridações $3p$ do oxigênio e $6p$ do bário são particularmente importantes para a presença do pico B, e as hibridações $3p$ do oxigênio e $4p$ do titânio são importantes para a presença dos picos C. O espectro XANES nas cores azul e vermelho representam as contribuições para o coeficiente de absorção dos elétrons com spin Up e Down, respectivamente, sendo esta contribuição a mesma para os dois tipos de elétrons. Esta característica é devido à natureza não magnética do BaTiO_3 .

A figura 19 mostra o espectro XANES na borda K do oxigênio, dado pelos coeficientes de absorção total, para as diferentes simetrias ferroelétricas do BaTiO_3 , sendo as linhas de cores vermelha, verde e azul os espectros XANES para as simetrias tetragonal, ortorrômbica e romboédrica, respectivamente. Observa-se que todos os espectros apresentam características semelhantes, porém apresentando o pico principal de absorção A um pequeno deslocamento para a direita nos casos ortorrômbico e romboédrico, em

Simetria	A	B	C	D	E
<i>P</i> 4 <i>mm</i>	535.109977	541.071410	546.427839	552.398409	557.373305
<i>A</i> mm2	535.522024	541.082818	546.368477	552.391488	557.552514
<i>R</i> 3 <i>mr</i>	535.496225	541.071695	546.389033	552.316073	557.495171

Tabela 7 – Energias em eléctrons-volts (eV) onde acontecem os principais máximos de absorção no espectro XANES nas simetrias ferroelétricas do BaTiO₃.

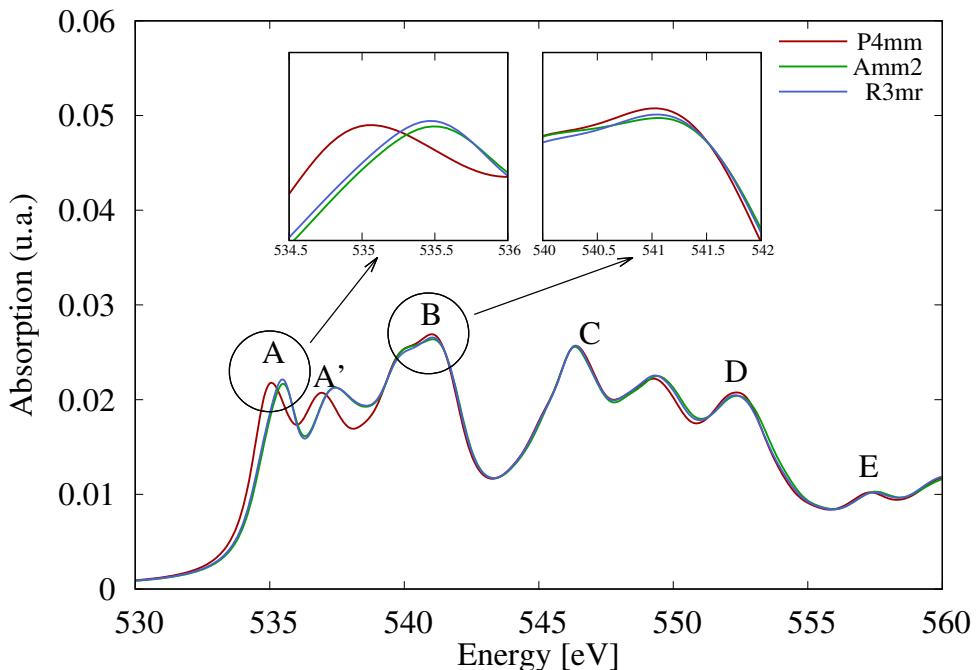


Figura 19 – Espectros de adsorção XANES na borda K para o oxigênio no BaTiO₃, considerando as diferentes simetrias ferroelétricas.

relação ao caso tetragonal. Este comportamento que pode ser observado mais claramente na ampliação da figura 19 e nos dados mostrados na tabela 7. Os valores de energia onde acontecem os picos de absorção B, C, D e E sofreram variações muito menores. Em particular, no pico de Absorção D, o deslocamento de energias nas simetrias ortorrômbica e romboédrica foram para a esquerda (em 0.007 eV e 0.082 eV, respectivamente) em relação à simetria tetragonal. En resumo as pequenas variações das energias onde acontecem os picos de absorção, principalmente o pico A, são dados importantes que podem servir para determinar a simetria ferroelétrica do BaTiO₃ pela técnica dos espectros XANES.

Ba_{0.875}Eu_{0.125}TiO₃

Para avaliar o efeito do európio Eu³⁺ nos espectros XANES do oxigênio, os pseudo-potenciais são considerados no formalismo PAW (TAILLEFUMIER et al., 2002), e a estrutura cristalina, com as posições atómicas optimizadas do Ba_{0.875}Eu_{0.125}TiO₃ usadas na seção 4.2.3. Com a finalidade de descrever a absorção dos fótons de raios X na borda

K, substituímos um dos átomos de oxigênio na super-célula, considerado como o átomo absorbente, por outro íon de oxigênio que contem um buraco 1s, cujo pseudo-potencial foi gerado usando o método de reconstrução GIPAW (do inglês, *Gauge-Including Projector Augmented Wave*) (PICKARD; MAURI, 2001). Este potencial foi usado devido ao fato que os pseudo-potenciais gerados com o método PAW, no estudo de sistemas na presença de campo magnético, não possuem invariância translacional. Sendo assim, o método GIPAW é uma extensão do método PAW para incluir nos pseudo-potenciais a invariância translacional na presença de campos magnéticos uniformes. A configuração eletrônica do oxigênio contendo um buraco 1s usado para gerar o pseudo-potencial correspondente é $1s^1 2s^2 2p^4$.

No cálculo auto-consistente, devido à presença do buraco 1s, consideramos uma carga total dada por $\text{tot_charge} = +1$, quantidade esta associada ao elétron perdido pelo átomo absorbente. Com os resultados das funções de onda obtidos no cálculo auto-consistente, usamos o código XSpectra, considerando o operador de transição do elétron na aproximação dipolar $\hat{O} = \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r}$, sendo $\hat{\epsilon}$ o vetor de polarização do raio-X incidente e \mathbf{r} a posição do elétron. O espectro de absorção na borda K do oxigênio resultante é mostrado na figura 20, onde a linha em cor azul representa o coeficiente de absorção de raios X dos elétrons 1s com spin Up, a linha de cor vermelha o coeficiente de absorção dos elétrons com spin Down, e finalmente a linha de cor preta representa o coeficiente de absorção total, dado como a soma da contribuição dos coeficientes de absorção dos elétrons com spin Up e spin Down. Uma primeira comparação com o coeficiente de absorção do BaTiO₃ tetragonal representado pela linha de cor cinza, mostra que o pico principal de transição A, que descreve a transições dos elétrons 1s para os orbitais 3p do oxigênio que absorbe o raio X, e os oxigênios próximos ao átomo absorbente, sofre um deslocamento para a esquerda em -0.223 eV, conforme mostrado na tabela 8. Da mesma forma os picos B e D que representam a interação do foto elétron com os átomos de bário, európio e titânio próximos ao átomo absorbente, sofreram deslocamentos em -0.3441 e -0.276494 eV, respectivamente. Os deslocamentos observados nos picos C e E em -0.008 e -0.0149 eV, são menores que nos outros casos.

	A	B	C	D	E
$\sigma(E)$	534.886930	540.727238	546.419541	552.121915	557.358375
ΔE	-0.223047	-0.344172	-0.008299	-0.276494	-0.014930

Tabela 8 – Energias em eléctrons-volts (eV) onde acontecem os principais máximos de absorção no espectro XANES do oxigênio no Ba_{0.875}Eu_{0.125}TiO₃.

