

Ricardo José da Silva Afonso

**Investigação das propriedades magnetoelásticas  
da ferrita de níquel: análise  
teórico-experimental.**

**Brasil**

**2018**



Ricardo José da Silva Afonso

**Investigação das propriedades magnetoelásticas da ferrita  
de níquel: análise teórico-experimental.**

Dissertação de Mestrado em Física do Pro-  
grama de Pós Graduação em Física da Uni-  
versidade Federal de São Carlos

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientador: Alexandre José Gualdi

Coorientador: Adilson Jesus Aparecido de Oliveira

Brasil

2018



# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Física

---

## Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Ricardo José da Silva Afonso, realizada em 21/02/2018:

---

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira  
UFSCar

---

Prof. Dr. Matheus Paes Lima  
UFSCar

---

Prof. Dr. Allan Victor Ribeiro  
IFSP

*Este trabalho é dedicado à minha amada amiga,  
parceira e companheira para todas as horas, Giovana.*

# Agradecimentos

Os agradecimentos principais são dedicados aos meus pais, Sérgio Luiz Afonso e Nancy da Silva Afonso. Sem eles, este trabalho jamais poderia ser concluído. Aos meus irmãos, Rafael da Silva Afonso e Eduardo da Silva Afonso, pela inspiração e dedicação ao conhecimento às ciências, filosofia e arte. Dedico meus sinceros agradecimentos a minha querida póstuma avó Natalina e a minha adorada avó Francisca.

Meus fraternos agradecimentos a minha querida amiga Ana Carolina Rocha, ao seu namorado Henrik Bradtmüller e sua adorada filha Thea Sophia os quais pouco estiveram envolvido neste trabalho, mas nunca abandonaram o posto de amigos e sempre me deram apoio. Aos meus amigos Iann Cunha, Cassius Nakabashi e Tiago Santiago, pelas noites tardias de conversas sobre física e cerveja. Agradeço minha amiga Lídia Moura por sempre oferece ajuda nas horas mais complicadas desse trabalho.

Agradeço ao meu amigo e orientador Alexandre José Gualdi pelas discussões e sugestões desafiadoras as quais sempre me levaram a buscar respostas decisivas. Agradeço ao professor Adilson Jesus Aparecido de Oliveira pelos anos de trabalho junto ao Grupo de Supercondutividade e Magnetismo (GSM) e também ao professor Paulo César pelas discussões nos corredores que sempre me levaram a bons questionamentos da Física. Agradeço aos alunos de pós graduação e iniciação científica do GSM pelas ajudas experimentais e discussões sugestões mais que bem-vindas aos problemas abordados nesse projeto. Agradeço em especial ao professor Matheus Paes Lima pelas sugestões nos cálculos por teoria do funcional da densidade.

Agradeço a todos os demais que não foram nominalmente citados, contudo tiveram contribuições na jornada de conclusão deste trabalho. Cada uma dessas pessoas sem dúvida fizeram sua parte e me ajudaram na jornada de dois anos de estudos neste mestrado. Agradecimentos especiais ao projeto de cluster computacional EULER do projeto CEPID-CeMEAI [Fapesp 2013/07375-0] e à UFSCar pela disponibilidade institucional à pesquisa.



*“All we have to decide is what to do with the time that is given us.”*  
*(J.R.R. Tolkien, The Fellowship of The Ring - 1955)*





# Resumo

Este trabalho tem como objetivo investigar as propriedades magnetoelástica da ferrita de níquel em comparação ao metal de transição Ni, tanto por cálculos *ab-initio* quanto medidas experimentais da magnetostricção. O primeiro passo de nossa abordagem investiga os critérios de convergências pela teoria do funcional da densidade para materiais como Fe, Ni, Co, Diamante e Ferrita de Níquel. Uma vez estabelecido os parâmetros para os cálculos de primeiros princípios, investigou-se as constante elásticas desses materiais utilizando deformações com o ajuste de segunda ordem do tensor elástico com a energia total do sistema. Ao comparar os resultados das propriedades elásticas com literatura investigou-se a dependência da energia magnetoelástica às deformações para se obter os coeficientes de magnetostricção para ferrita de níquel e Ni. Há um comportamento não linear da energia magnetoelástica à deformações. No entanto, conclui-se que para a precisão experimental utilizada o ajuste linear dos resultados teóricos podem resultar em valores da magnetostricção dentro do esperado.

**Palavras-chave:** ferrita de níquel, teoria do funcional da densidade, magnetostricção, propriedades elásticas.



# Abstract

In this dissertation, we investigate the magnetoelastic properties of nickel ferrite compared to the pure metal nickel, either by *ab-initio* calculation or through experiments using the capacitive cell technique. The first step of our approach is to establish the convergence criteria on density functional theory (DFT). This also required us to benchmark our method by using other materials such as pure Fe, Co and diamond. The first step of our study is to explore not only the approach of DFT but also its capacity to describe other properties. Since all the electronic structures of these materials have been suitably reported, the second step of our calculation demonstrates how close to the experimental data DFT may result the elastic constants. The results have shown a reasonable error to the actual values. On the third moment, our investigation resides to find the magnetostriction coefficient through DFT, which met in accordance with the experiments we carried out using the capacitance technique.

**Keywords:** magnetostriction, density functional theory, nickel ferrites, elastic properties.



# Lista de ilustrações

- Figura 1 – Ilustração à definição dos ângulos diretores entre a magnetização total e os eixos cartesianos. Fonte: Getzlaff (2007) (1). . . . . 32
- Figura 2 – Deformação genérica, isto é, combina-se a deformação por cisalhamento e por estresse nos lados ABCD gerando o paralelogramo abcd. Fonte: (2). 37
- Figura 3 – Zona de Brillouin em 2 dimensões, quadrada, com uma rede de  $4 \times 4$  pontos. As operações de simetria são rotações de 90 graus e espelhamento. 48
- Figura 4 – Funções radiais 1s, 2s, 2p, 3s, 3p e 3d como indicado na figura à esquerda e respectivamente o quadrado das funções radiais orbitais. Fonte:(3). . . 50
- Figura 5 – No desenho esquemático superior, (1) e (2) representam os terminais das placas enquanto (3) seria o terra. No circuito inferior, temos H como sendo o terminal da placa superior e L o terminal da placa inferior.  $C_{12}$  é a capacitância entre as placas paralelas na célula e  $C_{13}$  e  $C_{23}$  seria a capacitância das placas com o terra. Fonte (4). . . . . 53
- Figura 6 – Desenho técnico da célula capacitiva. No lado esquerdo, 1 - molas planares de suspensão, 15, 6, 11 - parafusos de latão. No lado direito, (corte lateral) 2 - armação da célula, 5 - amostra, 13 - suspensor, 14 - pino para contato da placa superior, demais itens referem-se a parte inferior e a placa capacitiva inferior. . . . . 54
- Figura 7 – (a) Variação da energia total do cristal de níquel em relação ao número de pontos  $k$  escolhidos. Energia de corte fixa em 82 Ry, duas vezes o valor sugerido pela documentação do pseudopotencial utilizado. (b) Variação da energia total do cristal de níquel em relação a energia de corte para ondas planas, a malha de pontos  $k$  escolhida foi de  $12 \times 12 \times 12$ . 62
- Figura 8 – (a) Variação da energia total do cristal de níquel em relação ao número de pontos  $k$  escolhidos. Energia de corte fixa em 90 Ry, duas vezes o valor sugerido pela documentação do pseudopotencial utilizado. (b) Variação da energia total do cristal de níquel em relação a energia de corte para ondas planas, a malha de pontos  $k$  escolhida foi de  $11 \times 11 \times 11$ . 63
- Figura 9 – (a) Variação da energia total do cristal de níquel em relação ao número de pontos  $k$  escolhidos. Energia de corte fixa em 84 Ry, duas vezes o valor sugerido pela documentação do pseudopotencial utilizado. (b) Variação da energia total do cristal de níquel em relação a energia de corte para ondas planas, a malha de pontos  $k$  escolhida foi de  $12 \times 12 \times 12$ . 64

Figura 10 – (a) Variação da energia total do cristal de níquel em relação ao número de pontos $k$ escolhidos. Energia de corte fixa em 82 Ry, duas vezes o valor sugerido pela documentação do pseudopotencial utilizado. (b) Variação da energia total do cristal de níquel em relação a energia de corte para ondas planas, a malha de pontos $k$ escolhida foi de $13 \times 13 \times 13$ .	65
Figura 11 – Densidade de estado total (preto) e densidade dos estados localizados 3d projetados (vermelho) do Ni. O nível de Fermi é indicado pela reta pontilhada. A parte superior indica a densidade de estado majoritariamente com spin pra cima ( <i>up</i> ), ao passo que a parte inferior indica a parte majoritária com spin pra baixo ( <i>down</i> ).	66
Figura 12 – Densidade de estado total (preto) e densidade dos estados localizados 3d projetados (vermelho) do Fe. O nível de Fermi é indicado pela reta pontilhada. A parte superior denota com spin pra cima e parte inferior com spin para baixo.	66
Figura 13 – Densidade de estado total (preto) e densidade dos estados localizados 3d projetados (vermelho) do Co. O nível de Fermi é indicado pela reta pontilhada. A parte superior denota com spin pra cima e parte inferior com spin para baixo.	67
Figura 14 – Densidade de estado total para o diamante. O nível de Fermi é indicado pela reta pontilhada. A parte superior denota com spin pra cima e parte inferior com spin para baixo.	67
Figura 15 – Estrutura spinel normal com simetria $Fd\bar{3}m$ (227). Os átomos de oxigênio (vermelho) ordenam-se formando um rede CFC e os átomos intersticiais como ferro (marrom) e níquel (cinza) ocupam as posições octaédricas e tetraédricas respectivamente. Figura criada através do software VESTA (5).	69
Figura 16 – Estrutura da ferrita de níquel sob a simetria $I/mma$ (74). Átomos de oxigênio (vermelho) formam uma rede ortorrômbica de face centrada. Os átomos em roxo representam átomos de ferro na posição tetraédrica. Os átomos de níquel (cinza) e ferro (marrom) distribuem nas posições octaédrica de forma ordenada. Figura gerada por VESTA (5).	69
Figura 17 – Variação da energia total da ferrita de níquel em relação ao número de pontos $k$ escolhidos. Energia de corte fixa em 84 Ry, duas vezes o valor sugerido pela documentação do pseudopotencial do níquel.	70
Figura 18 – Densidade de estados de ferrita de níquel (simetria $I/mma$ ). As densidades de estados projetados abaixo de zero representam os estados com spins pra baixo e acima de zero estariam as densidades de estados projetados com spins para cima. O nível de Fermi é colocado como zero no gráfico.	71

Figura 19 – Isosuperfícies da densidade de carga de spins pra cima (azul) na célula unitária da ferrita de níquel, indicando apenas 80% do valor da densidade eletrônica. Figura gerada por VESTA (5). . . . .	71
Figura 20 – Comparação entre a variação da energia total e da energia magnetoe-lástica no plano [001] para o Ni. Com ajustes representados por linhas contínuas. . . . .	75
Figura 21 – Comparação entre a variação da energia total e da energia magnetoe-lástica no plano [111] para o Ni, com ajustes em linhas contínuas. . . . .	75
Figura 22 – Comparação entre a variação da energia total e da energia magnetoe-lástica no plano [001] para NFO. . . . .	76
Figura 23 – Comparação entre a variação da energia total e da energia magnetoe-lástica no plano [111] para o ferrita de níquel. . . . .	76
Figura 24 – Relação da magnetização devido ao campo aplicado em temperatura ambiente (aprox. 298K) da amostra policristalina de níquel. . . . .	77
Figura 25 – Variação da magnetostricção na amostra policristalina de níquel sob a variação do campo magnético aplicado. . . . .	78
Figura 26 – Variação da magnetização pelo campo mangético aplicado em tempe-ratura ambiente (aprox. 298K) da amostra policristalina de ferrita de níquel. . . . .	78
Figura 27 – Variação da magnetostricção da amostra policristalina NFO sob a variação do campo magnético aplicado. . . . .	79
Figura 28 – Foto do sistema experimental utilizado nas medidas para todas as amostras acima da ponte de capacitânca Anderleen 2558A com precisão de $10^{-6}$ pF. O medidor de capacitância é ligado ao computador o qual processa os dados através do LabView. . . . .	90
Figura 29 – Visão lateral superior da célula capacitiva fora do região de campo produzido pelo eletro-ímã. . . . .	90
Figura 30 – Visão Superior perpendicular à célula capacitiva. . . . .	91





# Lista de tabelas

Tabela 1 – Módulos elásticos para estrutura CFC do átomo de Ni. . . . .	72
Tabela 2 – Módulos elásticos para estrutura CCC do átomo de Fe. . . . .	72
Tabela 3 – Módulos elásticos para estrutura do Diamante. . . . .	72
Tabela 4 – Módulos elásticos encontrado para estrutura hexagonal dos átomos de Co. . . . .	73
Tabela 5 – Módulos elásticos obtidos para ferrita de níquel. . . . .	74
Tabela 6 – Resultado teórico da magnetostricção. . . . .	77



# Sumário

<b>1</b>	<b>MOTIVAÇÃO</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>23</b>
<b>3</b>	<b>DESENVOLVIMENTO TEÓRICO</b>	<b>25</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiais Magnéticos</b>	<b>25</b>
<b>3.2</b>	<b>Modelos Magnéticos</b>	<b>27</b>
3.2.1	Ferromagnetismo	27
3.2.2	Ferrimagnetismo	29
<b>3.3</b>	<b>Anisotropia Magnética</b>	<b>30</b>
3.3.1	Anisotropia Magneto Cristalina	31
3.3.2	Anisotropia Magnetostrictiva	33
<b>3.4</b>	<b>Teorias da Deformação</b>	<b>36</b>
<b>3.5</b>	<b>Teoria do Funcional da Densidade</b>	<b>40</b>
3.5.1	Teoremas Hohenberg-Kohn	41
3.5.2	Equações Kohn-Sham	44
3.5.3	Teorema Hellmann-Feynmann	47
3.5.4	Integração da Zona de Brillouin e o Método Monkhorst-Pack	48
3.5.5	Pseudopotenciais	49
<b>4</b>	<b>MÉTODO</b>	<b>53</b>
<b>4.1</b>	<b>Método Experimental</b>	<b>53</b>
<b>4.2</b>	<b>Método Teórico</b>	<b>55</b>
4.2.1	Método BFGS	55
4.2.2	Parâmetros do Sistema	56
4.2.3	Procedimento	58
<b>5</b>	<b>ANÁLISE</b>	<b>61</b>
<b>5.1</b>	<b>Convergência e Densidade de Estados</b>	<b>61</b>
<b>5.2</b>	<b>Propriedades Mecânicas</b>	<b>71</b>
<b>5.3</b>	<b>Propriedades Magnetostrictivas</b>	<b>74</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>81</b>
	Referências	83
	<b>APÊNDICE A – ESTAÇÃO EXPERIMENTAL</b>	<b>89</b>

**APÊNDICE B – ARQUIVO DE ENTRADA . . . . . 93**

# 1 Motivação

É de interesse tecnológico e também científico investigar materiais que possuam efeitos acoplados, particularmente o efeito magnetoelétrico, que será tomado como razão principal de nossa investigação sob materiais magnetostrictivos, porém previamente é necessário explicar qual a relação entre esses dois efeitos e quais materiais seriam candidatos para se obter tanto uma investigação que atenda as necessidades tecnológicas quanto científicas.

Os materiais multiferroicos podem ser divididos em duas classes de materiais de acordo com o resultado de sua fabricação. A primeira classe engloba os materiais monofásicos que apresentam de forma natural o acoplamento magnetoelétrico; ao passo que materiais do tipo composto teriam mais de uma fase cristalina compostas de materiais ferroelétricos e ferromagnético. Denota-se como efeito magnetoelétrico qualquer acoplamento entre as propriedades elétricas e magnéticas de um material. Este efeito foi observado pela primeira vez por Wilhelm Röntgen (6), no qual um material dielétrico movendo-se através de um campo elétrico teria sido magnetizado. Em outro momento histórico anterior, Joule já havia observado a magnetostricção (7). Porém, algumas décadas mais tarde, Landau (8) com inserção da teoria fenomenológica que possui seu nome mostrou que é possível escrever as energias livres utilizando termos de acoplamento entre a polarização elétrica e magnética dos materiais através de termos cruzados por expansão em série:

$$\begin{aligned}
 F(E, H) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi_{ij}^e E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \chi_{ij}^v H_i H_j \\
 - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k + \dots
 \end{aligned}
 \tag{1.1}$$

onde os termos  $E$  e  $H$  correspondem aos campos elétrico e magnéticos respectivamente.  $P_i^s$  e  $M_i^s$  denotam a polarização e magnetização estáticas. A resposta do material,  $\chi_{ij}^e$  e  $\chi_{ij}^v$  são as susceptibilidades elétrica e magnética respectivamente<sup>1</sup>. O tensor  $\alpha$  seria antissimétrico sob simetria de reversão temporal e notoriamente é o termo que acopla o campo elétrico ao campo magnético no material. Neste termo encontramos a motivação primordial a este trabalho.

Nota-se que na energia livre descrita por Landau não se leva em consideração se o material é monofásico ou composto. Isso dá uma extensão generalizada à teoria que servirá como base para se interpretar o termo  $\alpha$ . Para isso, basta derivar a equação 1.1 com relação ao campo elétrico e ao campo magnético para se obter a polarização elétrica e magnética do sistema, de modo que é possível observar que  $\alpha$  seria o termo responsável ora pela indução à polarização elétrica de um campo magnético ora pela indução à magnetização devido a

<sup>1</sup>  $\epsilon_0$  e  $\mu_0$  são respectivamente a permissividade elétrica e permeabilidade magnética.

um campo elétrico. Além disso, de acordo com a Referência (9), o tensor magnetoelétrico seria limitado por  $\alpha_{ij} = \epsilon_{ii}\chi_{jj}$ , ou seja, o efeito apenas é considerável se o material for ferroelétrico e ferromagnético. Entretanto com a combinação de materiais piezoelétricos e magnetostrictivos adequada pode-se originar um efeito magnetoelétrico a partir de materiais que não o possuem intrinsecamente.

Como será apresentado neste trabalho o campo magnético aplicado a um material magnetostrictivo pode induzir deformações mecânicas ao material, de forma análoga tem-se este efeito em materiais piezoelétrico com a aplicação do campo elétrico. À vista disso, descreve-se a deformações de tais materiais da seguinte maneira:

$$\frac{\partial S}{\partial H} = \kappa^M \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial P}{\partial S} = \kappa^E \quad (1.3)$$

onde  $\kappa^M$  é o coeficiente piezomagnético derivado da deformação  $S$  com o campo magnético  $H$  e  $\kappa^E$  é o coeficiente piezoelétrico resultante da polarização  $P$  devido à deformação  $S$ , multiplicando as duas equações é possível chegar a uma relação entre a polarização e o campo mediada por um fator de acoplamento que parametriza o quão fortemente acopladas essas duas fases poderiam estar. De acordo com (10), o coeficiente magnetoelétrico poderia ser escrito também a partir da seguinte relação:

$$\frac{dE}{dH} = \epsilon_0 \kappa^E \alpha, \quad (1.4)$$

além disso a relação entre a magnetostricção e a variação do acoplamento magnetoelétrico estaria ligado à deformação do material magnético disperso na estrutura ferroelétrica de modo que o lado esquerdo a equação 1.4 possa ser derivado para dar termos de segunda ordem com relação ao campo magnético  $H$ . De acordo com a Referência (11) o valor  $dE/dH$  para o efeito magnetoelétrico em compósito com ferrita de cobalto foi de 9,51 mV/cmOe, tal valor é considerado baixo pois acredita-se que a reação química entre as duas fases pode diminuir o acoplamento magnetoelétrico, ao passo que compósito sinterizado com níquel mostraram efeito magnetoelétrico de até 412 mV/cmOe.

Segundo a Referência (12), a ferrita de níquel em compósito pode fornecer um acoplamento magnetoelétrico ainda maior do que o valor relatado ao compósito com ferrita de cobalto. Com esses resultados e com as frequentes discussões na literatura sobre a magnetostricção e seu papel no efeito magnetoelétrico, a pesquisa sobre tais materiais que exibam alta magnetostricção e possam gerar novas fontes de discussões tornaram-se mais desejáveis nas últimas décadas.

Alguns valores sob a magnetostricção tem sido relatados na literatura, como cerca de  $-35,5 \times 10^{-6}$  em ferritas de cobalto (13), ao passo que para algumas composições de ferrita de níquel substituída por Dy relatam magnetostricção até duas vezes maior (14).

---

Investigações experimentais sob ferritas de níquel e cobalto monocristalinas indicaram magnetostricção cerca de até  $-55 \times 10^{-6}$  e  $-720 \times 10^{-6}$  respectivamente no plano [100], tais valores demonstram que monocristais possam ter uma magnetostricção levando ao um acoplamento magnetoelétrico maior, no entanto a Referência (10) relatou que sob efeito dinâmico esses valores podem se alterar devido à mudança do espectro de fônons, a qual poderia resultar no aumento ou diminuição da polarização elétrica da matriz ferroelétrica no compósito multiferroico.

Com isso, tem sido necessários avanços teóricos que possam explicar melhor a magnetostricção das ferritas para um embasamento mais profundo sob o efeito magnetoelétrico. Cálculos de primeiros princípios desenvolvendo estudos da magnetostricção em metais de transição foram relatados por Wu em 1997 (15) utilizando teoria do funcional da densidade. No entanto, os estudos da magnetostricção em ferritas tem sido escasso por cálculos por teoria do funcional da densidade. Por vezes sua pesquisa no âmbito teórico resume-se em cálculos das constante elásticas ou de suas estruturas eletrônicas (16).

Por isso, no que diz respeito ao desenvolvimento da teoria fenomenológica, é necessário a partir deste ponto traçar um desenvolvimento teórico por outros cálculos que seja fundamentado por primeiros princípios. No que concerne ao desenvolvimento de materiais que possam ser estudados, a ferrita de níquel tem sido investigada dentro de diversas condições, seja na forma policristalina inserida em um compósito multiferroico ou na sua forma monocristalina isolada, isso torna nossos estudos baseado em um material que vem aos poucos se consolidando para aplicações tecnológicas. Contudo, por carecer de uma compressão mais exata de suas propriedades magnetostrictivas torna-se um candidato forte para nossa investigação.





## 2 Introdução

A pesquisa em materiais funcionais se estende para diferentes classes tais como polímeros, cerâmicas, metais e compósitos. São suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas que os tornam importantes para o desenvolvimento tecnológico. É através da Física da Matéria Condensada que os primeiros avanços em tais materiais são explorados, seja por uso de técnicas experimentais sofisticadas que possam descobrir novos efeitos ou seja pelo estudo de modelos teóricos que possam prever tais efeitos ou até mesmo trazer uma compreensão mais aprofundada da física em determinados cenários. Nesse sentido, os materiais multiferroicos constituem um classe de material com potencial gerador às novas investigações.

Multiferroicos são definidos como materiais que manifestam mais de uma ordem ferroica primária em uma mesma fase, elas são: ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade. Seu estudo iniciou-se na década de cinquenta, porém recentes descobertas em teoria, técnicas de síntese e caracterizações experimentais levaram ao ressurgimento do interesse nesses materiais, como já foi mencionado. A quebra de simetrias espaciais e de inversão compõem-se como aspecto chave para determinar as propriedades de tais materiais. A fabricação de estrutura heterogêneas, como os compósitos, demonstram a necessidade de se investigar mais a fundo os efeitos de cada material utilizado para que se possa tornar a relação de acoplamento entre os materiais mais eficiente dentro dos propósitos tecnológicos.

Em investigações prévias do compósito  $(1 - x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-x\text{PbTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  da Referência (12), abreviadamente escrito como PMN-PT/NFO, questiona-se o acoplamento entre as duas fases cristalinas, bem como a necessidade de uma investigação melhor no que concerne às perspectivas teóricas e experimentais. Baseado nesses questionamos, este trabalho procura investigar as propriedades elásticas e magnetoelásticas da ferrita de níquel (NFO) e dar uma perspectiva teórica mais aprofundada do que se tem recentemente demonstrado na literatura.

Primeiramente, investigou-se modelos fenomenológicos que possam estar mais intimamente relacionados a abordagens de primeiros princípios. De acordo com as referências (17, 18, 19, 20, 21) e (22), a teoria do funcional da densidade tem demonstrado resultados condizente com dados experimentais da ferrita de níquel, seja pela estrutura eletrônica ou pelos cálculos de constante elásticas. Enquanto que neste trabalho pretende-se dar uma investigação mais claras dos efeitos de acoplamento magnético e deformação mecânica. A referência (17) trata de cálculos para o caso de deformações apenas epitaxiais em filmes finos, o que se tornou grande base aos métodos aqui utilizados.

No segundo passo, estudou-se o método para se determinar as constantes elástica e para isso foi necessário acrescentar mais quatro materiais de estudos como Ni cúbico de face centrada (CFC), Fe cúbico de corpo centrado (CCC), Co hexagonal e o diamante (CFC). Esses materiais são referências e serviram como base para testar os cálculos das propriedades elásticas dos materiais. Em seguida, utilizou-se a ferrita de níquel e o Ni (CFC) para se calcular a magnetostricção e verificar seus valores com nossos dados experimentais.

Esta dissertação segue da seguinte forma: no Capítulo, 3 o leitor encontrará uma introdução básica dos modelos magnéticos e dos cálculos pela teoria fenomenológica da magnetostricção, na segunda parte do mesmo capítulo uma breve introdução é dada à teoria do funcional da densidade pela aproximação de pseudopotenciais com o uso de ondas planas; já no Capítulo 4 explicou-se a abordagem experimental utilizada para se medir a magnetostricção e também demonstra-se os parâmetros utilizados dentro dos cálculos numéricos para teoria do funcional da densidade; no Capítulo 5 demonstra-se os resultados das nossas investigações e também é discutido sua proximidade com a literatura e com nossa abordagem experimental; no Capítulo 6, conclui-se sobre o uso da teoria do funcional da densidade para sistema magnéticos com acoplamento, além de esboçar as novas perspectivas abertas pelos nossos resultados.

## 3 Desenvolvimento Teórico

### 3.1 Materiais Magnéticos

Esta seção dedica-se a introduzir alguns conceitos básicos de magnetismo para se entender o funcionamento de alguns materiais. Há vários tipos de ordenamento magnético da matéria como diamagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo, nosso material de interesse estaria relacionado a esta última classe. Os três últimos ordenamentos não podem ser totalmente explicado pela mecânica clássica sendo necessário o uso da mecânica quântica para explicar suas propriedades magnéticas. Porém alguns conceitos macroscópicos derivados da eletromagnetismo clássico devem ser abordados inicialmente.

Define-se o momento de dipolo magnético clássico  $\vec{\mu}$  do elétron através de sua rotação em volta de um eixo com momento angular  $L$ :

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e}\vec{L} \quad (3.1)$$

onde  $m_e$  é a massa de repouso do elétron com  $e$  sendo o valor absoluto da carga do elétron. Nota-se que  $\vec{L}$  inicialmente introduzido como momento angular será analisado na mecânica quântica como momento angular total dado pela soma do momento angular orbital e de *spin*. Contudo, após o desenvolvimento da mecânica quântica tal relação clássica adquire mais uma correção dada pelo um fator  $g$  que é uma quantidade adimensional:

$$\vec{\mu} = -g\frac{e}{2m_e}\vec{L} \quad (3.2)$$

É usual expressar o momento magnético utilizando a constante reduzida de Planck  $\hbar$  e magneton de Bohr ( $\mu_B$ )<sup>1</sup>:

$$\vec{\mu} = -g\frac{\mu_B}{\hbar}\vec{L} \quad (3.3)$$

Esta grandeza é indispensável para descrever a magnetização total que é dada por:

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{\mu}_i}{V} \quad (3.4)$$

onde  $\vec{\mu}_i$  é o momento magnético de cada elétron e  $V$  é o volume total do material. Para introduzir uma definição macroscópica do ordenamento magnética há mais duas

<sup>1</sup> Magneton de Bohr definido no campo da Física Atômica é uma constante natural para expressar o momento magnético de um elétron causado por seu momento angular ou momento de spin. Sua expressão no SI é dada por:  $\mu_B = e\hbar/2m_e$ .

grandezas físicas necessárias: a indução magnética e a susceptibilidade magnética. A indução magnética é definida por  $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$  no Sistema Internacional (SI), onde  $\mu_0$  é o a permeabilidade magnética do vácuo e  $\vec{H}$  é o campo magnético externo aplicado ao material. Define-se susceptibilidade magnética pela equação  $\vec{M} = \chi\vec{H}$ , onde para materiais isotrópico a susceptibilidade  $\chi$  será apenas uma constante, para materiais com anisotropia magnética  $\chi$  será uma matriz  $3 \times 3$ , na qual cada termo será definido pela direção do campo aplicado e da magnetização resultante.

Uma vez que tais grandezas foram definidas é possível classificar materiais magnéticos através delas (1).

- Diamagnetismo: constitui-se apenas do efeito de pura indução magnética, explicado pela lei de Lenz a qual diz que dipolos magnéticos orientam-se antiparalelo ao campo aplicado. Logo, tem-se que  $\chi < 0$  e constante. Alguns exemplos são substâncias orgânicas, metais como mercúrio e supercondutores que possuem diamagnetismo perfeito ( $\chi = -1$ ).
- Paramagnetismo: é uma fase magnética cuja condição crucial exige existência de dipolo magnético permanente, tais momentos de dipolo se alinhariam com o campo magnético aplicado, logo  $\chi > 0$ . Seu ordenamento pode ser quebrado por flutuação térmica, isto é, aumento de temperatura. Os momentos magnéticos podem ser de natureza localizada ou itinerante.<sup>2</sup>
- Magnetismo Coletivo: neste caso a susceptibilidade magnética depende de mais parâmetros e os ordenamentos magnéticos podem ser ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo. Para o ferromagnetismo, os momentos magnéticos exibem orientação preferencial com todos momentos magnéticos alinhados abaixo de sua temperatura crítica conhecida como temperatura de Curie (23). Para o ferrimagnetismo, a rede cristalina pode ser dividida em duas sub redes magnéticas **A** e **B** cujas magnetizações são diferentes:  $M_{\mathbf{A}} \neq M_{\mathbf{B}}$ . Isso dá origem a magnetização efetiva diferente de zero. No antiferromagnetismo, ambas as redes possuem mesma magnetização absoluta porém com orientações antiparalelas dando uma magnetização resultante nula.

<sup>2</sup> Para momentos localizados sua magnetização é dada pelo alinhamento de elétrons em camadas mais internas como  $4f$  em materiais de terras raras e  $5f$  em actinídeos, a esta classe atribuímos o chamado paramagnetismo de Langevin. No caso de momentos itinerantes, elétrons quase livres carregam momento magnético resultante permanente na banda de valência, tal descrição é conhecida como paramagnetismo de Pauli (1).

## 3.2 Modelos Magnéticos

As descrições para modelos de magnetismo coletivo são diversas e oferecem várias abordagens, como modelos fenomenológicos, efetivos e por primeiros princípios. Alguns desses modelos são bastante precisos para descrever certas propriedades magnéticas como temperatura crítica, magnetização remanente, campo coercivo e etc. Porém falham para descrever certas propriedades que envolvem mais de um efeito como distorção da rede devido a magnetização resultante. Nos modelos efetivos e fenomenológicos, as origens microscópicas da relação entre distorção e magnetização são negligenciada em alguns casos. Porém, relações de grandezas macroscópicas estão bem estabelecidas (24, 23, 1).

### 3.2.1 Ferromagnetismo

Nessa seção iremos introduzir alguns resultados e discussões sobre os modelos para ferromagnetismo. Caracterizado por magnetização espontânea, em  $T = 0$  todos os momentos magnético estão alinhados na mesma direção e sentido devido a interação de troca dada pela seguinte hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + g_J \mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B} \quad (3.5)$$

onde  $J_{ij}$  é a integral de troca entre os primeiros vizinhos e é maior que zero para o caso do ferromagnetismo e menor que zero para antiferromagnetismo. Uma aproximação evidente de tal modelo ocorre pela uso do campo molecular de *Weiss*  $\mathbf{B}_{mf}$  que estaria relacionado a interação do íon magnéticos com todos os seus vizinhos. Tal situação é dada pela seguinte hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = g_J \mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{B} + \mathbf{B}_{mf}) \quad (3.6)$$

Tal campo é considerado proporcional a magnetização total:

$$\mathbf{B}_{mf} = \lambda \mathbf{M} \quad (3.7)$$

Este modelo corrige questões historicamente intrigantes, uma vez que o momento magnético de único dipolo não seria suficiente para alinhar seus vizinhos, por conseguinte é a energia de troca inserida no primeiro termo da Equação 3.5 responsável pelo alinhamento de seus vizinhos. Apenas levando em conta a energia de troca não é possível explicar a magnetização espontânea em temperaturas finitas, no entanto ao inserir um campo interno proporcional a magnetização (Eq. 3.7) tal grandeza aparece apesar da constante  $\lambda$  continuar sem uma explicação física fundamental e de tal relação proporcional ser escolhida *ad hoc*. Nessa conformidade, a relação entre os spins se torna confusa, já que, por um

lado, todos os spins são influenciados por um campo médio  $\lambda M$  causado por todos os demais elétrons e tal campo magnetiza o gás de elétrons através do magnetismo de Pauli. Por outro lado, a magnetização resultante é responsável pelo campo molecular. Uma abordagem mais promissora baseia-se no fato de que a energia do sistema em equilíbrio <sup>3</sup> sempre tende a minimizar.

É necessário ver se o sistema possui magnetização espontânea sem a aplicação de um campo magnético. A diferença de população eletrônica das bandas de spins para cima e spins para baixo no nível de Fermi resulta na magnetização espontânea. Este critério proveniente do magnetismo de banda é intrinsecamente geral, pois não se baseia em uma hamiltoniana específica(25). Dado  $E_F$  a energia de Fermi e seja  $E_F - \delta E$  a energia de total da ocupação de todos estados de spins para baixo ( $\downarrow$ ), com isso conclui-se que os spins para cima ( $\uparrow$ ) ocupam os estados até energia  $E_F + \delta E$ , logo a quantidade de elétrons que ocupam essa faixa a mais é dado por  $1/2g(E_F)\delta E$  <sup>4</sup>. Com isso, se considerarmos que essa desocupação de estados se dá por meio da movimentação dos elétrons, então o aumento na energia cinética é dado por (1):

$$\Delta E_c = \frac{1}{2}g(E_F)(\delta E)^2 \quad (3.8)$$

Tal situação não parecer energeticamente favorável, porém há falta de mais termos devido a energia potencial. Neste caso, basta tomar que o número de spins para cima e para baixo são dados respectivamente por:

$$n_{\uparrow} = \frac{1}{2}n + \frac{1}{2}g(E_F)\delta E \quad (3.9)$$

$$n_{\downarrow} = \frac{1}{2}n - \frac{1}{2}g(E_F)\delta E \quad (3.10)$$

onde  $n$  é número de de elétrons até o nível de Fermi no caso paramagnético. A magnetização total do sistema está determinada se considerarmos que cada elétron possui momento magnético de  $1\mu_B$ :

$$M = \mu_B(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \quad (3.11)$$

Considerando que demais termos da energia possam ser englobados como energia potencial total, há duas considerações para obtermos o critério do magnetismo de banda: 1) considera-se todas as demais energias envolvidas - energia de repulsão coulombiana, energia de troca, etc. 2) considera-se a energia restante devido ao campo molecular de

<sup>3</sup> Este equilíbrio é termodinâmico, ou seja, não há troca de calor e mudança de temperatura.

<sup>4</sup>  $g$  é função densidade de estados dada por  $g(E) = \frac{1}{V} \frac{dZ_m(E)}{dE}$  com  $Z_m(E)$  sendo a função partição microcanônica.

Weiss. Para fins introdutórios a segunda via ilustra suficientemente o caso de materiais como Fe, Ni e Co, ao passo que a primeira via será esboçada em mais detalhes na Seção 3.5. Portanto, seguindo a segunda opção, a energia potencial teria a seguinte diferença:

$$\Delta E_{pot} = -\frac{1}{2}\mu_0 M \cdot \lambda M \quad (3.12a)$$

$$= -\frac{1}{2}\mu_0 \lambda M^2 \quad (3.12b)$$

$$= -\frac{1}{2}\mu_0 \mu_B^2 \lambda (n_\uparrow - n_\downarrow)^2 \quad (3.12c)$$

Define-se  $U = \mu_0 \mu_B^2 \lambda$  como uma medida da energia de Coulomb (1). Obtem-se que:

$$\Delta E_{pot} = -\frac{1}{2}U(g(E_F)\delta E)^2 \quad (3.13)$$

A soma total das diferenças de energias potencial e cinética resulta na diferença da energia total:

$$\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_{pot} \quad (3.14a)$$

$$= \frac{1}{2}g(E_F)(\delta E)^2 - \frac{1}{2}U(g(E_F)\delta E)^2 \quad (3.14b)$$

$$= \frac{1}{2}g(E_F)(\delta E)^2 (1 - Ug(E_F)) \quad (3.14c)$$

Logo,  $\Delta E < 0$  seria a condição para que tal efeito de ocupação seja espontâneo, isto é:

$$U \cdot g(E_F) \geq 1 \quad (3.15)$$

Tal equação é conhecida como critério de Stoner para ferromagnetismo o qual é causado pela alta densidade de estados no nível da energia de Fermi. Se o critério de Stoner é válido então há uma diferença de energia entre as bandas de energia próximo ao nível de Fermi sem a aplicação de um campo externo. Para a condição  $U \cdot g(E_F) \leq 1$  não há magnetização espontânea, porém a susceptibilidade magnética pode diferir do valor usual dado por modelos paramagnético.<sup>5</sup>

### 3.2.2 Ferrimagnetismo

Ferrimagnetismo ocorre quando vizinhos próximos possuem momentos magnéticos, não necessariamente iguais, porém necessariamente antiparalelos. Duas sub redes devem

<sup>5</sup> Este critério serve para identificar o magnetismo dos materiais através da densidade de estado e estrutura de bandas. Com este método, pode-se identificar quais estados participam da magnetização efetiva dos materiais a serem estudado.



ser considerada e ambas possuem magnetização dada por:

$$\mathbf{B}_{mf}^{(1)} = v_1 \mathbf{M}_1 + w_1 \mathbf{M}_2 \quad (3.16a)$$

$$\mathbf{B}_{mf}^{(2)} = v_2 \mathbf{M}_1 + w_2 \mathbf{M}_2 \quad (3.16b)$$

onde os termos  $v_i$  e  $w_i$  são constantes tais como o fator  $\lambda$  na Equação 3.7. Por questões de simetria, porém,  $v_2 = w_1 = -v < 0$  devido ao acoplamento antiferromagnético entre as redes, ademais de forma simplificada tem-se que  $v_1 = \alpha v$  e  $w_1 = \beta v$ , logo tem-se que:

$$\mathbf{B}_{mf}^{(1)} = \alpha v \mathbf{M}_1 - v \mathbf{M}_2 \quad (3.17a)$$

$$\mathbf{B}_{mf}^{(2)} = -v \mathbf{M}_1 + \beta v \mathbf{M}_2 \quad (3.17b)$$

Uma vez estabelecida essas relações constitutivas para o campo molecular de Weiss, pode-se escrever a hamiltoniana do sistema como:

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + g_J \mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{B} + \mathbf{B}_{mf}^{(i)}) \quad (3.18)$$

onde  $i, j$  estariam relacionado a rede 1 e rede 2 respectivamente. Nessa aproximação de campo médio, é possível chegar no mesmo critério dado para ferromagnetismo, porém o aspecto mais importante para o ferrimagnetismo reside que suas sub redes são magnéticas, porém em alguns casos essa rede não coincidirá com a rede cristalina do sistema, e a interação de próximos vizinhos magnéticos podem ser considera intermediada por um potencial devido a presença de demais átomos condutores, como no caso da interação RKKY <sup>6</sup>. Essas interações vêm a tona ao se tratar de materiais como a ferritas de níquel, por exemplo, porém hamiltonianas de campo médio e modelo como RKKY não consideram o acoplamento spin-órbita o qual de forma crucial explicaria a origem de anisotropias magnéticas.

### 3.3 Anisotropia Magnética

As hamiltonianas 3.5 e 3.18 são isotrópicas e os níveis de energia derivados delas não dependem da direção espacial na qual o material está magnetizado. Porém, materiais magnéticos costumam exibir anisotropias magnéticas diversas tais como:

- Anisotropia magneto cristalina: a magnetização é orientada através de certo eixo cristalino preferencial.

<sup>6</sup> RKKY é uma sigla aos nomes Ruderman, Kittel, Kasuyia e Yosida, por desenvolverem o mecanismo de acoplamento entre momentos magnéticos nucleares conhecido como interação de troca indireta, mais tarde tal mecanismo pode ser observado entre spins de um metal por meio da interação entre elétrons condutores(26).

- Anisotropia de forma: a magnetização é afetada pela forma do sólido, isto é, a magnetização para um material esférico não teria as mesmas propriedades para outras formas do mesmo, tais como cubo, barra alongada etc.
- Anisotropia magnética induzida: direções específicas da magnetização podem ser estabelecidas via aquecimento ou resfriamento do material com campo magnético externo aplicado.
- Anisotropia de superfície ou de interface: devido ao ambiente assimétrico da superfície a magnetização pode exibir propriedades diferentes na interface de certos materiais.
- Anisotropia por tensão: a magnetização é modificada ao se aplicar uma tensão na amostra.
- Anisotropia magnetostrictiva: o material sofre deformação espontânea devido a magnetização

No caso de nosso estudo, apenas duas das anisotropias apresentadas são de interesse e serão exploradas neste trabalho. A primeira é a anisotropia magneto cristalina, pois os materiais a serem estudados são altamente anisotrópicos. A segunda é anisotropia magnetostrictiva, a qual, como será visto, pode ser abordada com um caso de anisotropia magneto cristalina que depende das deformações que o material sofre.