Uma particularidade que apresentam os espectros XANES dos elétrons com Spin Up (cor azul) e spin Down (cor vermelho) na figura 20 é a diferença nos coeficientes de absorção próximo ao pico máximo de absorção B, onde o espectro XANES dos elétrons com spin

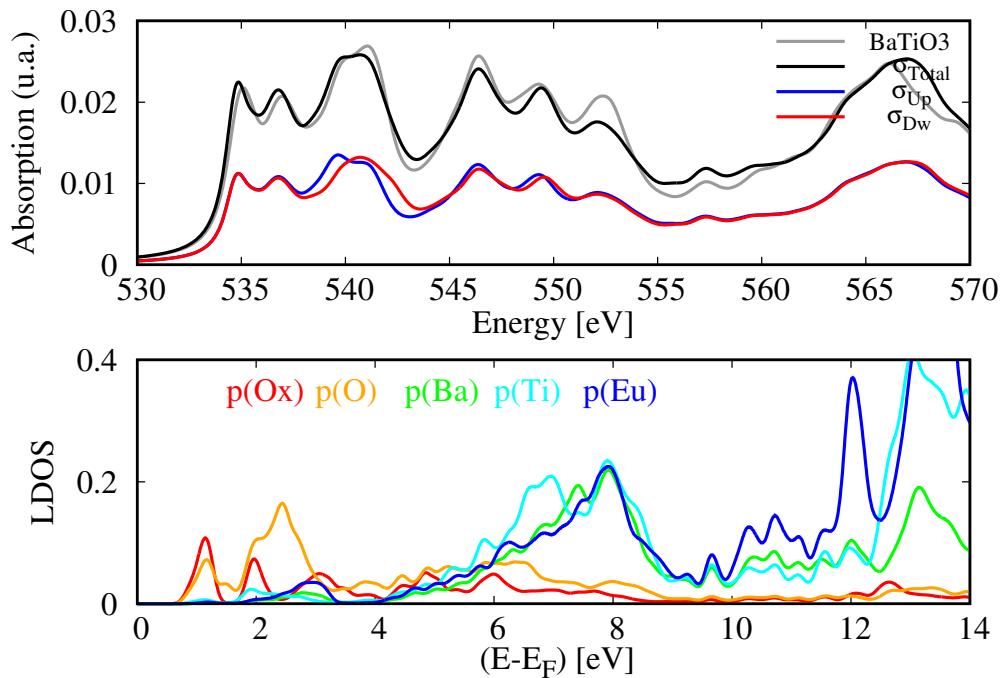


Figura 20 – Espectro XANES próximo da borda K do oxigênio e densidade local de estados desocupados para o Ba_{0.875}Eu_{0.125}TiO₃.

Up apresenta um máximo em 539.677 eV, que não existe para os elétrons com spin Down, enquanto uma diferença menor é observada ao redor do pico máximo C. Estas diferenças são as características que descrevem a natureza ferromagnética do Ba_{0.875}Eu_{0.125}TiO₃, devido ao fato de que nos espectros XANES para o BaTiO₃ puro mostrados na figura 18 estas diferenças não existem. Segundo a densidade local de estados da figura 20 a interação do fotoelétron de oxigênio com os átomos vizinhos aparece no espectro XANES com a presença dos picos B, C, D e E, sendo a interação do fotoelétron com o európio muito importante para a variação do pico B, que constitui a hibridação dos orbitais 3p e 6p do oxigênio e európio. O primeiro pico de absorção A, segundo as regras de transição dipolar, representa a transição do elétron do orbital 1s para o orbital desocupado 3p do átomo absorvedor, assim como as transições dos elétrons 1s do átomo absorvente para os orbitais 3p dos oxigênios mais próximos. As hibridações do oxigênio com os átomos de bário e titânio se observa a partir dos pequenos deslocamentos, como pela variação dos picos C, D e E do espectro XANES.

Ba_{0.875}Nd_{0.125}TiO₃

Além de avaliar as variações dos espectros XANES na borda K do oxigênio com a presença do európio, avaliamos também as variações do espectro com a presença do neodídio no lugar do európio; portanto, usamos a estrutura cristalina, com as posições atômicas optimizadas do Ba_{0.875}Nd_{0.125}TiO₃ conforme apresentado na seção 4.2.4. Novamente com a

finalidade de descrever a absorção dos fótons de raios-X na borda K, substituímos um dos átomos de oxigênio na super-célula, considerado como o átomo absorbente, por outro íon de oxigênio que contém um buraco $1s$, com pseudo-potencial gerado usando o método de reconstrução GIPAW (PICKARD; MAURI, 2001) e a configuração eletrônica $1s^12s^22p^4$. O elétron $1s$ perdido pelo oxigênio absorbente é considerado no cálculo auto-consistente por $\text{tot_charge} = +1$. O espectro de absorção XANES na borda K do oxigênio, considerando a aproximação dipolar para a transição do elétron $1s$ para o estado final desocupado e calculado com o código XSpectra é mostrado na figura 21, onde a linha em cor azul representa o coeficiente de absorção de raios-X dos elétrons $1s$ com spin Up, a linha de cor vermelha representa o coeficiente de absorção dos elétrons com spin Down, e finalmente a linha de cor preta representa o coeficiente de absorção total, dado como a soma da contribuição dos coeficientes de absorção dos elétrons com spin Up e spin Down. Em comparação com o espectro XANES do $\text{Ba}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{TiO}_3$ mostrado na figura 20, onde o deslocamento dos picos principais é muito pequena, em relação aos picos de absorção do BaTiO_3 tetragonal, no caso do $\text{Ba}_{0.875}\text{Nd}_{0.125}\text{TiO}_3$ encontramos diferenças muito mais significativas, sendo a primeira característica que o deslocamento para energias menores, que sofrem os picos de absorção XANES do oxigênio são agora maiores para o $\text{Ba}_{0.875}\text{Nd}_{0.125}\text{TiO}_3$, como mostra a figura 21. Novamente, a linha de cor cinza representa o espectro XANES do oxigênio no BaTiO_3 tetragonal. Segundo a tabela 9, o deslocamento do pico de transição principal A, que descreve a transições dos elétrons $1s$ para os orbitais $3p$ do oxigênio absorbente e os oxigênios próximos foi de -3.432 eV, sendo este deslocamento menor que no caso dos outros picos, onde os picos C, E, D e B foram, nessa ordem os que sofreram os maiores deslocamentos.

	A	B	C	D	E
$\sigma(E)$	531.678457	535.985127	536.955710	545.514876	548.107565
ΔE	-3.431520	-5.086283	-9.472130	-6.883533	-9.265740

Tabela 9 – Energias em elétrons-volts (eV) onde acontecem os principais máximos de absorção no espectro XANES do oxigênio no $\text{Ba}_{0.875}\text{Nd}_{0.125}\text{TiO}_3$.

Em relação ao efeito magnético induzido pelo íon de neodímio, temos novamente que os espectros XANES dos elétrons com Spin Up (cor azul) e spin Down (cor vermelho) na figura 21 apresentam uma diferença importante no máximo de absorção B, onde o espectro XANES dos elétrons com spin Up apresenta um máximo em 535.658 eV, que não existe para os elétrons com spin Down. Por outro lado, observamos que a forma desses picos com presença do neodímio e com presença do európio na figura 20 é semelhante, com a particularidade que as energias para as quais esses picos acontecem são muito diferentes. As pequenas diferenças nos espectros para os elétrons com spin Up e Down são observadas também no pico C. Outra particularidade que observamos é que a intensidade do pico A na figura 21 é menor que a intensidade do mesmo pico A nas figuras 20 e 18. Segundo

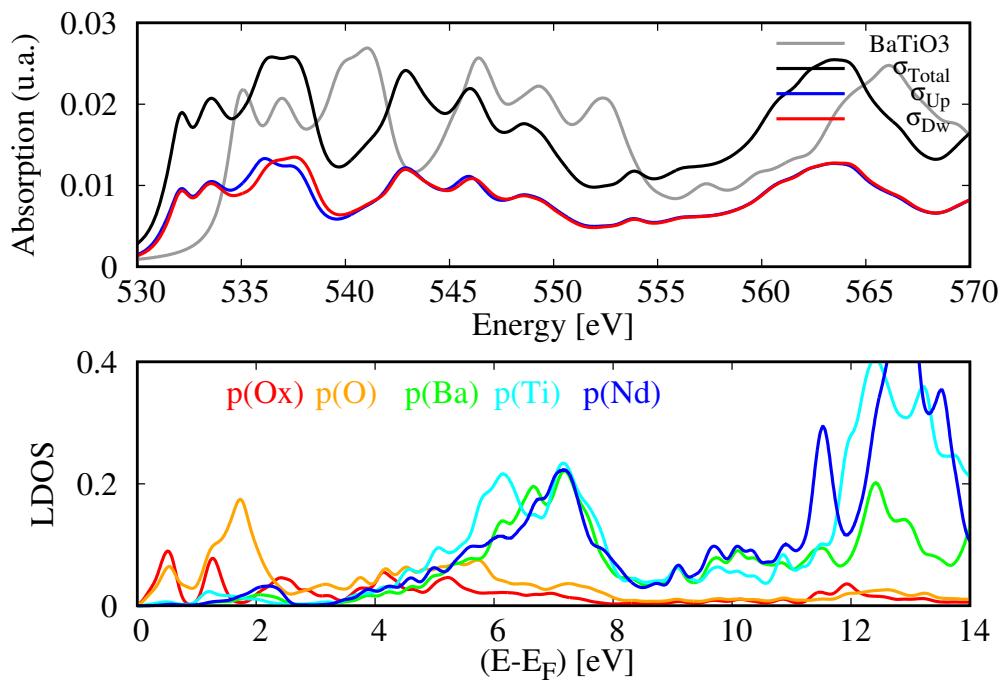


Figura 21 – Espectro XANES próximo da borda K do oxigênio e densidade local de estados desocupados para o Ba_{0.875}Nd_{0.125}TiO₃.

a densidade local de estados da figura 21, uma causa para o maior deslocamento dos picos de absorção com presença de neodímio é a posição do nível de Fermi que, segundo a estrutura de bandas da figura 17 (a) encontra-se mais próximo da banda de condução, em comparação com as estruturas de bandas das figuras 15 (a) e 4 (c). As interações do fotoelétron com os átomos vizinhos do oxigênio absorbente, são representadas pelas hibridizações dos orbitais *p* não ocupados do oxigênio com os orbitais *p* não ocupados dos íons bário, neodímio e titânio.

Observando os valores calculados do gap de energia na tabela 10, encontramos que para a mesma concentração de $x = 0.125$ a presença do Neodímio Nd³⁺ produz uma diminuição o gap de energia do BaTiO₃ tetragonal puro em 78.23%, enquanto a presença do Európio Eu³⁺ no BaTiO₃ gera uma diminuição do gap de energia em 26.28%, ficando o gap de energia do Ba_{0.875}Nd_{0.125}TiO₃ menor que o valor calculado para o Ba_{0.875}Eu_{0.125}TiO₃. Esta característica indica que a energia necessária para que um elétron da banda de valência passe para a banda de condução é menor na presença do Nd que na presença do Eu. Segundo os dados das tabelas 7, 8 e 9 os deslocamentos dos picos de absorção A, com a presença do Nd e Eu, guardam uma relação direta com a diminuição do gap de energia em cada caso.

4.4 Polarização elétrica espontânea

Uma quantidade muito importante em nosso estudo, para determinar a natureza ferroelétrica das composições estudadas, é a polarização elétrica espontânea. Sendo que um material ferroelétrico, além da propriedade dielétrica, dada pela presença de um gap de energia, precisa apresentar uma polarização espontânea que, possa ser invertida pela aplicação de uma campo elétrico externo. No intuito de determinar a polarização elétrica espontânea P_s , que garante a natureza ferroelétrica usamos a teoria moderna da polarização descrita na seção 3.4, onde a polarização elétrica possui uma contribuição dos núcleos atômicos dada pela equação (3.79) e uma contribuição eletrônica expressada na equação (3.78) em termos das fases Berry das funções de onda de Kohn-Sham na primeira zona de Brillouin. A tabela 10 resume os resultados do gap de energia E_g e a polarização elétrica espontânea P_s para os casos estudados que apresentam comportamento isolante, garantindo a propriedade dielétrica e ferroelétrica, da mesma forma mostram que a introdução dos modificadores dentro da estrutura do BaTiO₃, muda as suas propriedades, diminuindo em todos os casos a propriedade dielétrica, na presença do Nd³⁺ e Eu³⁺ esta diminuição é mais forte quando a concentração x é menor. Respeito à polarização elétrica espontânea, observamos que para a concentração $x = 0.25$ a presença do Nd³⁺ e Eu³⁺ fortalece a propriedade ferroelétrica, sendo os valores de P_s maiores que no caso do BaTiO₃ tetragonal puro, pelo contrario para a concentração $x = 0.125$, a propriedade ferroelétrica é diminuída, devido que os valores calculados de P_s são menores que no BaTiO₃ puro.

Como mostrado na seção 4.2.1, a presença do lantâno na estrutura do BaTiO₃ para formar os compostos Ba_{1-x}La_xTiO₃ gera a perda da propriedade dielétrica, devido que, segundo as estruturas de bandas mostradas nas figuras 5 (a), 8 (a) e 10 (a) a substituição de Ba(2⁺) pelo La(3⁺) induz no BaTiO₃ um comportamento condutor. Então com a finalidade de compensar o excesso de carga elétrica positiva induzida pelo La(3⁺), além de considerar a substituição de bário pelo lantâno na seção 4.2.2 introduzimos vacâncias de bário, formando os compostos Ba_{1-3x/2}La_xTiO₃ com carga total zero na super-célula, observando que segundo as estruturas de bandas mostradas nas figuras 12 (a) e 13 (a) o Ba_{1-3x/2}La_xTiO₃ apresenta comportamento dielétrico, cujos gaps de energia são dados na tabela 10, sendo estes gap de energia diretos, calculado no ponto Γ da primeira zona de Brillouin, com valores de 1.904 e 1.891 eV para $x = 0.125$ e $x = 0.25$ respectivamente. Verificado a propriedade dielétrica do Ba_{1-3x/2}La_xTiO₃, nossa seguinte tarefa foi calcular a polarização elétrica espontânea, cujos valores encontrados de 9.1256 e 18.8014 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ para $x = 0.125$ e $x = 0.25$ na tabela 10, conferem definitivamente que os compostos Ba_{1-3x/2}La_xTiO₃ formados pela substituição de Ba(2⁺) pelo La(3⁺) e compensado com vacâncias de bário são materiais ferroelétricos.

Na seção 4.2.3, mostramos dentro da teoria do DFT+U, que a substituição de bário Ba(2⁺) pelo európio Eu³⁺ para constituir os compostos Ba_{1-x}Eu_xTiO₃, apresenta uma

propriedade dielétrica, dada pelas estruturas de bandas, mostradas nas figuras 14 e 15, sendo os gap de energia calculados segundo a tabela 10, 1.585 e 1.600 eV para $x = 0.125$ e $x = 0.25$ respectivamente, um gap de energia direto no primeiro caso, acontecendo no ponto Γ da primeira zona de Brillouin, e um gap de energia indireto no segundo caso, dado entre os pontos M e Γ da primeira zona de Brillouin. Com a finalidade de verificar a segunda condição da ferroeletricidade, determinamos a polarização elétrica espontânea, segundo a teoria da seção 3.4, encontrando os valores $18.0617 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e $31.4591 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para $x = 0.125$ e $x = 0.25$ respectivamente. Resultados que mostram uma diminuição da propriedade ferroelétrica no $\text{Ba}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{TiO}_3$, respeito ao BaTiO_3 tetragonal puro, devido a uma diminuição da polarização espontânea em 34.21%, por outro lado no $\text{Ba}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{TiO}_3$ a propriedade ferroelétrica foi fortalecida respeito ao BaTiO_3 , produzindo um incremento da polarização espontânea em 14.60%. Os vetores unitários \hat{u}_P , da tabela 10, indicam que as direções da polarização espontânea foram afetadas pela presença do Eu^{3+} mudando da direção original \hat{z} . Em resumo, segundo os casos estudados o $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$ mantém a propriedade ferroelétrica do BaTiO_3 tetragonal puro.

Os resultados das estruturas de bandas da seção 4.2.4, representados nas figuras 16 e 17, conferem a propriedade dielétrica do $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$ dentro da teoria do DFT+U, sendo os gap de energia diretos, calculados no ponto Γ da primeira zona de Brillouin, cujos valores mostrados na tabela 10 são 0.468 e 0.484 eV para $x = 0.125$ e $x = 0.25$ respectivamente. Valores que mostram uma diminuição considerável da propriedade dielétrica, respeito ao BaTiO_3 tetragonal puro. Por outro lado os valores calculados de polarização espontânea, dadas na tabela 10, com valores de 14.7888 e $54.7027 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, para $x = 0.125$ e $x = 0.25$ respectivamente, mostram que, o $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$ mantém a propriedade ferroelétrica do BaTiO_3 tetragonal puro, mas com a condição que para $x = 0.125$ esta propriedade ferroelétrica é diminuída pela diminuição do P_s em 46.13%, enquanto para $x = 0.25$ a mesma propriedade foi fortalecido pelo aumento de P_s em 99.27% respeito ao P_s do BaTiO_3 tetragonal. As direções da polarização espontânea \hat{u}_P , foram afetados também pela presença do Nd^{3+} usados como modificadores no BaTiO_3 tetragonal puro.