### 3.3.1 Anisotropia Magneto Cristalina

A anisotropia magneto cristalina é causada pelo acoplamento spin órbita dos elétrons. Como a órbita dos elétrons estaria ligada ao eixo cristalográfico torna-se possível associar o eixo fácil de magnetização à simetria cristalográfica do sistema. As expressões fenomenológicas levam coeficientes que podem depois ser convertidos em constantes de anisotropia o que torna seu cálculo para fins experimentais mais fáceis do que a utilização de modelos mais complexos. Seja a direção da magnetização  $\mathbf{m} = \mathbf{M}/|\mathbf{M}|$  relativo aos eixos das coordenadas dado pelos cossenos diretores:

$$\alpha_1 = \sin \theta \cos \phi \quad (3.19)$$

$$\alpha_2 = \sin \theta \sin \phi \quad (3.20)$$

$$\alpha_3 = \cos \theta \quad (3.21)$$

A energia magneto cristalina por unidade de volume pode ser descrita por uma série de potência das componentes da magnetização:

$$E_{cristal} = E_0 + \sum_i b_i \alpha_i + \sum_{ij} b_{ij} \alpha_i \alpha_j + \sum_{ijk} b_{ijk} \alpha_i \alpha_j \alpha_k + \sum_{ijkl} b_{ijkl} \alpha_i \alpha_j \alpha_k \alpha_l + \mathcal{O}(\alpha^5) \quad (3.22)$$

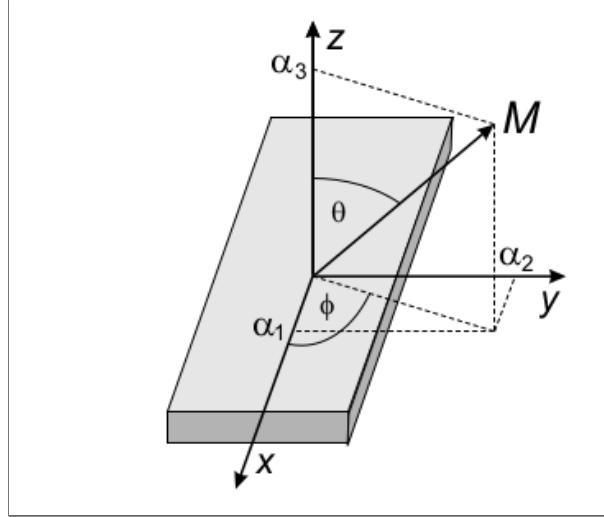


Figura 1 – Ilustração à definição dos ângulos diretores entre a magnetização total e os eixos cartesianos. Fonte: Getzlaff (2007) (1).

Os termos de quinta ordem são pequenos e negligenciáveis e os termos  $b_i, b_{ij}, b_{ijk}$  e  $b_{ijkl}$  são coeficientes da expansão. A energia não é diferente para sistemas opostamente magnetizados, isto é,  $E(-\mathbf{M}) = E(\mathbf{M})$  portanto  $E(\alpha_i) = E(-\alpha_i)$ . Assim, não há termos de ordem ímpar, assim a energia reduz-se à:

$$E_{cristal} = E_0 + \sum_{ij} b_{ij} \alpha_i \alpha_j + \sum_{ijkl} \alpha_i \alpha_j \alpha_k \alpha_l \quad (3.23)$$

É de interesse desta dissertação, apenas examinar a energia para sistemas cristalográficos de simetria cúbica, a qual pode ser deduzida a partir utilizando identidades trigonométricas, como  $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$ , e simetrias, tais como  $b_{ij} = 0$  para  $i \neq j$ , e  $b_{11} = b_{22} = b_{33}$ , que são inerentes à simetrias cúbicas, assim:

$$E_{cristal}^{cúbico} = K_0 + K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \dots \quad (3.24)$$

onde  $K_0 = E_0 + b_{11}$ ,  $K_1 = 6b_{1122}$  e  $K_2 = 90b_{112233}$  são conhecidos como constantes de anisotropias. Pode-se expressar tais energias em função dos planos cristalinos.

- A direção [100] é caracterizada por  $\theta = 90^\circ$  e  $\phi = 0$ , logo  $\alpha_1 = 1$ ,  $\alpha_2 = \alpha_3 = 0$ . Com isso, a energia nessa direção é  $E_{100} = K_0$ .
- A direção [110] é dada por  $\theta = 90^\circ$  e  $\phi = 45^\circ$ , portanto  $\alpha_1 = \alpha_2 = 1/\sqrt{2}$  e  $\alpha_3 = 0$ . Utilizando a Equação 3.24, tem-se que  $E_{110} = K_0 + K_1/4$ .
- Para a direção [111], nota-se que  $\theta = 57,4^\circ$  devido a  $\tan \theta = \sqrt{2}$  e  $\phi = 45^\circ$ . Logo, obtém-se novamente pela Equação 3.24 que  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 1/\sqrt{3}$ , de modo que a energia nessa direção é  $E_{111} = K_0 + K_1/3 + K_2/27$ .

Se considerarmos apenas a constante de anisotropia  $K_1 > 0$ , a direção [100] é o eixo fácil de magnetização e [111] seria o eixo difícil de magnetização, devido a relação  $E_{100} < E_{110} < E_{111}$ , um exemplo é o ferro cúbico de corpo centrado. No caso para  $K_1 < 0$ , a relação entre as energias é oposta, isto é,  $E_{111} < E_{110} < E_{100}$  e o eixo fácil de magnetização está na direção [111] como é o caso do níquel cúbico de face centrada. Ao considerarmos valores para  $K_2$ , a relação entre as energias se torna mais delicada e a dependência com a temperatura estabelece diferentes regimes para as direções de eixo fácil de magnetização (27, 28). É intuitivo que as constantes de anisotropia sofram mudanças de acordo com o aumento de temperatura, já que materiais sofrem aumento do parâmetro de rede devido a dilatação e eventual transições de sistema cristalinos. Porém, é possível que haja a modificação do parâmetro de rede ou do sistema cristalino devido a polarização magnética ou ao campo magnético aplicado, o que torna necessário alterar termos à Equação 3.23.

### 3.3.2 Anisotropia Magnetostrictiva

De acordo com as referências da literatura (24, 17, 29, 30, 12), a magnetostrictão é a deformação espontânea do parâmetro de rede devido à magnetização espontânea, logo sua dependência com magnetização depende da simetria do cristal. A maior parte dos materiais que possuem ferromagnetismo, como ferro, cobalto e níquel e suas ligas metálicas, possuem simetria cristalina cúbica. Com isso, há relevância em desenvolver a energia magnetoelástica sob simetrias cúbicas. Inicialmente, considere que a densidade de energia é dada por (31):

$$f = f_K + f_{el} + f_{mel}, \quad (3.25)$$

Onde os termos individualmente descrevem a densidade de energia de anisotropia magnética (sem deformação)  $f_K$ , a densidade de energia puramente elástica  $f_{el}$  e a densidade de energia magnetoelástica  $f_{mel}$ . Para os termos de mais baixa ordem com relação aos cossenos diretores  $\alpha_i$  e os tensores de deformação  $e_{ij}$ , as densidades de energia adquirem a seguinte relação<sup>7</sup>:

$$f_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) \quad (3.26)$$

$$f_{el} = \frac{1}{2}c_{11}(\epsilon_{11}^2 + \epsilon_{22}^2 + \epsilon_{33}^2) + c_{12}(\epsilon_{11}\epsilon_{22} + \epsilon_{11}\epsilon_{33} + \epsilon_{22}\epsilon_{33}) + 2c_{44}(\epsilon_{12}^2 + \epsilon_{13}^2 + \epsilon_{23}^2) \quad (3.27)$$

$$f_{mel} = B_1(\alpha_1^2\epsilon_{11} + \alpha_2^2\epsilon_{22} + \alpha_3^2\epsilon_{33}) + 2B_2(\alpha_1\alpha_2\epsilon_{12} + \alpha_2\alpha_3\epsilon_{23} + \alpha_3\alpha_1\epsilon_{31}) \quad (3.28)$$

onde  $K_1$  é a constantes de anisotropia magneto cristalina, definida na Equação 3.24,  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  e  $c_{44}$  são os módulos elásticos ou constantes elásticas,  $B_1$  e  $B_2$  são a constantes de

<sup>7</sup> Neste caso, toma-se apenas o termos mais importante da Equação 3.24, sendo  $K_0$  tomando igual zero sem perda de generalização ao que será feito a seguir.

acoplamento magnetoelástico. A partir das equações 3.26, 3.27, 3.28, e assumindo que na configuração de equilíbrio  $\partial f / \partial \epsilon_{ij} = 0$ :

$$\frac{\partial f}{\partial \epsilon_{11}} = c_{11}\epsilon_{11} + c_{12}(\epsilon_{22} + \epsilon_{33}) + B_1\alpha_1^2 = 0 \quad (3.29a)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \epsilon_{22}} = c_{11}\epsilon_{22} + c_{12}(\epsilon_{33} + \epsilon_{11}) + B_1\alpha_2^2 = 0 \quad (3.29b)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \epsilon_{33}} = c_{11}\epsilon_{33} + c_{12}(\epsilon_{11} + \epsilon_{33}) + B_1\alpha_3^2 = 0 \quad (3.29c)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \epsilon_{12}} = 4c_{44}\epsilon_{12} + 2B_2\alpha_1\alpha_2 = 0 \quad (3.29d)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \epsilon_{13}} = 4c_{44}\epsilon_{13} + 2B_2\alpha_1\alpha_3 = 0 \quad (3.29e)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \epsilon_{23}} = 4c_{44}\epsilon_{23} + 2B_2\alpha_2\alpha_3 = 0 \quad (3.29f)$$

Resolvendo cada uma das equações, temos uma solução geral que pode ser expressa por:

$$\epsilon_{ii} = B_1 \frac{c_{12} - (c_{11} + 2c_{12})\alpha_i^2}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} \quad (3.30a)$$

$$\epsilon_{ij} = -B_2 \frac{\alpha_i\alpha_j}{2c_{44}} \quad (3.30b)$$

Para se obter uma função da deformação efetiva  $\delta l/l$ , devido a magnetostricção, para um material é necessário que a mesma se relacione com o tensor elástico  $\epsilon$ . Seja  $P$  um ponto na rede cristalina cuja coordenada é dada por  $r_0 = r(x_0, y_0, z_0)$ . Se a rede sofre uma deformação homogênea<sup>8</sup> a nova distância ao ponto  $P$  será  $r = r(x, y, z)$  dada pela relação:

$$x = x_0 + \epsilon_{11}x_0 + \epsilon_{12}y_0 + \epsilon_{13}z_0$$

$$y = y_0 + \epsilon_{21}x_0 + \epsilon_{22}y_0 + \epsilon_{23}z_0$$

$$z = z_0 + \epsilon_{31}x_0 + \epsilon_{32}y_0 + \epsilon_{33}z_0$$

O tensor  $\epsilon = (\epsilon_{ij})$  é simétrico, isto é,  $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$ , introduzindo os cossenos diretores do ponto  $P$  pela relação  $\beta_1 = x_0/r_0, \beta_2 = y_0/r_0$  e  $\beta_3 = z_0/r_0$  pode-se encontrar a relação  $x = r_0(\beta_i + \epsilon_{1j}\beta_j)$  ao se multiplicar  $x$  por  $r_0/r_0$ , com expressões similares para  $y$  e  $z$ . Logo, fica evidente que  $r - r_0 = r_0\epsilon_{ij}\beta_i\beta_j$  de modo que a deformação em qualquer direção cujos cossenos diretos são  $\beta_1, \beta_2$  e  $\beta_3$  estão relacionados às componentes do tensor pela expressão:

$$\delta l/l = \sum_{ij} \epsilon_{ij}\beta_i\beta_j \quad (3.31)$$

<sup>8</sup> Entende-se como deformação homogênea um mapeamento  $\mathcal{M} : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$  que possua difeomorfismo de classe  $C(2)$  no caso de um espaço infinito. Esta definição é suficiente para descrever a deformação elástica em um cristal infinito, para descrição no caso de um material finito, o mapeamento tem de ser entre dois conjuntos limitados que estejam imersos em um espaço homeomórfico a  $\mathbb{R}^3$

Substituindo os tensores das Equações 3.30, a Equação 3.31 fatora-se em duas somas:

$$\delta l/l = \sum_i \epsilon_{ii} \beta_i^2 + \sum_{i>j} \epsilon_{ij} \beta_i \beta_j \quad (3.32)$$

a qual pode ser reescrita em termos das constantes elásticas e do módulo magnetoelástico:

$$\begin{aligned} \delta l/l = & -\frac{B_1}{c_{11} - c_{12}} (\alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2) \\ & - \frac{B_2}{c_{44}} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1) \\ & + \frac{3c_{12} B_1}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} \end{aligned} \quad (3.33)$$

No estado desmagnetizado o material possuiria  $\delta l/l = 0$  e nesse estado os valores médios  $\bar{\alpha}_i$  e  $\bar{\alpha}_i \bar{\alpha}_j$  são respectivamente  $1/3$  e  $0$  quando  $[100]$  e  $[111]$  são os eixos de fácil magnetização. Sabendo que  $\beta_i^2 + \beta_j^2 + \beta_k^2 = 1$ , obtém-se:

$$\begin{aligned} -\frac{B_1}{c_{11} - c_{12}} \left(\frac{1}{3}\right) + \frac{3c_{12} B_1}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} = 0 & \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \frac{B_1}{c_{11} - c_{12}} \left[-\frac{1}{3} + \frac{3c_{12}}{c_{11} - 2c_{12}}\right] = 0 & \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \frac{3c_{12}}{c_{11} - 2c_{12}} = \frac{1}{3} \end{aligned}$$

logo,

$$\frac{\delta l}{l} = -\frac{B_1}{c_{11} - c_{12}} \left(\alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 - \frac{1}{3}\right) - \frac{2B_2}{c_{44}} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_1 \alpha_3 \beta_1 \beta_3 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3) \quad (3.34)$$

de modo que se pode deduzir a magnetostricção para cada uma das direções:

- Para  $[100]$ , substitui-se  $\alpha_1 = \beta_1 = 1$ ,  $\alpha_2 = \alpha_3 = \beta_2 = \beta_3 = 0$ , tornando a equação 3.34:

$$\frac{\delta l}{l} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{B_1}{c_{11} - c_{12}} = \lambda_{100} \quad (3.35)$$

- Para a direção  $[110]$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \beta_1 = \beta_2 = 1/\sqrt{2}$ ,  $\alpha_3 = \beta_3 = 0$ , obtém-se:

$$\frac{\delta l}{l} = -\frac{1}{6} \cdot \frac{B_1}{c_{11} - c_{12}} - \frac{1}{2} \cdot \frac{B_2}{c_{44}} = \lambda_{110} \quad (3.36)$$

- Na direção  $[111]$ ,  $\alpha_i = \beta_i = 1/\sqrt{3}$ , deduz-se:

$$\frac{\delta l}{l} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{B_2}{c_{44}} = \lambda_{111} \quad (3.37)$$

Para o caso policristalino, de acordo com (31), tem-se a magnetostricção efetiva dada pela média das direções:

$$\lambda_S = \frac{2}{5}\lambda_{100} + \frac{3}{5}\lambda_{111}. \quad (3.38)$$

Logo, para saber a magnetostricção de um sistema cúbico, mesmo que na composição policristalina, basta deduzir os valores para a os planos [100] e [111], para sistema cristalinos mais complexo essa relação não se torna simples, porém para algumas simetrias torna-se uma aproximação razoável, como é o caso de sistema com simetria ortorrômbica. As Equações 3.35 e 3.37 levam  $B_1$  e  $B_2$  os quais são os módulos magnetoelásticos não acessíveis via experimento até o momento. Neste caso, pode-se tomar a densidade de energia com a magnetização orientada ao longo do eixo  $z$  como referência, avaliando a diferença da densidade de energia com as demais direções  $[hkl]$ , isto é,  $\Delta f_{hkl} = f_{001} - f_{hkl}$ , os módulos magnetoelástico podem ser dados agora em função da diferença da densidade de energia.

Por outro lado, as anisotropias magneto cristalina, magnetostrictiva e por tensão constituem o grupo principal que dão origem às propriedades de acoplamento magnetoelástico de materiais como níquel, ferro, cobalto e ferrita de níquel. De acordo com Jones (29), pode-se acrescentar um termo a hamiltoniana para descrever os eixos cristalinos:

$$\mathcal{H}_{ME} = \sum_{ij} G_{ij} \epsilon_{ij} S_i S_j \quad (3.39)$$

Onde os índices  $i, j$  estariam relacionados às coordenadas espaciais e  $G_{ij}$  seria um parâmetro a ser ajustado e  $\epsilon_{ij}$  é a deformação relativa<sup>9</sup>. Até o momento, muito modelos utilizando hamiltonianas efetivas ou de campo médio tem-se mostrado eficiente em descrever as propriedades magnéticas de materiais, porém raramente incluem efeitos magnetoelásticos em si.

### 3.4 Teorias da Deformação

Há diversas definições matemáticas para deformação, todas levam em comum as mudanças das coordenadas relativas do material. Dependendo da escala da deformação a mesma pode ser dividida em três teorias:

- Teoria das Deformações Finitas: relaciona-se a deformações e rotações arbitrariamente grandes, neste caso os materiais são considerados meios contínuos com bordas abertas, isto é, possuem diferenciabilidade nas bordas.

<sup>9</sup>  $\epsilon_{ij}$  pode ser definido de várias maneiras, sua definição será abordada com mais detalhes na Seção 3.4

- Teoria das Deformações Infinitesimais (TDI): neste caso deformações e rotações são consideradas arbitrariamente pequenas, está ligado ao comportamento elástico dos materiais, pois não descreve deformações plásticas.
- Teoria do Deslocamento e Baixa Deformações: neste caso o material possui deformações infinitesimais porém rotações arbitrariamente grandes.

No caso do efeito da magnetostricção, as deformações são elásticas portanto podem ser descrita pela TDI. Tomando a Figura 2 como referência, podemos chegar a definição de deformação normal:

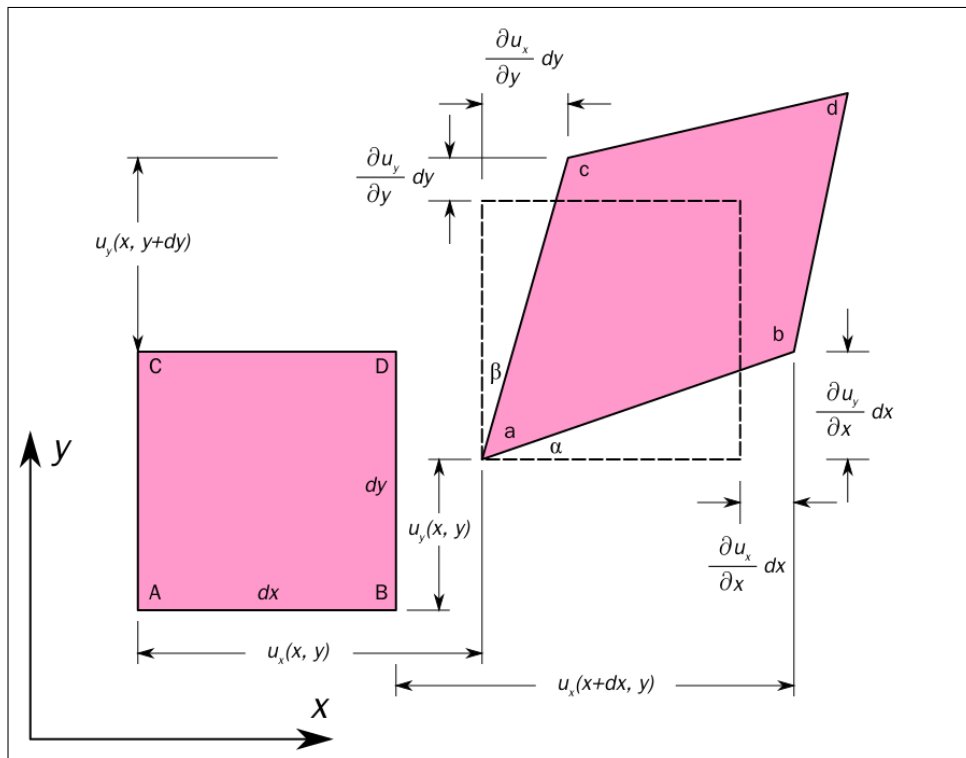


Figura 2 – Deformação genérica, isto é, combina-se a deformação por cisalhamento e por estresse nos lados ABCD gerando o paralelogramo abcd. Fonte: (2).

$$\overline{AB} = dx \quad (3.40a)$$

$$\overline{ab} = \sqrt{\left(dx + \frac{\partial u_x}{\partial x} dx\right)^2 + \left(\frac{\partial u_y}{\partial x} dx\right)^2} \quad (3.40b)$$

$$= dx \sqrt{1 + 2\frac{\partial u_x}{\partial x} + \left(\frac{\partial u_x}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u_y}{\partial x}\right)^2} \quad (3.40c)$$



Para pequenos deslocamentos, os quadrados das derivadas podem ser negligenciados e por série de Taylor<sup>10</sup> tem-se que:

$$\overline{ab} \approx dx + \frac{\partial u_x}{\partial x}. \quad (3.41)$$

Logo, define-se deformação normal na direção de um elemento retangular como:

$$\epsilon_{xx} = \frac{\overline{ab} - \overline{AB}}{\overline{AB}} = \frac{\partial u_x}{\partial x} \quad (3.42)$$

Para demais direções e deformações normais segue-se a mesma relação. Deformação por cisalhamento é definida a metade da mudança do ângulo entre as linhas  $\overline{AC}$  e  $\overline{AB}$ , por exemplo, da Figura 2, tem-se:

$$\epsilon_{xy} = \frac{\alpha + \beta}{2} \quad (3.43)$$

Pela geometria da Figura 2, tem-se que:

$$\tan \alpha = \frac{\frac{\partial u_y}{\partial x} dx}{dx + \frac{\partial u_x}{\partial x} dx} = \frac{\frac{\partial u_y}{\partial x}}{1 + \frac{\partial u_x}{\partial x}} \quad (3.44a)$$

$$\tan \beta = \frac{\frac{\partial u_x}{\partial y} dy}{dy + \frac{\partial u_y}{\partial y} dy} = \frac{\frac{\partial u_x}{\partial y}}{1 + \frac{\partial u_y}{\partial y}} \quad (3.44b)$$

No caso de deformações por cisalhamento, tomamos a deformação normal razoavelmente negligenciável, isto é,  $\frac{\partial u_y}{\partial y} \ll 1$  e  $\frac{\partial u_x}{\partial x} \ll 1$ , para para ângulos pequenos assume-se também que  $\tan \alpha \approx \alpha$  e  $\tan \beta \approx \beta$ , logo da Equação 3.43, chega-se:

$$\epsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) \quad (3.45)$$

Uma vez definida as componentes da deformação, define-se o tensor deformação como:

$$\boldsymbol{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (3.46)$$

Onde neste caso os índices 1, 2 e 3 são referentes às coordenadas  $x, y$  e  $z$  respectivamente. Para descrever o estado de deformação de um cristal usaremos a matriz de deformação lagrangiana dada por:

$$\boldsymbol{\eta} = \begin{pmatrix} \eta_{11} & \eta_{12} & \eta_{13} \\ \eta_{21} & \eta_{22} & \eta_{23} \\ \eta_{31} & \eta_{32} & \eta_{33} \end{pmatrix} \quad (3.47)$$

<sup>10</sup> Pode-se expandir a seguinte parcela da equação em série de Taylor até a segunda ordem, demais ordens podem ser desconsideradas para pequenas deformações:  $\sqrt{1 + 2\frac{\partial u_x}{\partial x}} \approx 1 + \frac{\partial u_x}{\partial x} + O(2)$ .

A relação entre  $\boldsymbol{\eta}$  e  $\boldsymbol{\epsilon}$  é dada por (32) :

$$\boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{\epsilon} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\epsilon}^2 \quad (3.48)$$

Essa relação ocorre, porque na formulação lagrangiana as coordenadas do material é fixa a um ponto do material e sua deformação é dada relativa a mudança das coordenada. Dessa forma, podemos dizer que a deformação real é dada por:

$$\mathbf{r}' = (\mathbf{1} + \boldsymbol{\epsilon}) \cdot \mathbf{r} \quad (3.49)$$

Até o presente momento, pelas teorias da deformação, assumiu-se que os materiais fossem meios contínuos com limites bem definidos, isso vai de encontro com a definição de cristal, o qual constitui-se de uma base de átomos e uma rede imaginária discreta. Porém, a Equação 3.49 garante que o vetor deslocamento de cada átomo no cristal, se o mesmo manter a simetria espacial do sistema, deve corresponder ao vetor de deformação real  $\mathbf{r}'$ . Como será abordado no Capítulo 4, a descrição de alguns métodos de resolução é embasada na descrição lagrangiana da deformação, pois estabelece um modelo constitutivo mais consolidado. Por conseguinte, a energia de um cristal pode ser expressa em termos do seu estado de deformação. Pela a descrição lagrangiana para deformações, tem-se:

$$E(\boldsymbol{\eta}) = E_0 + \sum_{ij} \sigma_{ij}^{(0)} \eta_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ij,kl} C_{ij,kl}^{(2)} \eta_{ij} \eta_{kl} + \frac{1}{6} \sum_{ij,kl,mn} C_{ij,kl,mn}^{(3)} \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} + \dots \quad (3.50)$$

Onde  $\sigma_{ij}^{(0)} = 0$  é a configuração referente ao estado de equilíbrio, os demais termos são as constantes elástica para diferente ordens. Define-se constante elástica linear os termos de segunda ordem:

$$C_{ij,kl}^{(2)} = \left. \frac{\partial^2 E[\boldsymbol{\eta}]}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right|_{\boldsymbol{\eta}=0} . \quad (3.51)$$

Como o tensor deformação é simétrico, pode-se adotar a notação de Voigt:

$$\boldsymbol{\eta}_{\text{Voigt}} \equiv \tilde{\boldsymbol{\eta}} = (\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4, \eta_5, \eta_6) \equiv (\eta_{xx}, \eta_{yy}, \eta_{zz}, 2\eta_{yz}, 2\eta_{xz}, 2\eta_{xy}) . \quad (3.52)$$

De modo que a série de Taylor pode ser escrita na sua forma matricial:

$$E[\tilde{\boldsymbol{\eta}}] = E_0 + \boldsymbol{\sigma}^{(0)} \cdot \tilde{\boldsymbol{\eta}} + \frac{1}{2} \tilde{\boldsymbol{\eta}} \cdot \mathbf{C}^{(2)} \cdot \tilde{\boldsymbol{\eta}} + \dots \quad (3.53)$$

De modo que as constantes elásticas lineares podem ser escrita em uma matriz  $6 \times 6$ :

$$\mathbf{C}^{(2)} \equiv \mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} . \quad (3.54)$$

Para os cristais cúbicos, o tensor elástico se reduz a uma matriz simétrica com alguns termos a menos:

$$\mathbf{C}_{\text{cubic}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}. \quad (3.55)$$

No caso hexagonal, apenas para grupos espaciais  $6$ ,  $\bar{6}$ ,  $6/m$ ,  $622$ ,  $6mm$ ,  $\bar{6}m2$  e  $6/mmm$ , o tensor elástico se reduz a seguinte matriz:

$$\mathbf{C}_{\text{hexagonal}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12})/2 \end{pmatrix}. \quad (3.56)$$

É importante notar que as constantes elásticas são relacionadas a potenciais interatômicos, espectro de fônon, estabilidade estrutural e transições de fase bem equações de estado. Além disso aparecem também em propriedades termodinâmicas como calor específico, expansão térmica, temperatura de Debye, ponto de fusão e parâmetro de Grüneisen. Logo, um método com alta acurácia e cálculo sistemático e eficiente se torna necessário via Teoria do Funcional da Densidade (TFD). Vários trabalhos tem sido encontrados na literatura com o uso de TFD para determinação de constantes elásticas. A seção seguinte mostrará os fundamentos por trás dessa teoria.

### 3.5 Teoria do Funcional da Densidade

Um dos problemas básicos dentro da física teórica e da química é a descrição precisa de estruturas e dinâmica de um sistema de vários elétrons. Um aspecto importante é a estrutura eletrônica ou estrutura de banda para cristais, a qual determina a estabilidade de um sistema além de designar demais propriedades importantes como por exemplo condutividade elétrica, grandezas magnéticas, forças interatômicas dentre outras. A estabilidade do material se manifesta através de energias de ligação. São ora de natureza eletrônica, como potencial de ionização e função trabalho, ora caracterizam as ligações entre átomos ou moléculas tal como a energia de coesão entre sólidos.

Para o estudos de tais propriedades distinguem-se duas abordagens básicas. A primeira abordagem é baseada na hamiltoniana total do sistema, considerando sistemas

isolados e é conhecida como *ab-initio* ou primeiros princípios. Seu cálculo resulta na solução da equação de Schrödinger de vários corpos ou em alguns casos na equação de Dirac para casos totalmente relativísticos. Torna-se inevitável o uso de aproximações para resolver problemas desse tipo, porém a natureza de tais aproximações são de aspecto puramente técnico como no caso da forma determinante da função de onda na aproximação Hartree-Fock ou a representação de ingredientes de partículas individuais em termos de uma base finita de um conjunto de funções de ondas planas. Neste caso, simplificações técnicas podem levar a resultados incompletos dependendo da propriedade que se procura investigar. O método *ab-initio* é caracterizado não pela falta de aproximações, mas pelo fato de que tais aproximações não introduzem parâmetros físicos ajustáveis, logo ao falhar introduz-se a necessidade de aproximações técnicas mais eficientes. A segunda abordagem é o uso de hamiltoniana-modelo, a qual se baseia em algum aspecto experimental relevante do sistema de modo que possa ser isolado e usado para construir uma hamiltoniana efetiva desconsiderando termos genéricos, é o que acontece no caso da hamiltoniana de Heisenberg para descrever o ordenamento magnético de sólido cristalino monoatômico. É frequentemente um método que extrai apenas o aspecto essencial de um sistema evitando tanto hamiltonianas complexas como ignorar características importantes do sistema. Não obstante, TFD baseia-se em uma hamiltoniana *ab-initio* e seus fundamentos são exatos devido ao Teorema Hohenberg-Kohn e ao método Kohn-Sham, de modo que o último é um método exato matematicamente, o que introduz uma aproximação técnica relevante para TFD.

### 3.5.1 Teoremas Hohenberg-Kohn

Hohenberg e Kohn (33) desenvolveram os fundamentos da teoria do funcional da densidade utilizando certos teoremas de existência os quais asseguram que um sistema de várias partículas pode ser caracterizado inteiramente pela densidade do estado fundamental e demais quantidades intimamente relacionadas. De modo que a densidade eletrônica, particularmente, é considerada a grandeza fundamental e não mais a função de onda.

A primeira teoria quântica a usar a densidade eletrônica como grandeza fundamental foi o modelo do átomo de Thomas-Fermi (34, 35). Este modelo foi introduzido logo após a descoberta da equação de Schrödinger e trazia algumas aproximações clássicas, porém era incapaz de descrever ligações atômicas, o que tornava muito limitado, entretanto foi o precursor dos fundamentos de TFD por Hohenberg e Kohn. Outro método que também deu motivações à TFD foi o método Hartree-Fock (36, 37), o qual se utiliza de equações puramente quânticas e prevê ligações químicas, porém apenas ao utilizar o funcional de troca exato não descreve os efeitos de correlações. Isso demonstrou uma certa inflexibilidade do método Hartree-Fock que posteriormente é alcançado com TFD. Porém para se entender esse avanço é necessário identificar com clareza os fundamentos dessa

teoria.

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que a densidade eletrônica do estado fundamental  $n(\mathbf{r})$  determina de maneira única o potencial externo  $v_{ext}(\mathbf{r})$  a que o sistema está sujeito. Consideremos a seguinte hamiltoniana padrão de um sistema estacionário de  $N$  partículas interagentes de spin meio (tipicamente elétrons),

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{W} \quad (3.57)$$

a qual consiste do operador energia cinética  $\hat{T}$ ,

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \frac{(-i\hbar\nabla_i)^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int d^3r \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}\sigma) \nabla^2 \hat{\psi}(\mathbf{r}\sigma) \quad (3.58)$$

a interação das partículas com o potencial externo é caracterizado pelo potencial independente do tempo,

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i) = \int d^3r v_{ext}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) \quad (3.59a)$$

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}\sigma) \hat{\psi}(\mathbf{r}\sigma) \quad (3.59b)$$

além da interação entre as partículas  $\hat{W}$ ,

$$\begin{aligned} \hat{W} &= \sum_{i,j=1;i<j}^N w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1;i\neq j}^N w(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'=\uparrow,\downarrow} \int d^3r \int d^3r' \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}\sigma) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'\sigma') w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{\psi}(\mathbf{r}'\sigma') \hat{\psi}(\mathbf{r}\sigma) \end{aligned} \quad (3.60)$$

para as Equações 3.58, 3.59, 3.60, a coordenada  $\mathbf{r}_i$  representa a posição da partícula  $i$ ,  $\sigma_i$  é o spin que denotado por  $\uparrow, \downarrow$  pode assumir o valor de  $\pm 1/2$ .  $\hat{\psi}^{(\dagger)}(\mathbf{r}\sigma)$  é o operador campo o qual descreve a criação ou aniquilação de uma partícula com spin  $\sigma$  na posição  $\mathbf{r}$ . Tal operador satisfaz as regras de anti comutação pois age sob uma função semelhante ao determinante de Slater (38), a priori. O formalismo básico de TFD é independente da forma de  $w$ , pois apenas assume-se que é uma função simétrica,  $w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = w(\mathbf{r}', \mathbf{r})$  e independente do spin. O estado de vários corpos  $|\Psi_k\rangle$  correspondente a hamiltoniana 3.57 é obtido pela solução estacionária da equação de Schrödinger:

$$\hat{H} |\Psi_k\rangle = E_k |\Psi_k\rangle. \quad (3.61)$$

Isto é verdade principalmente para o estado fundamental  $|\Psi_0\rangle$ , o qual tem a energia  $E_0$  correspondente e assume-se, por hora, não ser um estado degenerado<sup>11</sup>. Há duas premissas resultantes deste primeiro teorema.

<sup>11</sup> Os teoremas de Hohenberg-Kohn são verdadeiros para os casos de estados fundamentais degenerados e também para hamiltoniana inteiramente relativísticas (39).

- Para um dado potencia  $v_{ext}$  existe somente um estado fundamental  $|\Psi_0\rangle$ .
- Não há  $|\Psi_0\rangle$  o qual possa ser simultaneamente estado fundamental de dois potenciais externos  $v_{ext}$  e  $v'_{ext}$  que diferem por mais de uma constante.

As duas premissas devem ser satisfeita. A primeira premissa é trivial devido a restrição do estado fundamental não ser degenerado, restando apenas a segunda afirmação para ser analisada. Assim, suponha que exista um potencial  $v'_{ext}$  não trivial e assume-se que  $|\Psi_0\rangle$  é simultaneamente estados fundamental tanto de  $v'_{ext}$  e  $v_{ext}$ . Logo,  $|\Psi_0\rangle$  satisfaz duas equações de Schrödinger,

$$\hat{H} |\Psi_0\rangle = [\hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{W}] |\Psi_0\rangle = E_0 |\Psi_0\rangle \quad (3.62)$$

$$\hat{H}' |\Psi_0\rangle = [\hat{T} + \hat{V}'_{ext} + \hat{W}] |\Psi_0\rangle = E'_0 |\Psi_0\rangle \quad (3.63)$$

Subtraindo uma equação da outra,

$$[\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}] |\Psi_0\rangle = [E_0 - E'_0] |\Psi_0\rangle \quad (3.64)$$

Escrevendo na forma da primeira quantização<sup>12</sup>, temos

$$\sum_i^N [v_{ext}(\mathbf{r}_i) - v'_{ext}(\mathbf{r}_i)] = E_0 - E'_0 \quad (3.65)$$

para todos pontos  $\mathbf{r}_i$  para os quais a função de onda não é nula. Mantendo  $N - 1$  das coordenadas  $\mathbf{r}_i$  fixas e mantendo uma restante variar na Equação 3.65 chega-se a uma contradição, já que o lado direito da equação é uma constante e supõe-se inicialmente que os potenciais possuem diferenças por mais do que uma constante. Logo, assume-se uma correspondência de um pra um entre o potencial externo e o estado fundamental da Equação 3.57. Basta determinar, por conseguinte, se um mesmo estado fundamental pode ser mapeado para duas densidades distintas  $n_0$  e  $n'_0$ . A prova também se dá pela redução ao absurdo. Assume-se que  $n_0$  seja obtido por dois elementos distintos  $|\Psi_0\rangle$  e  $|\Psi'_0\rangle$  do conjuntos dos estados fundamentais. Do princípio variacional de Ritz, tem-se a seguinte desigualdade:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle \quad (3.66)$$

onde  $\hat{H}$  é uma hamiltoniana única cujo estado fundamental é  $|\Psi_0\rangle$  e a desigualdade restrita origina-se da não degenerescência do estado fundamental. O lado direito da Desigualdade 3.66 pode ser avaliado ao adicionar e subtrair o potencial externo  $\hat{V}'_{ext}$  que corresponde a  $|\Psi'_0\rangle$ ,

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi'_0 | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \Psi'_0 \rangle \quad (3.67)$$

<sup>12</sup> Devido ao caráter multiplicativo dos potenciais externos, podemos dividir as duas equações pelo estado fundamental  $(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N | \Psi_0) = \Psi_0(\mathbf{r}_1\sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N)$

usando a forma multiplicativa de  $\hat{V}'_{ext}$  e assumindo que ambos os estados levam a mesma densidade  $n_0$ , obtém-se,

$$E_0 < E'_0 + \int d^3r n_0(\mathbf{r})[v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})]. \quad (3.68)$$

No entanto, este argumento poderia ter sido construído a partir de  $\hat{V}_{ext}$ , isto é,

$$E'_0 < E_0 + \int d^3r n_0(\mathbf{r})[v'_{ext}(\mathbf{r}) - v_{ext}(\mathbf{r})]. \quad (3.69)$$

De modo que as duas equações levam a uma contradição:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (3.70)$$

Logo é possível concluir que de fato a correspondência entre o estado fundamental, a densidade eletrônica e o potencial externo é única.

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn diz que a energia do estado fundamental do sistema obedece ao princípio variacional, isto é, é possível escrever tanto o estado fundamental como a energia como funcionais da densidade do estado fundamental,  $|\Psi_0\rangle = |\Psi[n_0]\rangle$ . É claro que a forma de  $|\Psi[n_0]\rangle$  deve ser difícil de determinar por sua característica universal. Por outro lado, a existência deste funcional leva a afirmação de qualquer observável que dependa do estado fundamental também possa ser escrito na sua forma variacional. Além disso, uma vez que a energia do estado fundamental obedece o princípio variacional, logo existe um princípio mínimo:

$$E[n_0] < E[n'_0] \Leftrightarrow E_0 = \min_n E[n]. \quad (3.71)$$

Isso seria uma consequência também da relação única entre o estado fundamental e sua densidade. Como é possível observar, os teoremas de Hohenberg e Kohn são exatos matematicamente, porém por si só não fornecem uma prática de como calcular  $n(\mathbf{r})$ . Este método prático foi apresentado posteriormente por Kohn e Sham ao utilizarem funções de onda de um elétron.