	E_g (eV)	$P_s \mu\text{C}/\text{cm}^2$	\hat{u}_P
$\text{Ba}_{0.8125}\text{La}_{0.125}\text{TiO}_3$	1.904	9.1256	(0.000, 0.000, 1.000)
$\text{Ba}_{0.675}\text{La}_{0.25}\text{TiO}_3$	1.891	18.8014	(0.131, 0.989, 0.062)
$\text{Ba}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{TiO}_3$	1.589	18.0617	(-0.777, 0.605,-0.171)
$\text{Ba}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{TiO}_3$	1.600	31.4591	(-0.886,-0.195, 0.420)
$\text{Ba}_{0.875}\text{Nd}_{0.125}\text{TiO}_3$	0.468	14.7888	(0.116,-0.243, 0.963)
$\text{Ba}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{TiO}_3$	0.484	54.7027	(0.467, 0.215, 0.858)

Tabela 10 – Gap de energia em eléctrons-volts (eV) e polarização espontânea em $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, para os casos modificados do BaTiO_3 que apresentam comportamento isolante.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados dos cálculos de primeiros princípios desenvolvidos no presente trabalho, podem-se apontar as seguintes conclusões:

- Os resultados mostrados na tabela 3 da seção 4.1.1, confirmaram a natureza dielétrica do BaTiO₃ nas simetrias *R3mr*, *Amm2* e *P4mm*, devido a existência do gap de energia em todos casos, sendo para os casos *R3mr* e *Amm2* maior que no caso *P4mm*. Da mesma forma, a existência de polarização espontânea não nula, nestes casos, junto com a propriedade dielétrica, confirmam que as três simetrias analisadas (*R3mr*, *Amm2* e *P4mm*) apresentam comportamento ferroelétrico. Por outro lado, os resultados XANES, apresentados na tabela 7 e na figura 19, mostram que os picos de absorção A para as simetrias *R3mr* e *Amm2* sofrem um deslocamento para energias maiores, em relação ao mesmo pico de absorção para a simetria tetragonal (*P4mm*), guardando uma relação direta com a variação dos gap de energia.
- Conforme aos resultados apresentados na seção 4.2.1, a substituição do bário Ba²⁺ pelo lantânia La³⁺ para formar os compostos Ba_{1-x}La_xTiO₃, gera um excesso de carga elétrica positiva, que segundo as estruturas de bandas mostradas nas figuras 5 (a), 8 (a) e 10 (a) produz uma perda da propriedade dielétrica no BaTiO₃. Este mecanismo, induz um comportamento condutor no sistema. Segundo as densidades de estados projetados PDOS, e as bandas projetadas das figuras 6 e 9 os elétrons responsáveis por esta propriedade condutora do Ba_{1-x}La_xTiO₃ correspondem principalmente aos orbitais *d_{zx}*, *d_{zy}* e *d_{xy}* dos íons de titânio, seguidos por uma pequena contribuição dos elétrons nos orbitais *d_{zx}*, *d_{zy}* e *d_{xy}* do lantânia. Por outro lado, encontramos que a propriedade condutora do Ba_{1-x}La_xTiO₃ diminui na medida em que a concentração *x* diminui (conforme tabela 6), esperando-se que para pequenas concentrações do íon dopante (*x*) o Ba_{1-x}La_xTiO₃ apresente comportamento dielétrico ou semicondutor.
- Quando o excesso de carga elétrica positiva, gerada pela substituição do bário Ba²⁺ pelo lantânia La³⁺, é compensado considerando vacâncias de bário para formar as estruturas Ba_{1-3x/2}La_xTiO₃ discutidas na seção 4.2.2, os resultados das estruturas de bandas apresentados nas figuras 12 e 13, mostram que este composto presenta propriedade dielétrica, devido à existência do gap de energia, cujos valores calculados (de acordo com a tabela 10) são de 1.891 e 1.904 eV para *x* = 0.25 e *x* = 0.125, respectivamente. Na mesma tabela 10, encontramos que o Ba_{1-3x/2}La_xTiO₃ para as concentrações consideradas apresenta uma polarização espontânea não nula, característica que justifica as propriedades ferroelétricas dos sistemas estudados. No entanto, os cálculos auto-consistentes realizados para obter os resultados da seção

4.2.2 produzem uma magnetização total nula indicando que o material não apresenta uma ordem magnética.

- A inclusão do európio trivalente Eu^{3+} , como íon modificador por substituição do bário na estrutura do BaTiO_3 para constituir os compostos $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$ analisados na seção 4.2.3, usando a teoria do DFT+U, mostram que o potencial efetivo de Hubbard introduzido nos cálculos descreve de maneira eficiente a interação Coulombiana entre os elétrons fortemente correlacionados $4f$ do európio, eliminando o problema de transição metal-isolante de Mott. Os cálculos auto-consistentes realizados para os casos estudados nesta seção mostraram uma magnetização total não nula com um valor de $7.0\mu_B$, sendo a principal contribuição para a magnetização atribuída à presença dos íons de európio. Este resultado revela o comportamento ferromagnético do $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$. Por outro lado, os resultados das estruturas de bandas das figuras 14 e 15 mostram uma propriedade dielétrica com gap de energia 1.600 e 1.585 eV para as composições com $x = 0.25$ e $x = 0.125$, respectivamente. A segunda condição da ferroelectricidade é conferida pela polarização espontânea calculada e mostrada na tabela 10, onde para $x = 0.25$ encontramos um fortalecimento da propriedade ferroelétrica, enquanto para $x = 0.125$ observou-se uma diminuição da propriedade ferroelétrica. Com as ordens ferroelétrica e ferromagnética, o $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$ apresenta segundo nossos resultados características multiferroicas.
- Da análise de resultados da seção 4.2.4, obtivemos que a substituição de bário pelo neodímio Nd^{3+} na estrutura do BaTiO_3 tetragonal, para formar os compostos $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$, induzem características multiferroicas no BaTiO_3 , para os casos estudados dentro da teoria DFT+U. Neste caso, a propriedade ferromagnética é garantida pelos resultados da magnetização total não nula obtidos nos cálculos auto-consistentes. Os cálculos das estruturas de bandas das figuras 16 e 17 mostram que o $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$ apresenta também propriedades dielétricas, e os resultados calculados para a polarização espontânea (mostrados na tabela 10) confirmam as características ferroelétricas. Para $x = 0.125$ observou-se uma diminuição da polarização espontânea, em relação ao sistema BaTiO_3 tetragonal puro, diminuindo assim suas propriedades ferroelétricas, enquanto para $x = 0.25$ a polarização espontânea teve um aumento quando comparado com o sistema BaTiO_3 tetragonal puro, tornando-o assim mais ferroelétrico.
- Os resultados dos espectros XANES na borda K do oxigênio, estudados na seção 4.3.1, mostram que a presença de íons trivalentes de terras-raras, tais como o Eu^{3+} ou Nd^{3+} nos compostos $\text{Ba}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{TiO}_3$ e $\text{Ba}_{0.875}\text{Nd}_{0.125}\text{TiO}_3$ produzem (segundo as figuras 20 e 21) um deslocamento para energias menores dos principais picos de absorção de raios-X, em relação às bordas de absorção K do oxigênio no BaTiO_3 tetragonal (mostrado na figura 18). Os resultados revelaram que estes deslocamentos são mais

evidentes na presença do Nd^{3+} , quando comparado com o Eu^{3+} , em correlação com a diminuição do gap de energia observado nos cálculos das estruturas de bandas da tabela 10. As densidades de estados locais (LDOS), calculados com pseudo-potenciais reconstruídos usando a aproximação GIPAW, e considerando buracos 1s no caroço do átomo absorvente, mostrados nas figuras 20 e 21, mostram que os primeiros picos de absorção A correspondem com as transições do elétron dos estados iniciais 1s para os estados desocupados 3p do mesmo oxigênio absorvente ou os oxigênios próximos. Pode-se observar também que as bordas de absorção K do oxigênio são úteis para determinar a natureza ferromagnética destes materiais utilizando as diferenças dos coeficientes de absorção para os elétrons 1s com spin Up e Down, particularmente no pico de absorção B.

- Segundo os resultados obtidos nas seções 4.2.3 e 4.2.4, usando a teoria do DFT+U, os compostos $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$ possuem propriedades dielétricas, segundo as estruturas de bandas, mas quando $x = 0.125$ a propriedade ferroelétrica dada pela polarização espontânea diminuiu nos dois casos, em relação ao BaTiO_3 tetragonal puro, enquanto para $x = 0.25$ a polarização elétrica calculada foi maior quando comparada com o BaTiO_3 tetragonal, em ambos casos fortalecendo a propriedade ferroelétrica, possuindo o segundo composto uma maior polarização espontânea que o primeiro. A presença do comportamento ferromagnético foi confirmada com os resultados dos cálculos auto-consistentes tais como as estruturas de bandas, as densidades de estados e os espectros XANES na borda K do oxigênio dos elétrons com spin Up e spin Down, confirmando, portanto, a propriedade multiferroica destes compostos.
- É importante salientar, que os estudos realizados neste trabalho, incluindo o caráter multiferroico do sistema BaTiO_3 modificado com íons de terras-raras, não têm sido explorado na literatura atual, o que confere ao presente trabalho um caráter novedoso. Sendo este tema, portanto, um tópico motivador para o desenvolvimento de novas pesquisas desses sistemas, no intuito de explorar suas potencialidades para futuras aplicações práticas.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como continuidade do trabalho desenvolvido, pretendemos investigar os efeitos produzidos sobre a propriedade estrutural, eletrônica e particularmente a ferroeletricidade do sistema BaTiO₃ tetragonal pela dopagem com outros íons trivalentes de terras-raras, não considerados nesta tese. Dado que a magnetização gerada pelo spin no presente trabalho é colinear, investigaremos também os efeitos da magnetização não-colinear considerando o acoplamento spin-orbita.