### 3.5.2 Equações Kohn-Sham

Para se introduzir as equações Kohn-Sham (40) de forma sistemáticas, é necessário primeiro assumir um sistema fictício, cujos elétrons não interajam entre si, com um potencial multiplicativo externo  $v_s$ ,

$$\hat{H}_s = \hat{T}_s + \hat{V}_s; \quad \hat{V}_s = \int d^3r \hat{n}(\mathbf{r}) v_s(\mathbf{r}) \quad (3.72)$$

O estado fundamental correspondente  $|\Phi_0\rangle$  é considerado não degenerado e tem a forma do determinante de Slater,

$$\Phi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1\sigma_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_2\sigma_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N\sigma_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N\sigma_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \equiv |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N\rangle, \quad (3.73)$$

o qual é construído da solução energeticamente mais baixa  $\phi_i$  da equação de Schrödinger de um elétron:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}\sigma) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}\sigma) \quad (3.74)$$

onde assume-se que as energias  $\varepsilon_i$  são ordenadas e o energia de Fermi corresponderia ao nível ocupado de energia mais alta. O potencial  $v_s$  deve reproduzir características do potencial  $v_{ext}$  da Equação 3.57. E a densidade resultante dos orbitais  $\phi_i$  é dada por:

$$n_{0s}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r}\sigma)|^2. \quad (3.75)$$

até o presente momento é necessário salientar que até o nível de Fermi a densidade deve se referir ao estados ocupado de modo que para valores maiores que o nível de Fermi devem possuir densidade nula. Há uma discussão mais detalhada sobre o comportamento próximo ao nível de Fermi para sistemas magnéticos no referência (39). A energia do estado fundamental da Hamiltoniana 3.72 é dada por:

$$E_{0s} = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int d^3\phi_i^*(\mathbf{r}\sigma) \frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m} \phi_i(\mathbf{r}\sigma) + \int d^3r v_s(\mathbf{r}) n_{0s}(\mathbf{r}). \quad (3.76)$$

Os teoremas de Hohenberg e Kohn asseguram a existência do funcional da densidade para o estado fundamental e também a energia e seus operadores constituintes como  $\hat{T}_s$  e  $\hat{V}_s$ . A real tarefa no entanto é especificar  $v_s$  e seus orbitais  $\phi_i$  de modo que reproduzam a densidade do sistema interagente  $n_0$  resultante da Hamiltoniana 3.57. Kohn e Sham perceberam que se assumirmos a densidades próximas o suficiente, pode-se deduzir o seguinte resultado

$$v_s(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H[n_0](\mathbf{r}) + v_{xc}[n_0](\mathbf{r}), \quad (3.77)$$

onde  $v_H$  é o termo Hartree (potencial Coulomb clássico),

$$v_H[n](\mathbf{r}) = \int d^3r' w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') \quad (3.78)$$

e  $v_{xc}$  é definido como,

$$v_{xc}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (3.79)$$

É aparente que o potencial  $v_s$  seja um funcional da densidade por si só de modo que a Equação 3.74 é não linear: as soluções  $\phi_i$  determinam a densidade a qual determina a



densidade pela Equação 3.77. A inserção da Equação 3.77 dentro da Equação 3.74 resultam nas Equações Kohn-Sham:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_H[n_0](\mathbf{r}) + v_{xc}[n_0](\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}\sigma) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}\sigma). \quad (3.80)$$

Tais equações são base das aplicações de TFD. Elas são equações do tipo Schrödinger de uma partícula, ou seja, transforma-se o problema de  $N$  partículas em  $N$  problemas aproximados de uma partícula. Os potenciais do lado esquerdo da equação ( $v_H$  e  $v_{xc}$ ) dependem da densidade. Portanto, não possui solução direta e deve ser resolvida de forma auto consistente:

1. Inicia-se com uma função tentativa para construir a densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$ ;
2. a partir dessa densidade eletrônica, os potenciais  $v_H$  e  $v_{xc}$  são construídos;
3. resolve-se a Equação 3.80 de modo a se obter a função de onda  $\phi_i$ ;
4. a partir da função de onda, calcula-se um novo valor para a densidade eletrônica com a Equação 3.75.
5. retorna-se ao passo 2, repetindo o processo até que a convergência seja atingida, isto é,  $n^{(N)} - n^{(N-1)} \approx 0$ . Obviamente, o critério de convergência estará dentro da capacidade numérica computacional.

Métodos que se usam repetição até que haja convergência entre as variáveis é chamado também de campo auto consistente (*Self-Consistent Field* ou SCF) e são usados em muitos outros métodos de cálculo de estrutura eletrônica. No entanto, ainda não se sabe como calcular o funcional de troca e correlação  $E_{xc}$ , pois o mesmo não possui uma expressão exata conhecida. Neste termo ocorre aproximações que exprimem a qualidade dos cálculos de modo que é de interesse da pesquisa investigar novas aproximações sempre mais precisas, várias das quais podem ser encontradas na literatura: LDA (41), GGA (42), meta-GGA (43) e B3LYP (44). Neste trabalho iremos usar aproximações do tipo GGA (*Generalized Gradient Approximations*), nas quais o funcional de troca e correlação depende não somente da densidade eletrônica local, mas também do gradiente da densidade eletrônica:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})). \quad (3.81)$$

A forma da função  $f$  pode ser escolhida, dando origem a diferentes aproximações GGA, a que utilizaremos é a aproximação PBE (de Perdew, Burke e Ernzerhof) (42), que tem se mostrado com resultados consistentes para os materiais como níquel, cobalto, ferro e oxigênio. Uma vez estabelecido qual o tipo de funcional de troca e correlação será usado as bases para aplicabilidade da TFD ficam certas, restando apenas técnicas que levam graças física que dependam do resultado da TFD. Um dos resultados importantes é o cálculo de forças interatômicas para se deduzir estabilidade de um sistema, particularmente sólidos cristalinos.

### 3.5.3 Teorema Hellmann-Feynmann

O teorema hoje conhecido como Teorema Hellmann-Feynman (45) foi provado por diversos autores na literatura para vários sistemas inclusive sólidos. Relaciona derivada da energia total com respeito a um parâmetro a derivada do hamiltoniano com respeito ao mesmo parâmetro. De acordo com o teorema, a distribuição espacial dos elétrons é determinada ao resolvermos a equação de Schrödinger, a partir disso as forças podem ser deduzidas usando eletrostática clássica. A prova do teorema é simples e requer que as funções de ondas sejam auto funções do hamiltoniano (como já afirmado anteriormente), no entanto é possível demonstrar que o teorema continua válido para funções que não auto estados do hamiltoniano mas são estacionária (derivada parcial nula) sob todas a variáveis relevantes tais como rotações. A demonstração de tal teorema exige que as funções sejam normalizáveis e não possuam *overlap*, isto é, sejam orbitais de átomos adjacentes não podem ter região em comum. Seja  $\xi$  o parâmetro contínuo do qual deseja-se tomar a derivada da energia total,

$$\hat{H}_\xi |\varphi_\xi\rangle = E_\xi |\varphi_\xi\rangle \quad (3.82)$$

$$\langle \varphi_\xi | \varphi_\xi \rangle = 1 \Rightarrow \frac{d}{d\xi} \langle \varphi_\xi | \varphi_\xi \rangle = 0 \quad (3.83)$$

A prova mais simples segue basicamente a regra do produto da derivada com relação ao valor esperado da energia total pelo parâmetro contínuo

$$\begin{aligned} \frac{dE_\xi}{d\xi} &= \frac{d}{d\xi} \langle \varphi_\xi | \hat{H}_\xi | \varphi_\xi \rangle \\ &= \left\langle \frac{d\varphi_\xi}{d\xi} \left| \hat{H}_\xi \right| \varphi_\xi \right\rangle + \left\langle \varphi_\xi \left| \hat{H}_\xi \right| \frac{d\varphi_\xi}{d\xi} \right\rangle + \left\langle \varphi_\xi \left| \frac{\hat{H}_\xi}{d\xi} \right| \varphi_\xi \right\rangle \\ &= E_\xi \left\langle \frac{\varphi_\xi}{d\xi} \left| \varphi_\xi \right\rangle + E_\xi \left\langle \varphi_\xi \left| \frac{\varphi_\xi}{d\xi} \right\rangle + \left\langle \varphi_\xi \left| \frac{\hat{H}_\xi}{d\xi} \right| \varphi_\xi \right\rangle \\ &= E_\xi \frac{d}{d\xi} \langle \varphi_\xi | \varphi_\xi \rangle + \left\langle \varphi_\xi \left| \frac{\hat{H}_\xi}{d\xi} \right| \varphi_\xi \right\rangle \\ &= \left\langle \varphi_\xi \left| \frac{\hat{H}_\xi}{d\xi} \right| \varphi_\xi \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.84)$$

Este teorema é consequência do princípio variacional de Ritz (46) que pode ser encontrado para a equação de Schrödinger. Por isso que o resultado deste teorema funcional para funções ondas que embora não sejam auto estados da hamiltonianas ainda sim são derivadas de resultados do princípio variacional. A aplicação mais comum deste teorema é para deduzir forças interatômicas onde o parâmetro contínuo seria as coordenadas dos átomos.

13

No entanto, tal teorema exige que saibamos a função de onda em todo espaço definido. No passo 4 do ciclo auto consistente as auto funções precisariam ser conhecidas

<sup>13</sup> A combinação deste teorema com o método BFGS no Capítulo 4 deduzem qual seria a estrutura de, em termos de equilíbrio mecânico, para um dado elemento.

em todos os estados ocupados do sistema, no caso de um sólido, basta usarmos ondas planas e a soma sobre todos os estados ocupados pode ser substituída por uma integração sobre pontos  $\mathbf{k}$  na primeira zona de Brillouin, já que se permite uma densidade alta de pontos, em contra partida parece inviável pois cada ponto  $\mathbf{k}$  resultaria em matriz diferente que precisaria ser diagonalizada.

### 3.5.4 Integração da Zona de Brillouin e o Método Monkhorst-Pack

O procedimento de Monkhorst-Pack (47) consiste em combater o problema de integração na primeira zona de Brillouin, trocando a integração por uma soma em um número relativamente menor de pontos  $\mathbf{k}$ . O número de pontos pode ser variado dependendo da necessidade, sendo normalmente escolhido de acordo com a convergência necessária. As autofunções resultantes dos ciclos auto consistente são combinadas em soma ponderada para se obter a densidade eletrônica, sendo que o peso de cada ponto  $\mathbf{k}$  é proporcional a quantidade de pontos equivalentes a ele determinados pelas operações de simetria do cristal.

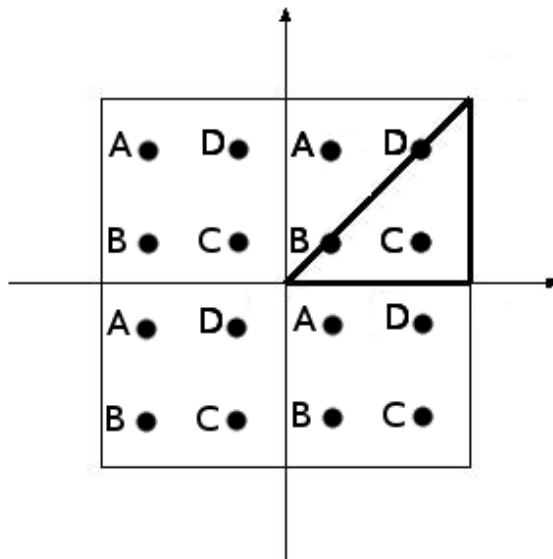


Figura 3 – Zona de Brillouin em 2 dimensões, quadrada, com uma rede de  $4 \times 4$  pontos. As operações de simetria são rotações de 90 graus e espelhamento.

De acordo com (47) podemos simplificar o processo de gerar os pontos  $\mathbf{k}$  nos seguintes passos:

1. Os pontos gerados na zona de Brillouin são escolhidos igualmente espaçados, logo em cristal de simetria cúbica pode-se usar uma rede  $5 \times 5 \times 5$ , por exemplo, totalizando em 125 pontos igualmente espaçados.

2. As operações de simetrias identificam o conjunto de pontos equivalentes na zona de Brillouin. Na Figura 3, temos o exemplo de uma zona de Brillouin em 2 dimensões quadrada, com os pontos equivalentes possuindo a mesma letra e sendo que pela diagonal identifica-se também a equivalência dos pontos A e C.
3. Escolhe-se, então, os pontos não equivalentes, isto é, um ponto de cada conjunto equivalente pela simetria. Na Figura 3 seriam três pontos.
4. Os pesos são definidos pelo número de pontos do conjunto de pontos equivalentes dividido pelo total de pontos na rede. Na Figura 3 os pontos B e D possuem peso  $1/4$  ao passo que A tem peso  $1/2$  devido sua equivalência com C.

Este método é eficaz para isolantes e semicondutores (47), pois estes materiais possuem bandas completamente ocupadas ou completamente vazias e as funções são contínuas em  $\mathbf{k}$ , ao passo que em metais por terem bandas semi preenchidas faz com a que integral tenha uma descontinuidade na superfície de Fermi, que separa os estados ocupados dos estados vazios. Devido a descontinuidade, a convergência pode ser lenta e muitas vezes impossível, porém pode ser resolvida com o *alargamento* (ou do inglês *broadening*) das ocupações, isto é, em lugar de contar ocupações como 1 ou 0 (estado ocupado e desocupado, respectivamente) utiliza-se ocupações fracionárias próximo ao nível de Fermi, seguindo uma curvatura ora gaussiana, ora distribuição de Fermi-Dirac ora função de Methfessel-Paxton (48). A escolha há de depender do sistema escolhido, sistema com orbitais d semi preenchido tem sido modelado com razoável precisão utilizando o alargamento Methfessel-Paxton e baixo custo computacional.

### 3.5.5 Pseudopotenciais

Não evidenciamos até o momento qual a base de funções de ondas que resolveriam as equações Kohn-Sham 3.80. No código utilizado essa base é um conjunto de ondas planas ortogonais, o que não se mostra muito adequado, a princípio, para descrever funções de ondas atômicas, as quais oscilam rapidamente. Como se sabe da mecânica quântica fundamental, as funções radiais possuem nós (isto é, cruzamentos em relação ao eixo  $r$ ) dependendo dos número quântico  $n$  e  $l$ . A Figura 4 ilustra as funções radiais 1s, 2p, 3d, 2s, 3s e 3d, onde as três primeiras não possuem nós e as restantes possuem, o que indica oscilação próximo ao núcleo. Essas funções com oscilações rápidas, ao serem expandidas em ondas planas, exigem ondas com pequeno comprimento de ondas para que sejam representadas corretamente. Isso acarretaria em termos a energia de corte do sistema muito alta. Essa inclusão é válida para funções de onda de elétrons próximos ao núcleo, ou seja, em camada mais internas, cujas oscilações são muito mais rápidas por estarem concentrado ao núcleo.

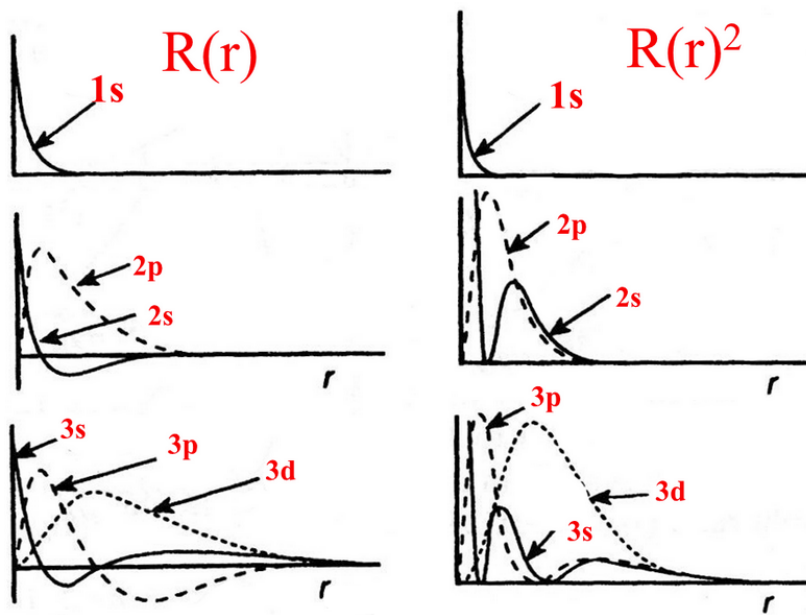


Figura 4 – Funções radiais 1s, 2s, 2p, 3s, 3p e 3d como indicado na figura à esquerda e respectivamente o quadrado das funções radiais orbitais. Fonte:(3).

O uso de pseudopotenciais resolve o problema de aumento dessa quantidade de ondas planas. O potencial coulombiano da forma  $1/r$  é substituído por um pseudopotencial criado previamente com certas características. A geração desse novo potencial é feita a partir do cálculo convencional da estrutura eletrônica do átomo, do qual se obtém as funções de ondas e níveis de energia para o elemento químico em questão. O pseudopotencial será construído a partir destes resultados de forma que tenha as seguintes características:

- Os estados mais próximos ao núcleo são suprimidos. Na maioria dos casos, os elétrons de camadas mais externas participariam de ligações químicas. Os orbitais mais internos são praticamente inalterados independentemente de onde o átomo esteja. Por estarem menos localizados próximo ao núcleo, apenas os elétrons de valência são levados em conta de modo que o pseudopotencial reduz o esforço computacional. Há uma exceção à regra que são os elétrons d de metais de transição, os quais participam de ligações químicas apesar de estarem em camadas mais internas e por esse motivo são geralmente considerados como elétrons de valência nos cálculos.
- Os estados de valência, do pseudopotencial, devem resultar nos mesmos autovalores de energia para o cálculo original.
- As funções de onda obtidas com pseudopotencial devem ser idênticas às do cálculo original para um valor maior que o raio de corte ( $r_c$ ), ou seja,  $\varphi_{PS}(r) = \varphi(r)$  com  $r > r_c$ .

- Para  $r < r_c$  as funções de onda devem ser *suaves*, em outras palavras, não podem conter nós e podem ser descritas por ondas planas. Esta propriedade permite que se reduza o valor da energia de corte, o que reduz o custo computacional do cálculo.
- Em alguns casos, a norma da função de onda obtida deve ser a mesma entre 0 e  $r_c$  que a da função de onda original. Essa propriedade denomina os pseudopotenciais de *norma conservada*.

O valor do raio de corte é escolhido ao se gerar o pseudopotencial. A escolha tem de ser adequada de forma que garanta a *transferibilidade* do pseudopotencial, que é a natureza de manter as mesmas propriedades em ambientes distintos do qual foi gerado o pseudopotencial.

É fundamental notar que os pseudopotenciais não são usuais, pois consistem de um potencial do tipo  $v_l(\mathbf{r})$  para cada valor do momento angular, de modo que existe um potencial para cada orbital. Esta característica resulta em dificuldades de implementação dos cálculos, pois a matriz a ser diagonalizada se torna mais complexa. A referência (49) discute a implementação de forma detalhada de pseudopotenciais para ondas planas. Existem também vários métodos disponíveis na literatura para geração de pseudopotenciais como Troullier-Martins (50) e Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (51), sendo utilizado neste trabalho apenas o primeiro método.

A criação de potenciais sem conservação de norma foi proposta por Vanderbilt (52) de modo que os pseudopotenciais pudessem assumir características mais suaves permitindo reduzir o corte de energia na geração das ondas planas. São chamados de pseudopotenciais *ultrasoft*. A ausência da conservação pode trazer alguns problemas como funções de ondas não normalizadas, equações de autovalores podem ter termos de *overlap* não-diagonal e carga pode ser corrigida (49).

A fonte dos pseudopotenciais deste trabalho é dada pelo *website* do Quantum ESPRESSO. Para todos os átomos utilizou-se pseudopotenciais gerados pelo método Troullier-Martins com base PAW (*Plane Augmented Waves*) com a característica *ultrasoft* gerados por A. dal Corso de acordo com a documentação do código.



## 4 Método

Neste trabalho, investigou-se o efeito da magnetostricção através de duas abordagens, a primeira experimental e a segunda teórica. Tem-se como objetivo desse método mostrar a comparação entre as duas abordagens e estabelecer uma relação mais íntima entre a teoria e o experimento.

### 4.1 Método Experimental

Existem vários tipos de dispositivos que usam capacitância para medir magnetostricção ou expansão térmica de materiais. Em geral, demonstram alta sensibilidade e dependem majoritariamente da estabilidade mecânica do ambiente. Equipamentos de alta sensibilidade para medidas de expansão térmica podem ser utilizados de forma adaptável às medidas de magnetostricção, porém possuem um custo monetário altíssimo, em vista disso foi construída uma célula capacitância baseada no modelo de (53) no início deste projeto. Inicialmente foram estudados os efeitos de campo magnético com o uso da simulações por elementos finitos e verificou-se que o projeto da célula poderia ter a sensibilidade próxima ao valores que se investigaria a magnetostricção. Com o uso da colaboração da escola técnica SENAI, o dispositivo foi fabricado com liga de Cobre e Berílio (3% em concentração em massa) através da eletroerosão a fio. Testes e caracterizações foram executados na célula até que fosse possível iniciar as medidas experimentais. Na competências técnicas, nosso dispositivo funciona como um circuito de três terminais como mostrado na Figura 5.

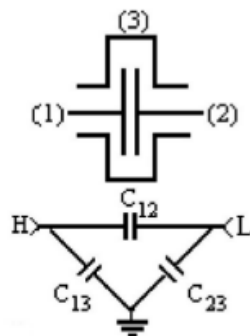


Figura 5 – No desenho esquemático superior, (1) e (2) representam os terminais das placas enquanto (3) seria o terra. No circuito inferior, temos H como sendo o terminal da placa superior e L o terminal da placa inferior.  $C_{12}$  é a capacitância entre as placas paralelas na célula e  $C_{13}$  e  $C_{23}$  seria a capacitância das placas com o terra. Fonte (4).