Analisaremos as propriedades ópticas do sistema BaTiO₃ tetragonal puro e modificados com íons de terras-raras usando a teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TDDFT) (do inglês, *Time-dependent density functional theory*), com a finalidade de avaliar a permissividade elétrica em função da frequência, e a espectroscopia de perda de energia dos elétrons (EELS) (do inglês, *Electron energy loss spectroscopy*).

Investigaremos as propriedades dos sistemas BaTiO₃ puros e modificados relacionados com a temperatura, como são as vibrações de rede (fônon), a espectroscopia Raman, e Infra-vermelho, estudo que pode ser realizado usando a teoria da funcional de densidade perturbada (DFPT), onde a perturbação é considerada até a segunda ordem.

Desde o ponto de vista experimental, as concentrações dos dopantes nos sistemas BaTiO₃ são considerados pequenos, nesse sentido estudaremos teoricamente os casos com pequenas de terras-raras, que sejam acessíveis para desenvolver os cálculos computacionais dentro da teoria do DFT.

Com toda a experiência obtida no análise dos sistemas BaTiO₃, usando a teoria do funcional de densidade, analisaremos outros sistemas do tipo perovskitas (ABO₃), como os sistemas PbTiO₃, PZT, e outras de interesse tecnológico, com o intuito de avaliar as suas propriedades multiferroicas, variando a concentração dos íons modificadores.

REFERÊNCIAS

- ALAHMED, Z.; FU, H. First-principles determination of chemical potentials and vacancy formation energies in PbTiO_3 and BaTiO_3 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 76, p. 224101, Dec 2007. doi:10.1103/PhysRevB.76.224101.
- ANISIMOV, V. I.; ARYASSETIAWAN, F.; LICHTENSTEIN, A. I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 9, n. 4, p. 767–808, jan 1997.
- ANISIMOV, V. I. et al. Density-functional theory and nio photoemission spectra. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 48, p. 16929–16934, Dec 1993. doi:10.1103/PhysRevB.48.16929.
- ANISIMOV, V. I.; ZAANEN, J.; ANDERSEN, O. K. Band theory and mott insulators: Hubbard u instead of stoner i. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 44, p. 943–954, Jul 1991. doi:10.1103/PhysRevB.44.943.
- ASLLA-QUISPE, A. P.; MIWA, R. H.; GUERRA, J. D. S. Ab-initio study on the electronic properties of perovskite structure-based ferroelectrics. *Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 535, n. 1, p. 65–71, 2018. doi:10.1080/00150193.2018.1474632.
- AUSTIN, B. J.; HEINE, V.; SHAM, L. J. General theory of pseudopotentials. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 127, p. 276–282, Jul 1962. doi:10.1103/PhysRev.127.276.
- BARONI, S.; GIANNIZZI, P.; TESTA, A. Green's-function approach to linear response in solids. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 58, p. 1861–1864, May 1987. doi:10.1103/PhysRevLett.58.1861.
- BARONI, S. et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 73, p. 515–562, Jul 2001. doi:10.1103/RevModPhys.73.515.
- BARTH, U. V.; HEDIN, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 5, n. 13, p. 1629–1642, jul 1972. doi:10.1088/0022-3719/5/13/012.
- BÉA, H. et al. Spintronics with multiferroics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 20, n. 43, p. 434221, oct 2008.
- BEARDEN, J. A.; BURR, A. F. Reevaluation of X-ray atomic energy levels. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 39, p. 125–142, Jan 1967. doi:10.1103/RevModPhys.39.125.
- BERRY, M. V. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society, v. 392, n. 1802, p. 45–57, 1984.
- BIBES, M.; VILLEGRAS, J. E.; BARTHÉLÉMY, A. Ultrathin oxide films and interfaces for electronics and spintronics. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, v. 60, n. 1, p. 5–84, 2011. doi:10.1080/00018732.2010.534865.

- BILC, D. I. et al. Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 77, p. 165107, Apr 2008. doi:10.1103/PhysRevB.77.165107.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 50, p. 17953–17979, Dec 1994. doi:10.1103/PhysRevB.50.17953.
- BLOUNT, E. Formalisms of band theory. In: SEITZ, F.; TURNBULL, D. (Ed.). [S.l.]: Academic Press, 1962, (Solid State Physics, v. 13). p. 305 – 373. doi:[https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60459-2](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60459-2).
- BLUM, W.; RECHENBERG, H.; DÜRR, H.-P. *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1985. 580–597 p.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der moleküle. *Annalen der Physik*, WILEY-VCH Verlag, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. ISSN 1521-3889. doi:10.1002/andp.19273892002.
- BOYER, L. L. et al. First principles calculations for ferroelectrics - a vision. *Ferroelectrics*, v. 111, n. 1, p. 1–7, 1990. doi:10.1080/00150199008217593.
- BROUDER, C. Angular dependence of x-ray absorption spectra. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 2, n. 3, p. 701–738, jan 1990. doi:10.1088/0953-8984/2/3/018.
- BUGNET, M.; RADTKE, G.; BOTTON, G. A. Oxygen 1s excitation and tetragonal distortion from core-hole effect in BaTiO₃. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 201107, Nov 2013. doi:10.1103/PhysRevB.88.201107.
- BUNAU, O.; CALANDRA, M. Projector augmented wave calculation of X-ray absorption spectra at the $L_{2,3}$ edges. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 87, p. 205105, May 2013. doi:10.1103/PhysRevB.87.205105.
- BUNKER, G. *INTRODUCTION TO XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. New York: Cambridge University Press, 2010. ISBN 9780521767750.
- BUSCH, G.; SCHERRER, P. Eine neue seignette-elektrische substanz. *Naturwissenschaften*, v. 23, n. 43, p. 737–737, Oct 1935. ISSN 1432-1904. doi:10.1007/BF01498152.
- BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. de. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. New York: Kluwer Academic Publishers, 2003. ISBN 0306474212.
- CHASSÉ, A. et al. High-resolution x-ray absorption spectroscopy of BaTiO₃: Experiment and first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 84, p. 195135, Nov 2011. doi:10.1103/PhysRevB.84.195135.
- COCOCCIONI, M.; GIRONCOLI, S. de. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA + U method. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 71, p. 035105, Jan 2005. doi:10.1103/PhysRevB.71.035105.
- COEY, J. M. D. Amorphous magnetic order. *Journal of Applied Physics*, v. 49, n. 3, p. 1646–1652, 1978. doi:10.1063/1.324880.

- COHEN, R. E.; KRAKAUER, H. Lattice dynamics and origin of ferroelectricity in BaTiO₃: Linearized-augmented-plane-wave total-energy calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 42, p. 6416–6423, Oct 1990. doi:10.1103/PhysRevB.42.6416.
- CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. New Jersey: Wiley & Sons, 2008. ISBN 9780471477419.
- CURIE, J.; CURIE, P. Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémidièbres à faces inclinées. *Bulletin de la Société minéralogique de France*, v. 3, n. 4, 1880. ISSN 0150-9640. doi:10.3406/bulmi.1880.1564.
- CURIE, P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *J. Phys. Theor. Appl.*, v. 3, n. 1, p. 393–415, 1894. ISSN 0036-8075. doi:10.1051/jphystap:018940030039300.
- DE GROOT, F. High-resolution X-ray emission and X-ray absorption spectroscopy. *Chemical Reviews*, American Chemical Society, v. 101, n. 6, p. 1779–1808, Jun 2001. ISSN 0009-2665. doi:10.1021/cr9900681.
- DEBYE, P. Bemerkung zu einigen neuen versuchen über einen magneto-elektrischen richteffekt. *Zeitschrift fur Physik*, v. 36, n. 4, p. 300–301, Apr 1926. ISSN 0044-3328. doi:10.1007/BF01557844.
- DEKA, B.; RAVI, S. Ferromagnetism in Fe-doped BaTiO₃ ceramics. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 31, n. 5, p. 1427–1433, May 2018. ISSN 1557-1947. doi:10.1007/s10948-017-4321-0.
- DEKA, B. et al. Ferromagnetism and ferroelectricity in Fe doped BaTiO₃. *Physica B: Condensed Matter*, v. 448, p. 204 – 206, 2014. ISSN 0921-4526.
- DOBAL, P. S.; DIXIT, A.; KATIYAR, R. S. Effect of lanthanum substitution on the raman spectra of barium titanate thin films. *J. Raman Spectrosc.*, v. 38, p. 142, 2007.
- DUDAREV, S. L. et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 57, p. 1505–1509, Jan 1998. doi:10.1103/PhysRevB.57.1505.
- DZYALOSHINSKII, I. On the magneto-electrical effect in antiferromagnets. *JETP*, v. 10, n. 3, p. 628, march 1960.
- EDERER, C.; SPALDIN, N. A. Towards a microscopic theory of toroidal moments in bulk periodic crystals. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 76, p. 214404, Dec 2007. doi:10.1103/PhysRevB.76.214404.
- EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, v. 442, n. 7104, p. 759–765, 2006. ISSN 1476-4687. doi:10.1038/nature05023.
- EMERY, A.; WOLVERTON, C. High-throughput DFT calculations of formation energy, stability and oxygen vacancy formation energy of ABO₃ perovskites. *Scientific Data*, v. 4, p. 170153, 10 2017. doi:10.1038/sdata.2017.153.
- FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, Lincei, v. 6, p. 602–607, 1927.

- FERREIRA, A. D. B.; NÓVOA, P. R.; MARQUES, A. T. Multifunctional material systems: A state-of-the-art review. *Composite Structures*, v. 151, p. 3 – 35, 2016. ISSN 0263-8223. doi:<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.01.028>.
- FIEBIG, M. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 38, n. 8, p. R123–R152, apr 2005. doi:10.1088/0022-3727/38/8/r01.
- FILIPPONI, A. Continued fraction expansion for the X-ray absorption cross section. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 3, n. 33, p. 6489–6507, aug 1991. doi:10.1088/0953-8984/3/33/024.
- FLETCHER, R. *Practical methods of optimization*. 2. ed. [S.l.]: Wiley, 2000. ISBN 9780471494638, 0471494631.
- FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, v. 61, n. 1, p. 126–148, Jan 1930. ISSN 0044-3328. doi:10.1007/BF01340294.
- FREYSOLDT, C. et al. First-principles calculations for point defects in solids. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 86, p. 253–305, Mar 2014. doi:10.1103/RevModPhys.86.253.
- FRIDKIN, V.; DUCHARME, S. *Ferroelectricity at the Nanoscale: Basics and Applications*. New York: Springer, 2014. ISBN 3642410065.
- FUSIL, S. et al. Magnetoelectric devices for spintronics. *Annual Review of Materials Research*, v. 44, n. 1, p. 91–116, 2014. doi:10.1146/annurev-matsci-070813-113315.
- GANGULY, M. et al. Characterization and rietveld refinement of a-site deficient lanthanum doped barium titanate. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 579, p. 473 – 484, 2013. ISSN 0925-8388. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.104>.
- GARCÍA-HERNÁNDEZ GENEVIEVE CHADEYRON, D. B. A. G.-m. F. C.-r. R. M. M. Hydrothermal synthesis and characterization of europium-doped barium titanate nanocrystallites. *Nano-Micro Letters*, v. 5, p. 57–65, 2013. ISSN 2150-5551. doi:10.3786/nml.v5i1.p57-65.
- GIANNOZZI, P. et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 29, n. 46, p. 465901, 2017. doi:10.1088/1361-648x/aa8f79.
- GIANNOZZI, P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, sep 2009. doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- GLATZEL, P.; BERGMANN, U. High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes-electronic and structural information. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 249, n. 1, p. 65 – 95, 2005. ISSN 0010-8545. Synchrotron Radiation in Inorganic and Bioinorganic Chemistry.
- GONZE, X. Adiabatic density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 52, p. 1096–1114, Aug 1995. doi:10.1103/PhysRevA.52.1096.

- GONZE, X. First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 55, p. 10337–10354, Apr 1997. doi:10.1103/PhysRevB.55.10337.
- GONZE, X.; ALLAN, D. C.; TETER, M. P. Dielectric tensor, effective charges, and phonons in α -quartz by variational density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 68, p. 3603–3606, Jun 1992. doi:10.1103/PhysRevLett.68.3603.
- GONZE, X.; VIGNERON, J.-P. Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 39, p. 13120–13128, Jun 1989. doi:10.1103/PhysRevB.39.13120.
- GOUGOUSSIS, C. et al. First-principles calculations of X-ray absorption in a scheme based on ultrasoft pseudopotentials: From α -quartz to high- T_c compounds. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 80, p. 075102, Aug 2009. doi:10.1103/PhysRevB.80.075102.
- GUBANOV, V. A.; LIECHTENSTEIN, A. I.; POSTNIKOV, A. V. *Magnetism and the Electronic Structure of Crystals*. New York: Springer-Verlag, 1992. ISBN 9783642844133.
- GUNNARSSON, O.; LUNDQVIST, B. I. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 13, p. 4274–4298, May 1976. doi:10.1103/PhysRevB.13.4274.
- GUO, Z. et al. Structural, magnetic and dielectric properties of Fe-doped BaTiO₃ solids. *Modern Physics Letters B*, v. 26, n. 09, p. 1250056, 2012. doi:10.1142/S021798491250056X.
- HAHN, T. *International Tables for Crystallography Vol. A: Space-group symmetry*. Dordrecht: Springer, 2005. ISBN 9780792365907.
- HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 43, p. 1494–1497, Nov 1979. doi:10.1103/PhysRevLett.43.1494.
- HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, v. 24, n. 1, p. 89–110, 1928. doi:10.1017/S0305004100011919.
- HAYDOCK, R.; HEINE, V.; KELLY, M. J. Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 5, n. 20, p. 2845, 1972.
- HAYDOCK, R.; HEINE, V.; KELLY, M. J. Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands. ii. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 8, n. 16, p. 2591, 1975.
- HEISENBERG, W. Zur theorie des ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, v. 49, n. 9, p. 619–636, Sep 1928. ISSN 0044-3328. doi:10.1007/BF01328601.
- HERRING, C. A new method for calculating wave functions in crystals. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 57, p. 1169–1177, Jun 1940. doi:10.1103/PhysRev.57.1169.
- HILL, N. A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 29, p. 6694–6709, 2000. doi:10.1021/jp000114x.

- HIMMETOGLU, B. et al. Hubbard-corrected dft energy functionals: The LDA+U description of correlated systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 114, n. 1, p. 14–49, 2014.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. doi:10.1103/PhysRev.136.B864.
- HUBBARD, J.; FLOWERS, B. H. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 276, n. 1365, p. 238–257, 1963. doi:10.1098/rspa.1963.0204.
- HUR, N. et al. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. *Nature*, v. 429, n. 6990, p. 392–395, 2004. ISSN 1476-4687. doi:10.1038/nature02572.
- HURD, C. M. Varieties of magnetic order in solids. *Contemporary Physics*, Taylor & Francis, v. 23, n. 5, p. 469–493, 1982. doi:10.1080/00107518208237096.
- IANCULESCU, A. C. et al. Formation mechanism and characteristics of lanthanum-doped BaTiO₃ powders and ceramics prepared by the sol–gel process. *Materials Characterization*, v. 106, p. 195 – 207, 2015. ISSN 1044-5803. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.05.022>.
- JAIME, M. et al. Piezomagnetism and magnetoelastic memory in uranium dioxide. *Nature Communications*, v. 8, n. 1, p. 99, 2017. ISSN 2041-1723. doi:10.1038/s41467-017-00096-4.
- JAMES, R. D.; WUTTIG, M. Magnetostriction of martensite. *Philosophical Magazine A*, Taylor & Francis, v. 77, n. 5, p. 1273–1299, 1998. doi:10.1080/01418619808214252.
- JANES, D. L.; BODNAR, R. E.; TAYLOR, A. L. Europium barium titanate - A magnetic ferroelectric compound. *Journal of Applied Physics*, v. 49, n. 3, p. 1452–1454, 1978. doi:10.1063/1.324974.
- JIA, T. et al. Domain switching in single-phase multiferroics. *Applied Physics Reviews*, v. 5, n. 2, p. 021102, 2018. doi:10.1063/1.5018872.
- KING-SMITH, R. D.; VANDERBILT, D. Theory of polarization of crystalline solids. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 47, p. 1651–1654, Jan 1993. doi:10.1103/PhysRevB.47.1651.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
- KWEI, G. H. et al. Structures of the ferroelectric phases of barium titanate. *The Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society, v. 97, n. 10, p. 2368–2377, Mar 1993. ISSN 0022-3654. doi:10.1021/j100112a043.
- LANCZOS, C. An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators. *J. Res. Natl. Bur. Stand. B*, v. 45, p. 255–282, 1950.
- LANCZOS, C. Solution of systems of linear equations by minimized iterations. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, v. 49, p. 33–53, 1952.