Neste caso, chama-se  $C_{12}$  de apenas  $C$  pois é a capacitância que se altera de acordo com a expansão ou compressão da amostra. A Figura 6 ilustra de forma esquemáticas as peças do dispositivo utilizado nos experimento. Neste caso, é possível perceber que a capacitância  $C$  é medida pela variação da placa superior lado direito à Fig. 6 que está a uma distância inicialmente  $d$  da placa inferior, juntas formam a capacitância  $C_{12}$  mostrada na Figura 5. Os demais componentes da célula dariam o valor da capacitância  $C_{13}$  e  $C_{23}$ , tal valor será representados em nossas deduções como  $C_0$ , pois a priori assumimos que seriam constantes em condições ideais. A capacitância da célula vazia seria dada por:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d} + C_0 \quad (4.1)$$

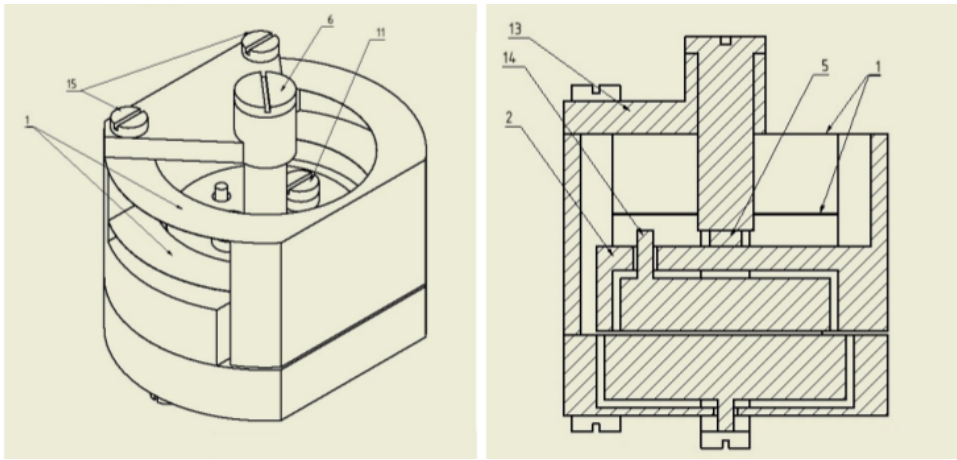


Figura 6 – Desenho técnico da célula capacitiva. No lado esquerdo, 1 - molas planares de suspensão, 15, 6, 11 - parafusos de latão. No lado direito, (corte lateral) 2 - armação da célula, 5 - amostra, 13 - suspensor, 14 - pino para contato da placa superior, demais itens referem-se a parte inferior e a placa capacitiva inferior.

onde  $\epsilon$  é a permissividade dielétrica do meio,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo e  $S$  é a área efetiva. Após a aplicação do campo magnético na amostra, a mesma sofre deformação  $\Delta L$  devido ao campo, logo teríamos a mesma mudança da distância entre as placas.

$$C_1 = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d + \Delta L} + C_0 \quad (4.2)$$

Neste caso, podemos isolar o termo  $\Delta L$  e assumirmos algumas aproximações:

$$\begin{aligned} \Delta L &= \epsilon\epsilon_0 S \left[ \frac{1}{(C_1 - C_0)} - \frac{1}{(C - C_0)} \right] \\ &= \epsilon\epsilon_0 S \left[ \frac{C - C_1}{C_1(C - C_0) - C_0 C + C_0^2} \right] \\ &= \epsilon\epsilon_0 S \left[ \frac{\Delta C}{C^2 - C_0 C - \Delta C C + \Delta C C_0 - C_0 C + C_0^2} \right] \\ &= \epsilon\epsilon_0 S \left[ \frac{\Delta C}{(C - C_0)^2 - (C - C_0)\Delta C} \right] \end{aligned} \quad (4.3)$$

como  $C_1 = C + \Delta C$  e  $(C - C_0)\Delta C \ll (C - C_0)^2$  pode-se dizer que o deslocamento é dado por:

$$\Delta L = \frac{\epsilon\epsilon_0 S \Delta C}{(C - C_0)^2} \quad (4.4)$$

Logo, basta sabermos a capacitância de repouso da célula e termos as medidas da capacitância em função do campo que fica determinado o quanto o material teria se deformado naquela direção. Muito embora essa relação entre a capacitância e o deslocamento seja bastante precisa, algumas outras variações, muitas vezes sistemáticas, ocorrem no sistema, como o efeito de *drifting* que seria uma oscilação das capacitâncias  $C_{13}$  e  $C_{23}$  devido tanto a estabilidade mecânica quanto elétrica do material. Este efeito se torna evidente em nossos resultados e muitas vezes impede de que se tenha uma conclusão precisa dos dados. Por se tratar de uma oscilação de ruídos torna-se desafiador algum ajuste tanto técnico, quanto de dados para se eliminar tal erro.

## 4.2 Método Teórico

Utilizou-se o software Quantum ESPRESSO versão 6.1<sup>1</sup> de código aberto e possui diversas opções de cálculo utilizando ciclos auto consistentes. Baseia-se na teoria do funcional da densidade, ondas planas e pseudopotenciais. Seu código principal é escrito em FORTRAN e pode fornecer energia total do ciclo auto consistente, força total entre cada átomo, pressão sob a célula unitária, orbitais Kohn-Sham, além de ser versátil em aceitar diversos pseudopotenciais, bem como os correspondentes funcionais: aproximação local da densidade (LDA), aproximação generalizada por gradiente, funcional híbrido e também funcionais que incluam o termo de Hubbard<sup>2</sup>.

### 4.2.1 Método BFGS

Dentre os diversos códigos, que incluem o pacote do Quantum ESPRESSO, existe o algoritmo Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) que pertence a classe de métodos quase newtonianos que procuram pontos estacionários de uma função<sup>3</sup>. Nota-se que métodos newtoniano, em cálculos numéricos, é uma classe de algoritmos que procuram zeros de uma função através da seguinte equação iterativa:

$$x_{n+1} = x_n - [J_g(x_n)]^{-1}g(x_n) \quad (4.5)$$

<sup>1</sup> ESPRESSO é um acrônimo à seguintes palavras em inglês *opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization*.

<sup>2</sup> Este termos, geralmente escrito como +U insere um termo adicional ao funcional. É usado para tratar interações coulombiana fortes entre elétrons localizados de mesmo sítio. A interação Coulomb é forte entre elétrons localizados nas bandas d e f e pode também ser usado para corrigir alguns casos de elétrons na banda do tipo p.

<sup>3</sup> Esta função precisa ser geralmente duas vezes diferenciável.

onde a função  $g$  é a função que investiga-se o zero e  $[J_g(x_n)]^{-1}$  é o inverso da matriz jacobiana de tal função de modo que avalia-se o valor de  $g$  para cada valor de  $x_n$ . Matematicamente, qualquer método que reponha o jacobiano exato por uma aproximação é considerado um método quase newtoniano. Como no caso de método da secante, onde o jacobiano é avaliado em apenas um ponto próximo à raiz de  $g$ .

O método BFGS, porém, é o que se denomina na literatura como método de otimização, cujo interesse é procurar pontos máximos e mínimos (ou estacionário). É relevante notar que no caso onde se procura máximos e mínimos de uma função escalar  $g$ , da Equação 4.5, seria o gradiente de uma função  $f$  que seja duas vezes diferenciável. Além disso, a matriz jacobiana se torna a matriz hessiana de  $f$ . A principal diferença é que matrizes hessianas são simétricas quando procura-se os zeros de um função. Logo, as seguinte equação integra parte do método BFGS:

$$B_k \mathbf{p}_k = -\nabla f(\mathbf{x}_k), \quad (4.6)$$

onde  $B_k$  é a matriz hessiana ou uma aproximação,  $\mathbf{p}$  é o vetor diretor sob o caminho do qual pretende-se procurar o próximo ponto  $\mathbf{x}_{k+1}$ , minimizando  $f(\mathbf{x}_k + \alpha \mathbf{p}_k)$  onde  $\alpha > 0$  é um escalar. A condição quase newtoniana também imposta a  $B_k$  é dada por:

$$B_{k+1}(\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k) = \nabla f(\mathbf{x}_{k+1}) - \nabla f(\mathbf{x}_k). \quad (4.7)$$

Se tomarmos que  $\mathbf{y}_k = \nabla f(\mathbf{x}_{k+1}) - \nabla f(\mathbf{x}_k)$  e  $\mathbf{s}_k = \mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k$  então  $B_{k+1}$  se torna a equação do método da secante,  $B_{k+1} \mathbf{s}_k = \mathbf{y}_k$ . No contexto da teoria do funcional da densidade, utiliza-se o teorema de Hellmann-Feynmann, de modo que a função  $f$  seja idêntica a força inter atômicas e para cada nova posição a força é calculada novamente através de um ciclo auto consistente. Se estivermos a procura de uma célula unitária que descreve essas novas posições, isto é, as posições relativa também mudariam, assume-se como vínculo às forças o valor da pressão cuja convergência também tende a um valor próximo de zero. O parâmetro  $\alpha$  é o inverso da condição de curvatura, que é dada por  $\mathbf{s}_k^\top \mathbf{y}_k > 0$ , a qual avalia se a região é localmente convexa dependendo quão distante do valor nulo tal relação está. Por exemplo, se for muito maior que zero, então o próximo passo será menor dado pelo parâmetro  $\alpha$ , pois isto indicaria uma região convexa. Existem mais detalhes sobre tal este método que podem ser encontrados em (54).

Utilizou-se o método BFGS para se encontrar qual o parâmetro de rede que poderia ser previsto de acordo com a teoria funcional da densidade em cada um dos materiais. É importante notar que mais detalhes sobre os materiais precisam ser fornecidos para se ter um arquivo de entrada legível dentro dos códigos do Quantum ESPRESSO.

## 4.2.2 Parâmetros do Sistema

Algumas variáveis devem ser explicitamente controladas pois controlam a qualidade do cálculo executado. No Apêndice B, é possível encontrar todas as variáveis utilizadas para

cada simulação ao passo que aqui se procura abordar apenas as variáveis mais relevantes relacionadas a parâmetros físicos.

- O limite da convergência da energia total (`etot_conv_thr`) utilizada foi de 0,0014 eV (ou de 0,0001 Ry), ou seja, se a diferença de energia total entre dois ciclos consecutivos for menor que tal valor então tal condição é satisfeita
- O limite de convergência para as forças iônicas (`forc_conv_thr`) foi de 0,00019 eV/Å. Tais valores foram escolhidos de acordo com a referência (55).
- A energia de corte para as ondas planas (`ecutwfc` define o número de ondas planas usada na expansão da função de onda e sempre foi usado o dobro do valor mínimo indicado pelos arquivos dos pseudopotenciais. Valores muito próximo do mínimo podem induzir um cálculo errado.
- Energia de corte de ondas planas para a densidade de carga (`ecutrho`) determina o número de ondas planas usadas na expansão da densidade de carga e do potencial. Deve ser maior que `ecutwfc`. Na documentação existente para o Quantum ESPRESSO recomenda-se 4 vezes `ecutwfc` para pseudopotenciais de norma conservada e 8 vezes `ecutwfc` ou mais para pseudopotenciais *ultrasoft*, neste caso escolheu-se 12 vezes maior.
- Rede de pontos k (`K_POINTS`) deve escolhida razoavelmente densa para os materiais estudados devido a seus elétrons localizados, o método de integração da zona de Brillouin segue o método Monkhorst-Pack.
- Alargamento das ocupações (`smearing` e `degauss`) escolhe o alargamento das ocupações próximos ao nível de Fermi pela aplicação de funções como Methfessel-Paxton (48), que tem mostrado precisão nos resultados para metais de transição, distribuição de Fermi-Dirac ou gaussianas. Escolheu-se a primeira função devido ao seu resultado com precisão demonstrado na literatura (31) com alargamento `degauss` 0,0027 eV.
- Limite de convergência eletrônica (`conv_thr`) é a convergência entre o valor estimado da energia Harris-Foulkes (56) e da energia calculada em cada ciclo auto consistente. Utilizou-se o valor de  $1,36 \times 10^{-7}$  eV.

Outras variáveis possuem condições de controle sobre o sistema. Para que haja convergência e o programa chegue a um resultado final correto é necessário que as variáveis `etot_conv_thr`, `forc_conv_thr` e `conv_thr` sejam todas satisfeita. Porém valores baixos demais dessas variáveis podem levar a resultados errados e valores muito baixos podem tomar um custo computacional extremamente dispendioso. Os valores ideais dependem do sistema e do pseudopotencial utilizados e em geral precisam ser determinados através de

testes. No Capítulo 5 apresentaremos os testes de convergência para justificar os parâmetros utilizados.

Cálculos que utilizam o algoritmo BFGS necessitam de novos parâmetros técnicos que estão relacionados fora do ciclo auto consistente. Eles dariam os parâmetros iniciais para cada ciclo consistente e controlariam estes parâmetros para cada novo conjunto de ciclos. Os parâmetros mais relevantes são:

- A dinâmica do íon ou dinâmica da célula (`ion_dynamics`) podem seguir o método BFGS para o caso onde se procura a pressão e a força total que se deseja.
- O parâmetro livre para célula (`cell_dofree`) demonstra quais os vínculos que podemos assumir. Neste caso, assumiu-se que todas as componentes da célula pudessem sofrer distorção mantendo a simetria.
- A pressão alvo (`press`) designa qual a pressão se deseja atingir ao fim dos ciclos BFGS.
- O limite de convergência para pressão total (`press_conv_thr`) foi estabelecido como 0.5 KBar.

Demais parâmetros foram mantidos no valor padrão estabelecido pelo Manual do Quantum ESPRESSO. No entanto, é necessário um procedimento que seja consistente e coerente com ao que se procura investigar dentro dos cálculos.

### 4.2.3 Procedimento

Primeiramente estabeleceu-se os materiais que fossem guias, isto é, que tivessem a literatura abundante tanto para cálculo *ab-initio* como para medidas experimentais. Para isso foram escolhidos níquel puro (CFC), ferro puro (CCC), cobalto puro (Hexagonal) e diamante (CFC). Os dois primeiros podem ser utilizados como comparação direta à literatura para investigar de nossos cálculos estariam dentro do esperado e portanto poderia se investigar de forma similar as mesmas grandezas para a ferrita de níquel (CFC). O cobalto puro possui outras fases cristalinas que também são estáveis, e usaríamos para investigar o potencial em se determinar as constantes elásticas do material nessa fase. O diamante possui constantes elásticas bem definidas pela literatura e possui dois átomos por célula unitária o que forneceria uma generalização para o método já que os demais materiais possuem apenas um átomo por célula unitária.

Os parâmetros de rede inicialmente utilizados para os cálculos foram retirados da literatura bem como a massa molar dos materiais e suas posições dentro das suas respectivas células unitárias. Depois disso, fez-se uma investigação entre da convergência da energia para cada malha de pontos  $k$  desde  $3 \times 3 \times 3$  até  $20 \times 20 \times 20$  onde mantivemos as variáveis

`etot_conv_thr`, `forc_conv_thr` constantes para todos os testes e o parâmetro `ecutwfc` foi mantido o dobro do recomendado pelo arquivo do pseudopotencial. Estabelecemos como critério de convergência a diferença de energia de 0.5 meV ou 0.000037 Ry entre a malha mais densa ( $20 \times 20 \times 20$ ) e as demais.

Pode-se também investigar a convergência para o parâmetro `ecutwfc` do valor mínimo até um valor máximo. Após o teste de convergência das malhas de pontos  $k$ , os parâmetros relacionado ao algoritmo BFGS foram analisados para investigar o parâmetro de rede. Por fim, calculou-se as constantes elásticas utilizando o pacote de programas `ElaStic_1.1` que investiga o tensor elástico inserindo as deformações à célula unitária e procurando a segunda derivada para cada distorção (55). Foram escolhidos no máximo 11 pontos para cada distorção, já que um número muito denso de distorções tomaria um custo computacional excessivo. `ElaStic_1.1` identifica a simetria inserida no arquivo de entrada e a partir dela determina as distorções necessária para cristal. Uma vez estabelecido o tensor elástico do material, mudou-se o tipo do pseudopotencial de semi relativístico para inteiramente relativístico, onde agora pode-se controlar o ângulo da magnetização total e utilizando as Equações 3.30 obtém-se a relação entre a energia magnetoelástica e as constantes elásticas determinadas até o momento. A partir da energia magnetoelástica deduziu-se o valor da magnetostricção. Outras grandezas também foram analisada como densidade de estados dos materiais e também deslocamento de carga a fim de que também possa se ter uma visualização mais clara da estrutura magnética dos materiais investigados.

No nosso caso, as simulações foram feitas através do super computador Euler, localizado na Instituto de Ciências Matemáticas e Computação na Universidade de São Paulo, que possui alojamento de até duas lâminas com 40 processadores para usuários externos. Cada ciclo de auto consistente com as configurações aferidas nesta seção leva cerca de 12 hs para convergir, podendo em alguns casos, principalmente distorções de cisalhamento, levar 24 hs, com uso de 80 processadores em paralelos e utilizando cerca de 32 Gb de memória RAM. Foram utilizando 11 pontos para cada distorção e foram feitas mais 8 distorções, com isso no uso aproximado no total de custo computacional foi de 40 dias.



## 5 Análise

Para certificar a coerência de nosso método foram analisados previamente quatro materiais como referência. Para fins de comparação, escolheu-se os materiais levando em consideração sua simetria cristalina e suas propriedades magnéticas de modo que fosse possível estabelecer uma base de dados concreta para a investigação da magnetostricção da ferrita. Materiais puros como níquel, ferro, cobalto e diamante já foram amplamente explorados na literatura, ora por cálculos de TFD ora por medidas experimentais. Para isso foram realizados vários testes de convergência e de cálculos de constantes elásticas em comparação a literatura. Todos os cálculos foram realizados acompanhando o procedimento explicado no Capítulo 4, no entanto em alguns casos os parâmetros foram alterados para se obter a convergência mais rápida, de modo que fosse evitado a perda da acurácia do cálculo auto consistente. Em todos os cálculos, exceto para o diamante, todos os spins foram impostos como polarizado, essa imposição entra como condição inicial para a convergência do ciclo auto consistente.

### 5.1 Convergência e Densidade de Estados

A primeira tarefa para cálculos em TFD é determinar o número mínimo de pontos  $k$  na Zona de Brillouin e o mínimo das energias de corte para convergência total e da densidade de carga do sistema. Como explicado anteriormente, há duas energias ajustáveis no Quantum ESPRESSO: `ecutwfc` e `ecutrho`. Ajustamos os valores dessa última sempre 12 vezes maior que a primeira por se tratar do uso de pseudopotenciais *ultrasoft*. Os testes de convergência foram realizados utilizando parâmetros de redes experimentais, descritos nas Tabelas 1, 2, 3, 4 e 5. Após determinar as quantidades de pontos na primeira zona de Brillouin, realizou-se os testes para a energia de corte da função de onda. As Figuras 7, 8, 9, 10 e 17 ilustram todos testes de convergências aplicados antes de realizarmos os cálculos das propriedades elásticas de cada estrutura. Poderia-se realizar também um estudo da estrutura eletrônica de cada material, porém materiais como Níquel, Ferro, Cobalto e Diamante já foram amplamente explorados na literatura.



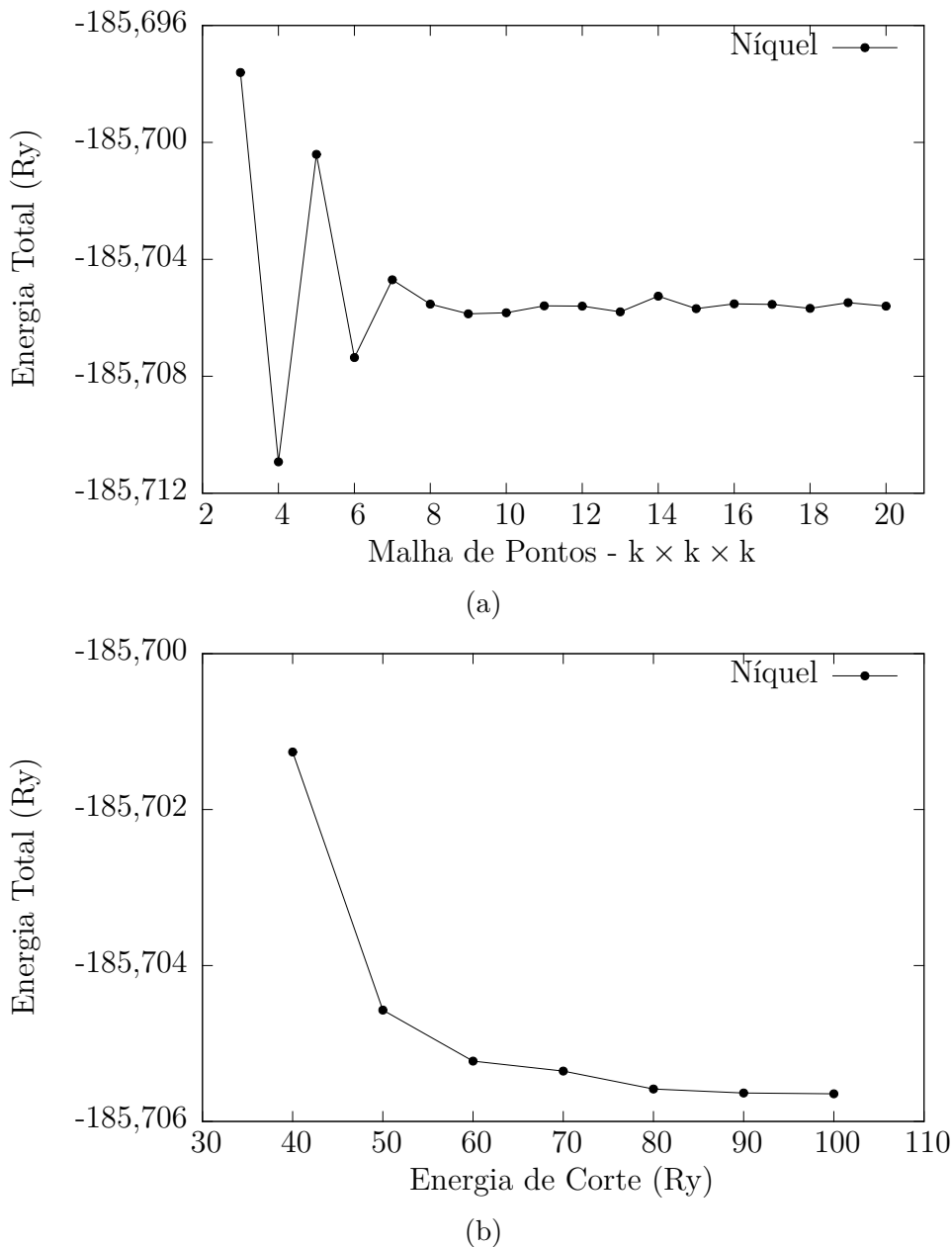


Figura 7 – (a) Variação da energia total do cristal de níquel em relação ao número de pontos  $k$  escolhidos. Energia de corte fixa em 82 Ry, duas vezes o valor sugerido pela documentação do pseudopotencial utilizado. (b) Variação da energia total do cristal de níquel em relação a energia de corte para ondas planas, a malha de pontos  $k$  escolhida foi de  $12 \times 12 \times 12$ .