- LI, Y.; YAO, X.; ZHANG, L. High permittivity neodymium-doped barium titanate sintered in pure nitrogen. *Ceramics International*, v. 30, n. 7, p. 1325 – 1328, 2004. ISSN 0272-8842. 3rd Asian Meeting on Electroceramics.
- LIECHTENSTEIN, A. I.; ANISIMOV, V. I.; ZAANEN, J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 52, p. R5467–R5470, Aug 1995. doi:10.1103/PhysRevB.52.R5467.
- LINES, M. E.; GLASS, A. M. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford: Clarendon Press, 1977. ISBN 0198512864.
- MA, J. et al. Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films. *Advanced Materials*, v. 23, n. 9, p. 1062–1087, 2011. doi:10.1002/adma.201003636.
- MALDONADO, F.; STASHANS, A. Dft study of ag and la codoped batio3. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 102, p. 136 – 141, 2017. ISSN 0022-3697. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.11.016>.
- MANGALAM, R. et al. Multiferroic properties of nanocrystalline BaTiO₃. *Solid State Communications*, v. 149, n. 1, p. 1 – 5, 2009. ISSN 0038-1098. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2008.10.023>.
- MARROWS, C.; CHAPON, L.; LANGRIDGE, S. Spintronics and functional materials. *Materials Today*, v. 12, n. 7, p. 70 – 77, 2009. ISSN 1369-7021. doi:[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(09\)70232-9](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(09)70232-9).
- MARTIN, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. 1. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2008. ISBN 0521782856.
- MARTÍNEZ, N.; MARTÍNEZ, J. A. R. First-principles study on the formation energies of ga1_xCr_xAs. *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, v. 743, p. 012007, aug 2016. doi:10.1088/1742-6596/743/1/012007.
- MARZARI, N.; VANDERBILT, D. Maximally localized generalized wannier functions for composite energy bands. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 56, p. 12847–12865, Nov 1997. doi:10.1103/PhysRevB.56.12847.
- MATTHIAS, B. T.; REMEIKA, J. P. Dielectric properties of sodium and potassium niobates. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 82, p. 727–729, Jun 1951. doi:10.1103/PhysRev.82.727.
- MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 13, p. 5188–5192, Jun 1976. doi:10.1103/PhysRevB.13.5188.
- MORIYA, T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 120, p. 91–98, Oct 1960. doi:10.1103/PhysRev.120.91.
- MORRISON, F. D.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Doping mechanisms and electrical properties of La-doped BaTiO₃ ceramics. *International Journal of Inorganic Materials*, v. 3, n. 8, p. 1205 – 1210, 2001. ISSN 1466-6049. Symposium P.
- MOSTOVOY, M. Ferroelectricity in spiral magnets. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 96, p. 067601, Feb 2006. doi:10.1103/PhysRevLett.96.067601.

- MOTT, N. F. The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, IOP Publishing, v. 62, n. 7, p. 416–422, jul 1949. doi:10.1088/0370-1298/62/7/303.
- NATOLI, C. R. et al. First-principles calculation of X-ray absorption-edge structure in molecular clusters. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 22, p. 1104–1108, Sep 1980. doi:10.1103/PhysRevA.22.1104.
- NÉEL, M. L. Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Ann. Phys.*, v. 12, n. 3, p. 137–198, 1948.
- NEWNHAM, R.; CROSS, L. Symmetry of secondary ferroics. i. *Materials Research Bulletin*, v. 9, n. 7, p. 927 – 933, 1974. ISSN 0025-5408. doi:[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(74\)90172-X](https://doi.org/10.1016/0025-5408(74)90172-X).
- NEWNHAM, R.; CROSS, L. Symmetry of secondary ferroics. ii. *Materials Research Bulletin*, v. 9, n. 8, p. 1021 – 1031, 1974. ISSN 0025-5408. doi:[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(74\)90012-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(74)90012-9).
- O'DELL, T. H. The electrodynamics of magneto-electric media. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, Taylor & Francis, v. 7, n. 82, p. 1653–1669, 1962. doi:10.1080/14786436208213701.
- PERDEW, J. P. Density functional theory and the band gap problem. *International Journal of Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., v. 28, n. S19, p. 497–523, 1985. ISSN 1097-461X. doi:10.1002/qua.560280846.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; WANG, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 54, p. 16533–16539, Dec 1996. doi:10.1103/PhysRevB.54.16533.
- PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 33, p. 8800–8802, Jun 1986. doi:10.1103/PhysRevB.33.8800.
- PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 23, p. 5048–5079, May 1981. doi:10.1103/PhysRevB.23.5048.
- PICKARD, C. J.; MAURI, F. All-electron magnetic response with pseudopotentials: Nmr chemical shifts. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 63, p. 245101, May 2001. doi:10.1103/PhysRevB.63.245101.
- PILGRIM, S. Electrostrictive ceramics for sonar projectors. In: BUSCHOW, K. J. et al. (Ed.). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Oxford: Elsevier, 2001. p. 2738 – 2743.
- PULI, V. S. et al. Crystal structure, dielectric, ferroelectric and energy storage properties of la-doped batio₃ semiconducting ceramics. *Journal of Advanced Dielectrics*, v. 05, n. 03, p. 1550027, 2015. doi:10.1142/S2010135X15500277.

- RATH, M. et al. Synthesis, characterization and dielectric properties of europium-doped barium titanate nanopowders. *Materials Letters*, v. 62, n. 14, p. 2136 – 2139, 2008. ISSN 0167-577X. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.11.033>.
- RAVEL, B. et al. Local structure and the phase transitions of BaTiO₃. *Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 206, n. 1, p. 407–430, 1998. doi:[10.1080/00150199808009173](https://doi.org/10.1080/00150199808009173).
- REHR, J. J.; ALBERS, R. C. Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 72, p. 621–654, Jul 2000. doi:[10.1103/RevModPhys.72.621](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.72.621).
- REJAB, N. A. et al. Structural characteristics and dielectric properties of neodymium doped barium titanate. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 22, n. 2, p. 167–173, Feb 2011. ISSN 1573-482X. doi:[10.1007/s10854-010-0108-9](https://doi.org/10.1007/s10854-010-0108-9).
- RESTA, R. Theory of the electric polarization in crystals. *Ferroelectrics*, v. 136, n. 1, p. 51–55, 1992. doi:[10.1080/00150199208016065](https://doi.org/10.1080/00150199208016065).
- RESTA, R. Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 66, p. 899–915, Jul 1994. doi:[10.1103/RevModPhys.66.899](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.66.899).
- RICHTER, M. Chapter 2 density functional theory applied to 4f and 5f elements and metallic compounds. In: . [S.I.]: Elsevier, 2001, (Handbook of Magnetic Materials, v. 13). p. 87 – 228. doi:[https://doi.org/10.1016/S1567-2719\(01\)13006-4](https://doi.org/10.1016/S1567-2719(01)13006-4).
- SÁGHI-SZABÓ, G.; COHEN, R. E.; KRAKAUER, H. First-principles study of piezoelectricity in pb₂ti₃. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 80, p. 4321–4324, May 1998. doi:[10.1103/PhysRevLett.80.4321](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.4321).
- SAITO, Y. et al. Lead-free piezoceramics. *Nature*, v. 432, n. 7013, p. 84–87, 2004. ISSN 1476-4687. doi:[10.1038/nature03028](https://doi.org/10.1038/nature03028).
- SAKURAI, J. J.; TUAN, S. F. *Modern quantum mechanics*. Revised. USA: Addison-Wesley Pub. Co., 1994. Hardcover. ISBN 0201539292.
- SCHLIPF, M. et al. Structural, electronic, and magnetic properties of the europium chalcogenides: A hybrid-functional dft study. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 094433, Sep 2013. doi:[10.1103/PhysRevB.88.094433](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.094433).
- SCHMID, H. Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 162, n. 1, p. 317–338, 1994. doi:[10.1080/00150199408245120](https://doi.org/10.1080/00150199408245120).
- SCOTT, J. F. Applications of modern ferroelectrics. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 315, n. 5814, p. 954–959, 2007. ISSN 0036-8075. doi:[10.1126/science.1129564](https://doi.org/10.1126/science.1129564).
- SCOTT, J. F. Applications of magnetoelectrics. *J. Mater. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 22, p. 4567–4574, 2012.
- SHI, S. Q. et al. Electronic structure and magnetism of EuX (X = O, S, Se and Te): A first-principles investigation. *EPL (Europhysics Letters)*, v. 83, n. 6, p. 6900, 2008.