A seguir iremos fazer uma breve análise das densidade de estados dos materiais de referências. A densidade de estado para o níquel na Figura 11 indica algo esperado que é a não simetria da densidade de estado devido a sua magnetização espontânea, como pode ser visto pelo nível da Fermi (linha pontilhada). Ainda na Figura 11, é possível ver algumas ondulações após o nível de Fermi, isso se deve a uma projeção dos estados ocupados de acordo com a documentação do Quantum ESPRESSO. A característica metálica do níquel

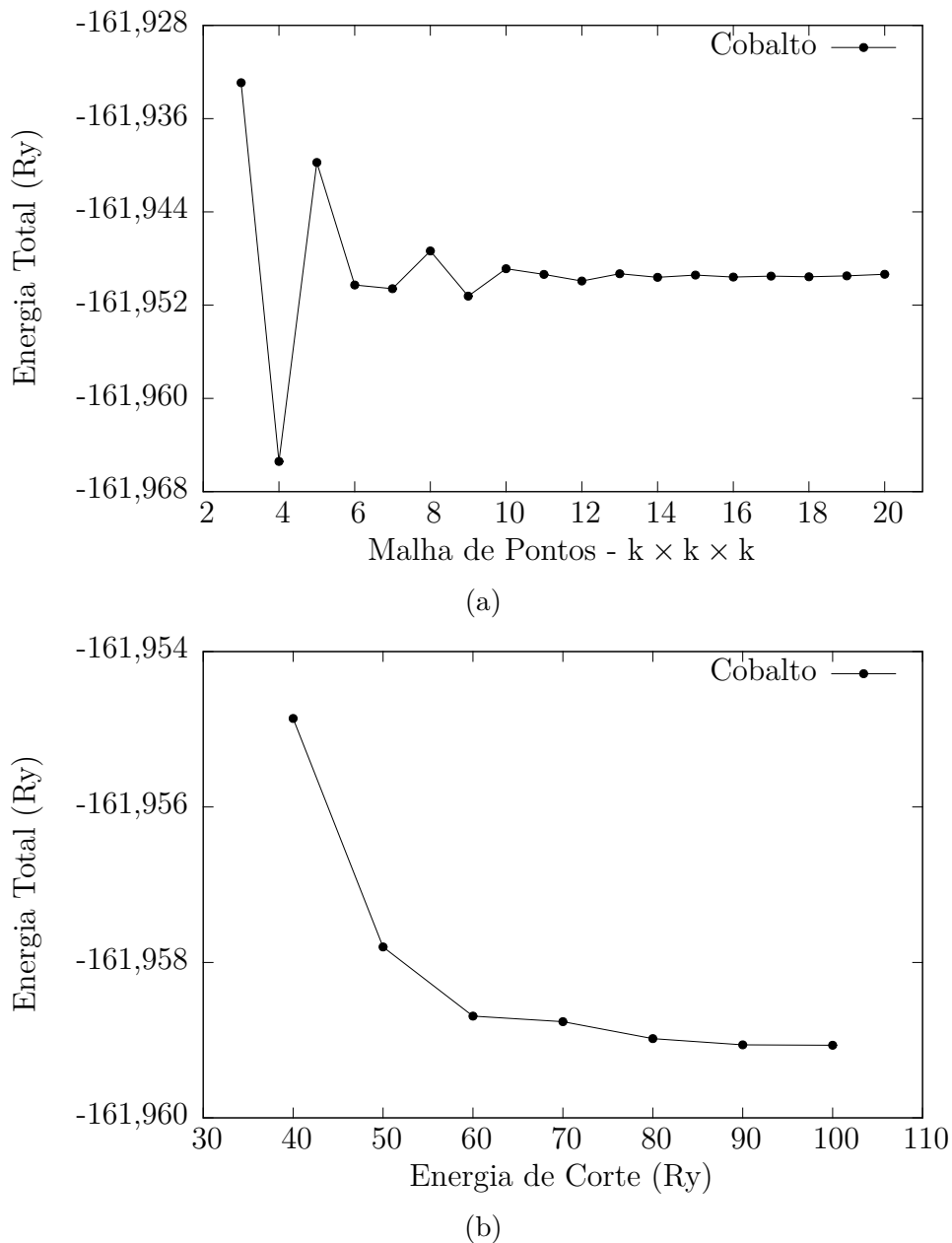


Figura 8 – (a) Variação da energia total do cristal de níquel em relação ao número de pontos  $k$  escolhidos. Energia de corte fixa em 90 Ry, duas vezes o valor sugerido pela documentação do pseudopotencial utilizado. (b) Variação da energia total do cristal de níquel em relação a energia de corte para ondas planas, a malha de pontos  $k$  escolhida foi de  $11 \times 11 \times 11$ .

é representado pela ausência do *gap* próximo ao nível de Fermi. As Figuras 11, 12, 13 e 14 foram feitas com alargamento das ocupações com cerca de 0,01 Ry e com passos entre as energias de 0,001 eV; esses valores foram escolhidos por gerar um gráfico das densidade de estado de fácil análise, já que se usar o mesmo alargamento das ocupações citado no Capítulo 4, teríamos linhas menos suaves. O comportamento da nossa densidade de estado para o níquel se assemelha ao da Referência (57), qual utilizou o mesmo funcional

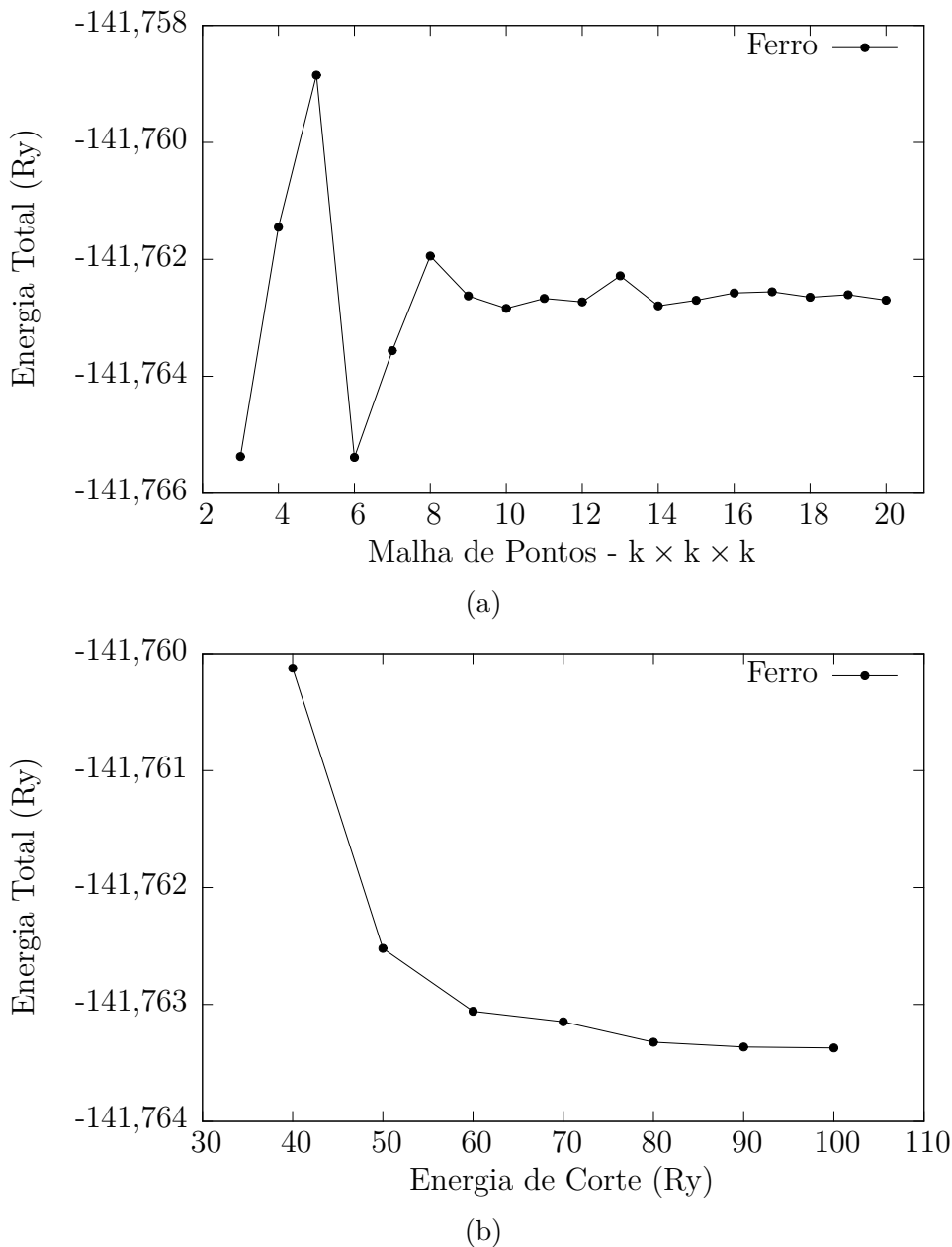


Figura 9 – (a) Variação da energia total do cristal de níquel em relação ao número de pontos  $k$  escolhidos. Energia de corte fixa em 84 Ry, duas vezes o valor sugerido pela documentação do pseudopotencial utilizado. (b) Variação da energia total do cristal de níquel em relação a energia de corte para ondas planas, a malha de pontos  $k$  escolhida foi de  $12 \times 12 \times 12$ .

(GGA) com pseudopotencial utilizando 10 elétrons de valência ao níquel, isso torna nossos resultados consistentes à estrutura eletrônica que se encontra na literatura.

Nas Figura 12 e 13, temos a densidade de estado do Ferro puro (CCC) e do Cobalto (hexagonal), onde novamente podemos notar sua característica metálica pela ausência de *gap* de energia próximo ao nível de Fermi, além disso a ausência de simetria entre os estados ocupados *up* e *down* mostram que ambos teriam fase ferromagnética, utilizando o critério

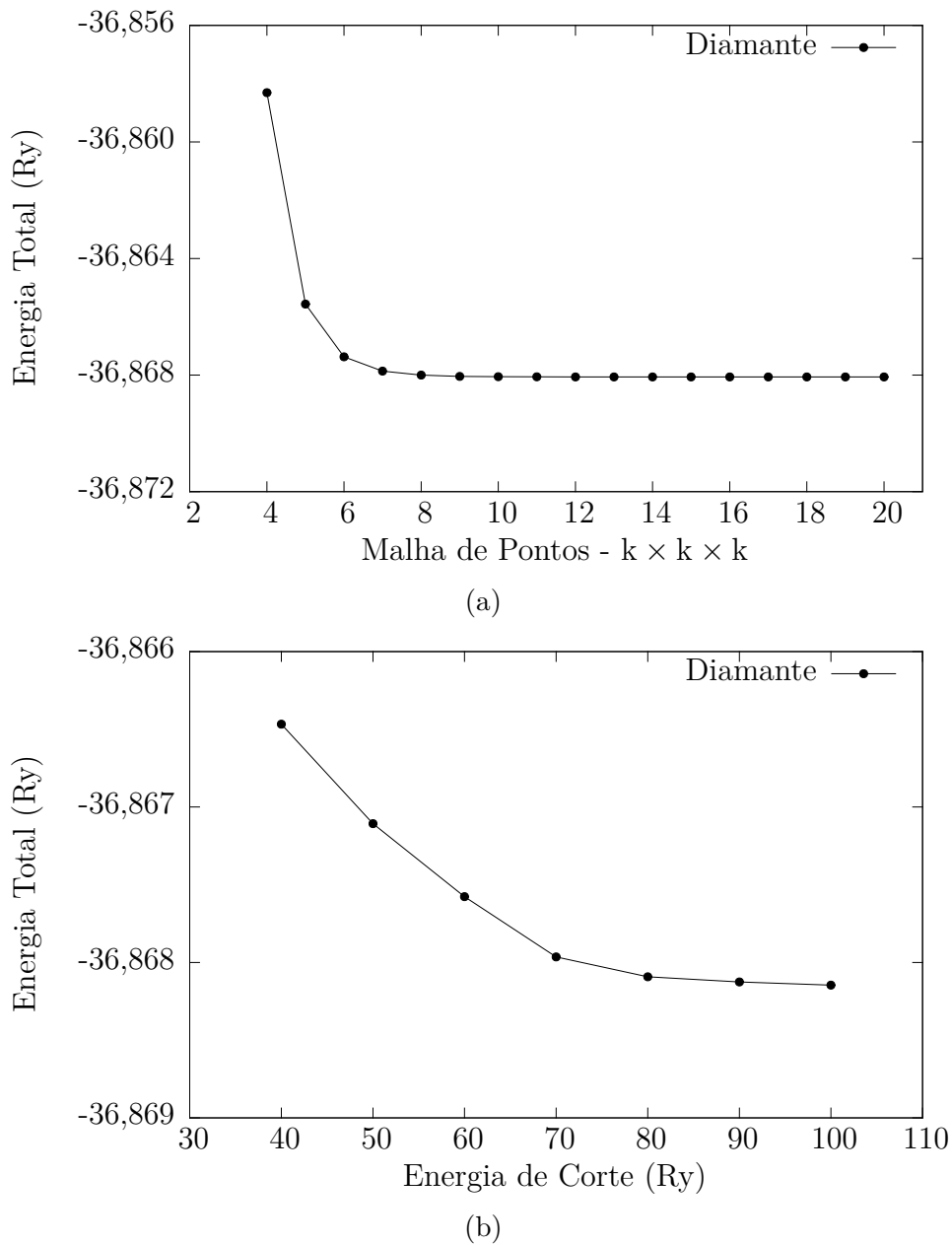


Figura 10 – (a) Variação da energia total do cristal de níquel em relação ao número de pontos  $k$  escolhidos. Energia de corte fixa em 82 Ry, duas vezes o valor sugerido pela documentação do pseudopotencial utilizado. (b) Variação da energia total do cristal de níquel em relação a energia de corte para ondas planas, a malha de pontos  $k$  escolhida foi de  $13 \times 13 \times 13$ .

de *Stoner*. Na Referência (58), encontra-se uma densidade de estado praticamente idêntica a da Figura 12 para o Ferro, utilizando a mesma aproximação para pseudopotenciais nos funcionais do tipo GGA. Na Referências (59) é possível encontrar a densidade de estado para o Cobalto (hexagonal) utilizando o método *exact muffin-tin orbitals* que difere do método utilizado aqui, por outro lado, a densidade de estado por este método mostra uma assimetria semelhante a que está apresentada pela Figura 13.

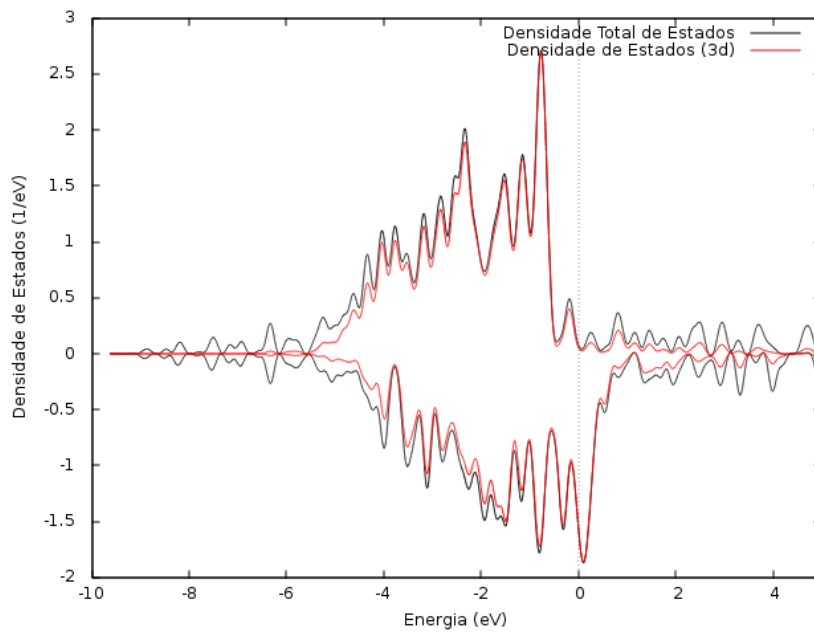


Figura 11 – Densidade de estado total (preto) e densidade dos estados localizados 3d projetados (vermelho) do Ni. O nível de Fermi é indicado pela reta pontilhada. A parte superior indica a densidade de estado majoritariamente com spin pra cima (*up*), ao passo que a parte inferior indica a parte majoritária com spin pra baixo (*down*).

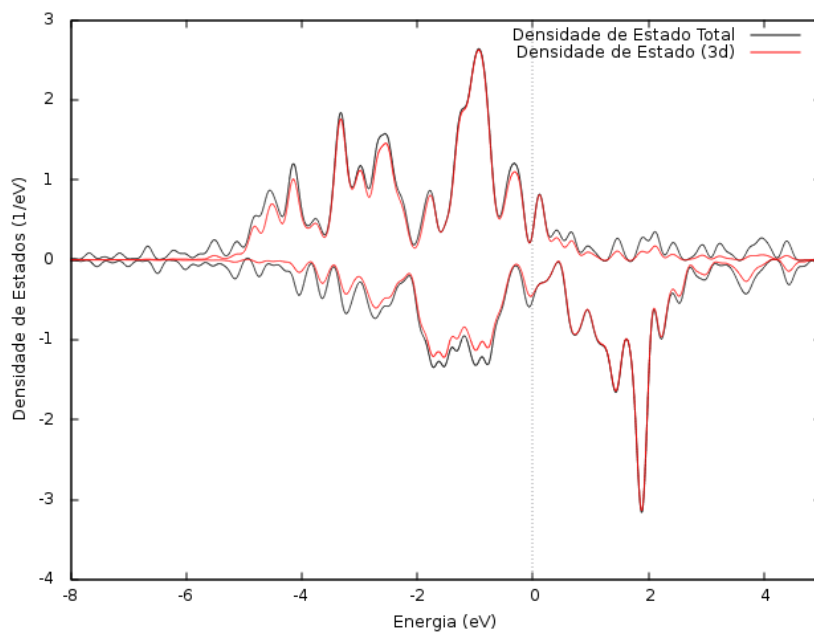


Figura 12 – Densidade de estado total (preto) e densidade dos estados localizados 3d projetados (vermelho) do Fe. O nível de Fermi é indicado pela reta pontilhada. A parte superior denota com spin pra cima e parte inferior com spin para baixo.