- SHIRANE, G. Ferroelectricity and antiferroelectricity in ceramic PbZrO_3 containing Ba or Sr. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 86, p. 219–227, Apr 1952. doi:10.1103/PhysRev.86.219.
- SHIRANE, G.; DANNER, H.; PEPINSKY, R. Neutron diffraction study of orthorhombic BaTiO_3 . *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 105, p. 856–860, Feb 1957. doi:10.1103/PhysRev.105.856.
- SITKO, D. et al. Study of the dielectric properties of europium doped barium titanate ceramics by an impedance spectroscopy. *Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 485, n. 1, p. 58–62, 2015. doi:10.1080/00150193.2015.1060108.
- SLATER, J. C. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 34, p. 1293–1322, Nov 1929. doi:10.1103/PhysRev.34.1293.
- SLATER, J. C. Note on hartree's method. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 35, p. 210–211, Jan 1930. doi:10.1103/PhysRev.35.210.2.
- SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 51, p. 846–851, May 1937. doi:10.1103/PhysRev.51.846.
- SOLOVYEV, I. V.; DEDERICHS, P. H.; ANISIMOV, V. I. Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in rb. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 50, p. 16861–16871, Dec 1994. doi:10.1103/PhysRevB.50.16861.
- SPALDIN, N. A. *MAGNETIC MATERIALS Fundamentals and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2011. ISBN 9780521886697.
- SPALDIN, N. A.; FIEBIG, M. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, v. 309, n. 5733, p. 391–392, 2005.
- SPALDIN, N. A.; FIEBIG, M.; MOSTOVOY, M. The toroidal moment in condensed-matter physics and its relation to the magnetoelectric effect. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 20, n. 43, p. 434203, oct 2008. doi:10.1088/0953-8984/20/43/434203.
- STANCIU, C. A. et al. Lanthanum influence on the structure, dielectric properties and luminescence of BaTiO_3 ceramics processed by spark plasma sintering technique. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 706, p. 538 – 545, 2017. ISSN 0925-8388.
- STERNHEIMER, R. M. Electronic polarizabilities of ions from the hartree-fock wave functions. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 96, p. 951–968, Nov 1954. doi:10.1103/PhysRev.96.951.
- SÁGHI-SZABÓ, G.; COHEN, R. E.; KRAKAUER, H. First-principles study of piezoelectricity in tetragonal PbTiO_3 and $\text{PbZr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$. *AIP Conference Proceedings*, v. 436, n. 1, p. 43–52, 1998. doi:10.1063/1.56290.
- TAILLEFUMIER, M. et al. X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials: Application to the K edge in diamond and α -quartz. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 66, p. 195107, Nov 2002. doi:10.1103/PhysRevB.66.195107.

- THOMAS, L. H. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927.
- TONG, W.-Y. et al. Concepts of ferrovalley material and anomalous valley hall effect. *Nature Communications*, The Author(s) SN -, v. 7, p. 13612 EP –, Dec 2016. Article.
- TUAN SULONG, T. A. et al. Structural and electrical properties of barium titanate (BaTiO_3) and neodymium doped BaTiO_3 ($\text{Ba}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{TiO}_3$). *EPJ Web Conf.*, v. 162, p. 01050, 2017.
- UCHINO, K. *Ferroelectric Devices*. 2. ed. New York: Taylor & Francis Group, LLC, 2010. ISBN 1439803757.
- UDVARDI, L. et al. Helimagnetism and competition of exchange interactions in bulk giant magnetoresistance alloys based on Mnau_2 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 73, p. 104446, Mar 2006. doi:10.1103/PhysRevB.73.104446.
- VALASEK, J. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 17, p. 475–481, Apr 1921. doi:10.1103/PhysRev.17.475.
- VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 41, p. 7892–7895, Apr 1990. doi:10.1103/PhysRevB.41.7892.
- VANDERBILT, D.; KING-SMITH, R. D. Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 48, p. 4442–4455, Aug 1993. doi:10.1103/PhysRevB.48.4442.
- WAINER, E.; SALOMON, N. Electrical reports titanium alloys manufacturing division. *National Lead Co. Reports*, v. 8, p. 10, 1943.
- WALLE, C. G. Van de; NEUGEBAUER, J. First-principles calculations for defects and impurities: Applications to iii-nitrides. *Journal of Applied Physics*, v. 95, n. 8, p. 3851–3879, 2004.
- WANG, J. et al. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 299, n. 5613, p. 1719–1722, 2003. ISSN 0036-8075. doi:10.1126/science.1080615.
- WARREN, B. E. *X-Ray Diffraction*. New York: Dover Publications, 1990. ISBN 0486663175.
- WEISS, P. La variation du ferromagnétisme avec la température. *Compt. Rend.*, v. 143, p. 1136–1139, 1906.
- WEMPLE, S. H. Polarization fluctuations and the optical-absorption edge in BaTiO_3 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 2, p. 2679–2689, Oct 1970. doi:10.1103/PhysRevB.2.2679.
- WIEDER, H. H. Electrical behavior of barium titanatge single crystals at low temperatures. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 99, p. 1161–1165, Aug 1955. doi:10.1103/PhysRev.99.1161.

- WOOD, V. E.; AUSTIN, A. Possible applications for magnetoelectric materials. *Int. J. Magn.*, v. 5, n. 4, p. 303–315, 1974.
- WOODRUFF, T. O. The orthogonalized plane-wave method. In: SEITZ, F.; TURNBULL, D. (Ed.). New York: Academic Press, 1957, (Solid State Physics, v. 4). p. 367 – 411. doi:[https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60156-3](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60156-3).
- XU, Y. *Ferroelectric Materials and Their Applications*. Amsterdam: North-Holland, 1991. ISBN 0444883541.
- YAMAZAKI, T. et al. Non-equilibrium behavior of the magnetization in the helimagnetic phases of the rare earth alloys $R_{1-x}Y_x$ ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$). *Physics Procedia*, v. 75, p. 911 – 917, 2015. ISSN 1875-3892. 20th International Conference on Magnetism, ICM 2015.
- YAO, Z. et al. Structure and dielectric behavior of Nd-doped BaTiO_3 perovskites. *Materials Chemistry and Physics*, v. 109, n. 2, p. 475 – 481, 2008. ISSN 0254-0584. doi:<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.12.019>.
- ZHANG, Y. et al. Comparative first-principles studies of prototypical ferroelectric materials by LDA, GGA, and SCAN meta-GGA. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 96, p. 035143, Jul 2017. doi:10.1103/PhysRevB.96.035143.
- ZIMMERMANN, A. S.; MEIER, D.; FIEBIG, M. Ferroic nature of magnetic toroidal order. *Nature Communications*, v. 5, n. 1, p. 4796, 2014. ISSN 2041-1723. doi:10.1038/ncomms5796.

Apêndices

APÊNDICE A – TRABALHOS PUBLICADOS

A.1 Artigos publicados

1. A. P. ASLLA QUISPE, R. H. MIWA, and J. D. S. GUERRA
 Ab-initio study on the electronic properties of perovskite structure-based ferroelectrics
Ferroelectrics, **535**, 1, 65-71, (2018),
 doi = 10.1080/00150193.2018.1474632,

A.2 Artigos em revisão

1. A. P. ASLLA QUISPE, R. H. MIWA, and J. D. S. GUERRA
 Ab-initio study of multi functional properties of europium doped BaTiO₃ in tetragonal phase.
 PRB.
2. A. P. ASLLA QUISPE, R. H. MIWA, and J. D. S. GUERRA
 Multiferroic properties of rare-earth doped barium titanate: A first principles study.

A.3 Artigos em preparação

1. A. P. ASLLA QUISPE, R. H. MIWA, and J. D. S. GUERRA
 Ab initio study of samarium doped barium titanate.

A.4 Publicações em eventos científicos

1. Estudo teórico de materiais ferroelétricos usando a teoria do funcional densidade (DFT).
 IX semana da física
 Data: 26 al 30/09/2016
 Universidade Federal de Uberlândia
 Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.
2. Primeiros princípios em ferroelectricidade.
 I Encontro Internacional de Ciênciay Tecnologia ISSE SUMMER 2017.
 Data: 02 al 04/02/2017
 Universidad Nacional Tecnológica de Lima Sur, Lima, Perú.

3. Polarização elétrica em materiais ferroelétricos usando a teoria da função da densidade (DFT).
Encontro Científico Internacional de Inverno 2017.
Data: 30/07/2017 al 01/08/2017
Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.
4. Ab-initio study on the electronic properties of perovskite structure-based ferroelectrics.
14th International meeting on Ferroelectricity.
Data: 04 al 08/09/2017
University of Texas at San Antonio, San Antonio-TX, Estados Unidos.
5. Propriedades eletrônicas do titanato de bário com defeitos catiônicos.
X semana da física
Data: 27 al 29/09/2017
Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.
6. Estudo de defeitos em materiais ferroelétricos: uma abordagem teórica usando DFT.
Seminário de pós-graduação, PPFIS, 30/03/2017.
7. Electronic Properties of Rare-earth-modified Barium Titanate Ferroelectrics by DFT.
TECHNICAL MEETING AND EXIBITION MATERIAL SCIENCE & TECHNOLOGY (MS & T 18)
Date: October 14-18, 2018
GREATER COLUMBUS CONVENTION CENTER | COLUMBUS, OHIO, USA.
8. Transições metal-isolante de Mott no sistema titanato de bário modificado.
11 semana da Física
Data: setembro 25-27, 2018
Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.
9. Primeros principios en ferroelectricidad.
Congreso nacional de estudiantes de Física.
Data: novembro 21-23, 2018
Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco, Cusco, Perú.
10. X-Ray absorption near K-edge in rare-earth doped barium titanate.
TECHNICAL MEETING AND EXIBITION MATERIAL SCIENCE & TECHNOLOGY (MS & T 19)
Date: September 29 - October 3, 2018
OREGON CONVENTION CENTER | PORTLAND, OREGON, USA.

A.5 Prêmios

1. Melhor apresentação Oral
IX Semana da Física
Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia.
26 al 30 de Setembro de 2016

2. Melhor apresentação Oral
X Semana da Física
Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia.
27 al 29 de Setembro de 2017