Na Figura 14, temos a densidade de estado do diamante, é evidente que o comportamento das curvas diferem das demais, por possuir simetria, entre as ocupações de spin

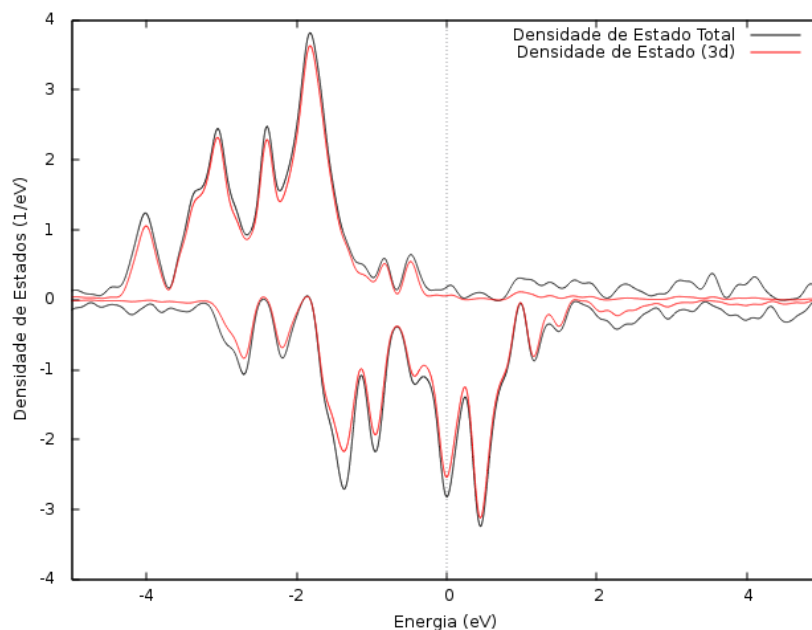


Figura 13 – Densidade de estado total (preto) e densidade dos estados localizados 3d projetados (vermelho) do Co. O nível de Fermi é indicado pela reta pontilhada. A parte superior denota com spin pra cima e parte inferior com spin para baixo.

*up* e *down*. O *gap* de energia é visível e estimou-se um *gap* de 4,6 eV o que é abaixo do que se tem experimentalmente encontrado, isto é, 5,47 eV (60). Este valor menor é esperado, pois funcionais GGA tendem a subestimar o valor de *gap*. Na Referência (61) utiliza-se a função *smearing* do tipo gaussiana e um funcional do tipo LDA, onde é possível se observar um *gap* de energia aparente e maior que a estimada pelo nosso funcional (GGA).

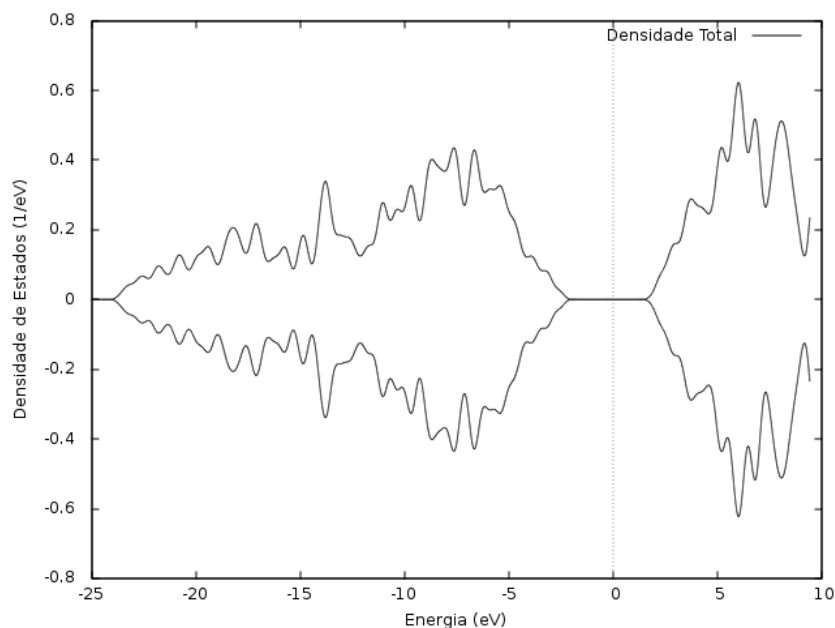


Figura 14 – Densidade de estado total para o diamante. O nível de Fermi é indicado pela reta pontilhada. A parte superior denota com spin pra cima e parte inferior com spin para baixo.

Para iniciarmos a análise da ferrita de níquel torna-se necessário estudar sua estrutura cristalina previamente. Este aspecto não foi extremamente necessário aos demais materiais de referência por serem já conhecidos amplamente na literatura. A estrutura espinélio consiste de uma estrutura CFC de numa rede de ânions de oxigênios com cátions ocupando posições intersticiais resultando em sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), particularmente as ferritas constituem um grupo de estrutura composto de Ferro, Níquel ou Cobalto, sendo geralmente aleatoriamente distribuídos, porém com estequiometria fixa, por exemplo, em  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Seu grupo de simetria é  $Fd\bar{3}m$  (Figura 15) e ao possuir duas posições não equivalentes para os cátions define-se o grau de inversão pela distribuição de íons divalentes ( $\text{Ni}^{+2}$ ) nos sítios A e trivalentes ( $\text{Fe}^{+3}$ ) nos sítios B (octaedro).

Isso torna-se claro ao reescrevermos a fórmula química da ferrita levando em consideração as posições dos sítios:  $(\text{Ni}_{(1-x)}\text{Fe}_x)_{\text{tet}}(\text{Ni}_x\text{Fe}_{(2-x)})_{\text{oct}}\text{O}_4$ . Para  $x = 1$ , tem-se todos os átomos de níquel na posição octaédrica e 50% dos átomos de ferro ocupando a posição octaédrica e 50% nos sítios tetraédricos, este caso é chamado estrutura espinélio *invertida*. Em situações mais práticas o parâmetro de inversão  $x$  pode variar de 0 (normal) a 1 (completa inversão). A ferrita de níquel (NFO) é considerada espinélio invertida na maioria dos casos experimentais, mesmo com as distribuições aleatórias dos cátions divalentes e trivalentes, porém de acordo com a Referência (62), relata-se que a distribuição dos cátions de níquel seria dada por um posicionamento de curto ordenamento em monocristais e filmes finos. Uma das limitações de cálculos por TFD no Quantum ESPRESSO é que a estrutura cristalina tem de ser ordenada, de modo que mesmo que se escolha a simetria  $Fd\bar{3}m$  para descrever a estrutura espinélio invertida, as posições dos cátions de níquel no sítios B deveria ser estudada para diferentes configurações afim de se obter o efeito de distribuição aleatória, o que é inviável devido ao elevado custo computacional. Entretanto, cálculos por TFD da estrutura eletrônica utilizando a simetria  $I/mma$  (Figura 16) para a ferrita de níquel mostraram-se coerentes aos experimentos, além de demonstrar que a inversão nessa estrutura leva a um relativo ordenamento dos átomos de Ni na posição octaédrica (31).

Notou-se que para simetria  $Fd\bar{3}m$  não houve convergência dos cálculos para qualquer malha de pontos escolhidas. Escolheu-se a estrutura  $I/mma$  com total inversão ( $x = 1$ ) como material de estudo e fez-se os testes de convergência para a ferrita de níquel dessa simetria. Por possuir um número de átomos por célula unitária razoavelmente maior que nossos testes anteriores, optou-se por apenas utilizar as convergência dos pontos  $k$ , com energia de corte fixa em duas vezes a mais que o mínimo para o átomo de níquel. Tendo obtido a convergência na malha  $9 \times 9 \times 9$  foi dispensável o testes para malhas mais densas.

Apresentamos na Figura 18 o gráfico da densidade de estados para a configuração de simetria  $I/mma$  da ferrita de níquel. Como é possível observar a ferrita de níquel possui

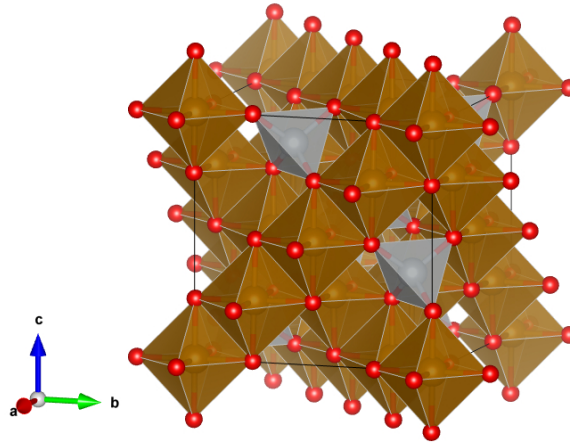


Figura 15 – Estrutura spinel normal com simetria  $Fd\bar{3}m$  (227). Os átomos de oxigênio (vermelho) ordenam-se formando um rede CFC e os átomos intersticiais como ferro (marrom) e níquel (cinza) ocupam as posições octaédricas e tetraédricas respectivamente. Figura criada através do software VESTA (5).

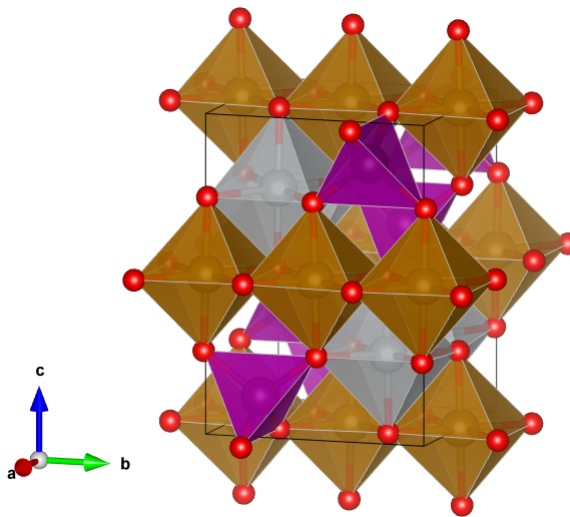


Figura 16 – Estrutura da ferrita de níquel sob a simetria  $I/mma$  (74). Átomos de oxigênio (vermelho) formam uma rede ortorrômbica de face centrada. Os átomos em roxo representam átomos de ferro na posição tetraédrica. Os átomos de níquel (cinza) e ferro (marrom) distribuem nas posições octaédrica de forma ordenada. Figura gerada por VESTA (5).

uma projeção de densidade estados de *spin-down* que leva a um *gap* de aproximadamente 0,1 eV entre os átomos de níquel ( $O_h$ ) no estado  $t_{2g}$  ocupados e ferro ( $O_h$ ) no estado  $t_{2g}$  desocupados. Comparando com as densidade de estados com *spin-up*, a ferrita de níquel teria uma característica semimetálica. Porém, este valor de *gap* subestima o valor encontrado experimentalmente na literatura 0,99 eV (63). Essa discrepância é esperada já que cálculos de TFD utilizando funcionais como LDA ou GGA subestimam o valor de *gap* em semicondutores ou semimetais. Isso pode ser resolvido com a inserção de um funcional a mais (+U) conhecido como termo de Hubbard (64). Na Figura 19, mostramos a isosuperfícies da densidade carga de *spin-up* para ferrita, a qual estima-se ter cerca de 80%



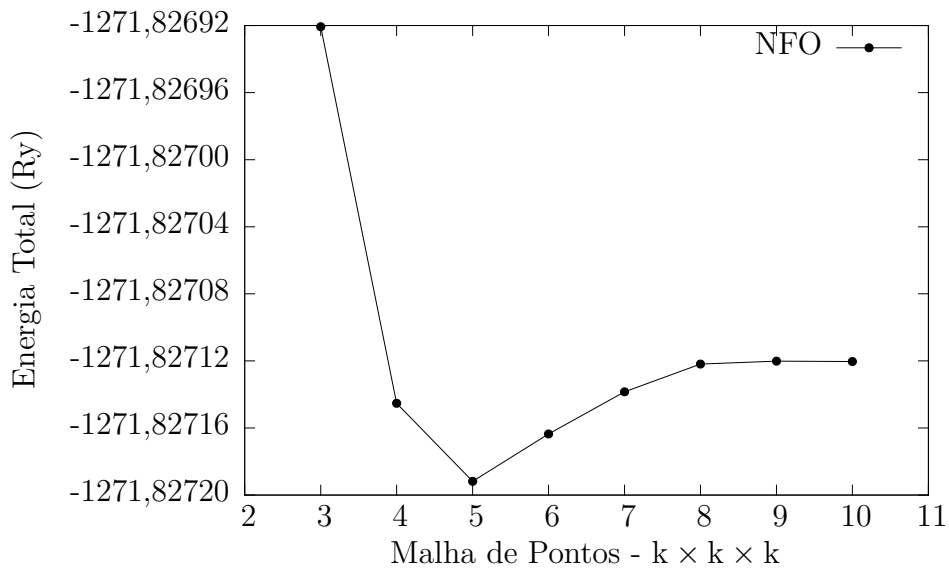


Figura 17 – Variação da energia total da ferrita de níquel em relação ao número de pontos  $k$  escolhidos. Energia de corte fixa em 84 Ry, duas vezes o valor sugerido pela documentação do pseudopotencial do níquel.

da densidade eletrônica de acordo com os cálculos no Quantum ESPRESSO. Os átomos de níquel, ferro e oxigênio possuem configurações de eletrônicas  $[\text{Ar}] 4s^2 4p^0 3d^8$ ,  $[\text{Ar}] 4s^2 4p^0 3d^6$  e  $[\text{He}] 2s^2 2p^4$  respectivamente, sendo que em todos os casos os elétrons mais internos não estão presentes nos cálculos devido ao uso do pseudopotencial. Por conta do caráter iônico das ligações Ni-O e Fe-O os elétrons de valência dos átomos de Fe e Ni localizam-se próximo dos oxigênios de modo a formar um aspecto mais difuso da superfície eletrônica.

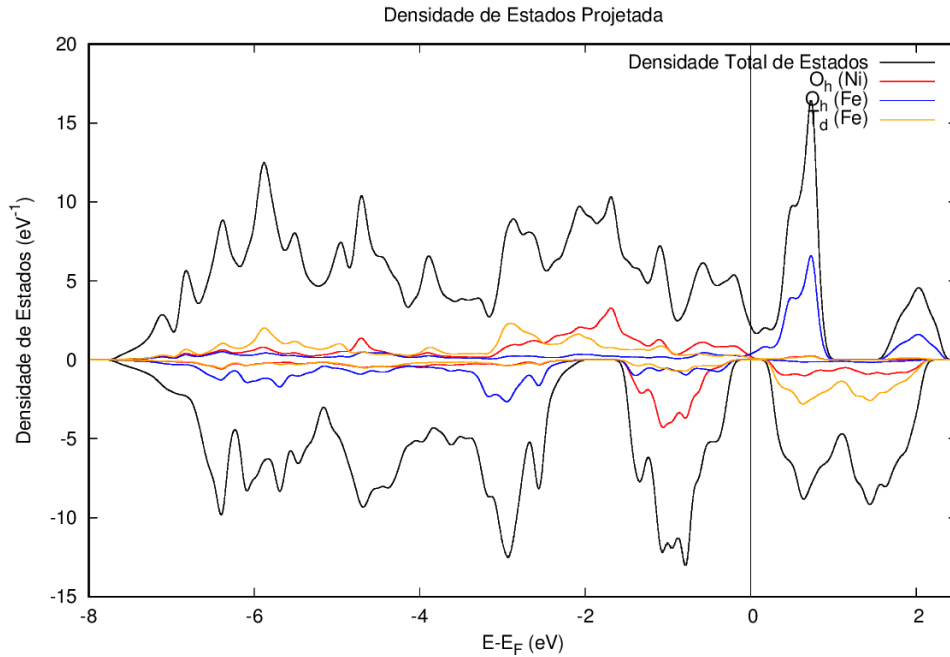


Figura 18 – Densidade de estados de ferrita de níquel (simetria  $I/mma$ ). As densidades de estados projetados abaixo de zero representam os estados com spins pra baixo e acima de zero estariam as densidades de estados projetados com spins para cima. O nível de Fermi é colocado como zero no gráfico.

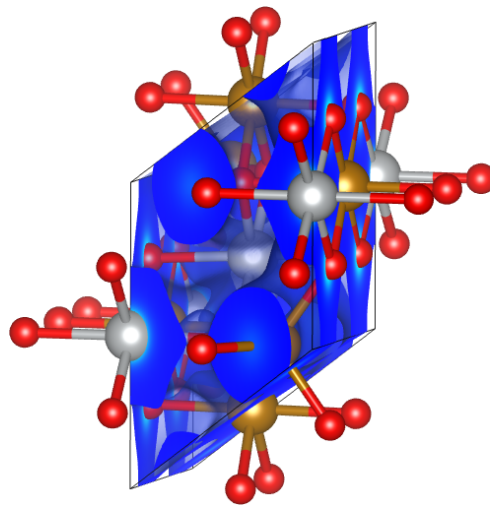


Figura 19 – Isosuperfícies da densidade de carga de spins pra cima (azul) na célula unitária da ferrita de níquel, indicando apenas 80% do valor da densidade eletrônica. Figura gerada por VESTA (5).

## 5.2 Propriedades Mecânicas

O próximo passo de nossos cálculos é determinar as propriedades elásticas de cada material. O módulo de compressibilidade volumétrica (*bulk modulus*) e os módulos elásticos (ou constantes elásticas) podem ser determinados causando deformações no material de acordo com sua simetria cristalina. Considerou-se que a energia total do sistema teria uma dependência quadrática com todas as deformações. De acordo com o código `ElaStic_1.1`,

todas as deformações podem ser ajustadas por curva polinomial de ordem par, no caso,

$$f(\eta) = \sum_k^6 A_k \eta^k \quad (5.1)$$

De modo que o valor do coeficiente  $A_2$  seria o ajuste de cada deformação e daria o valor da constante elástica que procuramos. Todas as deformações variaram de -0,03 a 0,03 com densidade de 9 pontos. O valor de  $A_2$  é convertido em unidades do SI. De acordo com a documentação `ElaStic_1.1` as seguintes deformações, na notação de Voigt, são necessárias em materiais com simetrias cúbicas:  $\eta^{(1)} = (\eta, \eta, \eta, 0, 0, 0)$ ,  $\eta^{(2)} = (0, 0, \eta, 0, 0, 0)$  e  $\eta^{(3)} = (2\eta, 2\eta, 2\eta, 0, 0, 0)$ . Utilizando a equação 5.1 para cada deformação em relação a energia, determina-se os módulos elásticos pela seguinte equação:  $C_{11} = -2(A_2^{(1)} - 3A_2^{(2)})/3$ ,  $C_{12} = (2A_2^{(1)} - 3A_2^{(2)})/3$ ,  $C_{44} = A_2^{(3)}/6$  e  $B = C_{11}/9$ . Tal relação foi usada para todos os cálculos de materiais com simetria cúbica e podem ser visto nas Tabelas 1, 2, 3 e 5. Todas as deformações foram realizadas após a relaxação total da estrutura através do método BFGS, isto é, foram efetuadas a partir do configuração de equilíbrio.

Tabela 1 – Módulos elásticos para estrutura CFC do átomo de Ni.

	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$B$ (GPa)	$a_0$ (Å)
GGA	299,6	153,8	141,1	202,38	3,523
Experimental	253 <sup>1</sup>	152 <sup>1</sup>	124 <sup>1</sup>	187,6 <sup>2</sup>	3,515 <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Fonte: (65)

<sup>2</sup> Fonte: (66)

<sup>3</sup> Fonte: (67)

Tabela 2 – Módulos elásticos para estrutura CCC do átomo de Fe.

	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$B$ (GPa)	$a_0$ (Å)
GGA	280,8	132,3	104,9	181,8	2,82
Experimental	243,1 <sup>1</sup>	138,1 <sup>1</sup>	121,9 <sup>1</sup>	170 <sup>3</sup>	2,87 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Fonte:(68)

<sup>2</sup> Fonte:(69)

<sup>3</sup> Fonte:(70)

Tabela 3 – Módulos elásticos para estrutura do Diamante.

	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$B$ (GPa)	$a_0$ (Å)
GGA	1052,0	125,8	557,9	435,51	3,57
Experimental	1100,0 <sup>1</sup>	330,0 <sup>1</sup>	440,0 <sup>1</sup>	442,0 <sup>2</sup>	3.567 <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Fonte:(71)

<sup>2</sup> Fonte:(72)

<sup>3</sup> Fonte:(73)

No caso da simetria hexagonal, foi necessário um número maior de deformações. Mesmo tendo um sistema que com boa convergência as constantes elástica diferiam notoriamente do valor experimental. Isso acontece pois o funcional GGA tende a superestimar

os parâmetros da força entre os átomos de Cobalto. De modo que mesmo refazendo os cálculos com convergência ainda mais acuradas não foi possível estabelecer uma boa estimativa das constantes elásticas. As deformações para simetrias hexagonais são cinco:  $\eta^{(1)} = (\eta, \eta, \eta, 0, 0, 0)$ ,  $\eta^{(2)} = (0, \eta, 0, 0, 0, 0)$ ,  $\eta^{(3)} = (0, 0, \eta, 0, 0, 0)$ ,  $\eta^{(4)} = (0, 0, \eta, 2\eta, 0)$  e  $\eta^{(5)} = (\eta/2, \eta/2, -\eta, 0, 0, 0)$ . Utilizando o ajuste da Equação 5.1 e as relações de cada constante elástica com o parâmetro de ajuste  $A_2^i$ , Equações 5.2, foi possível calcular os valores da Tabela 4.

$$C_{11} = 2A_2^{(4)} \quad (5.2a)$$

$$C_{12} = 2A_2^{(1)}/3 + 4A_2^{(2)}/3 - 2A_2^{(3)} - 2A_2^{(4)} \quad (5.2b)$$

$$C_{13} = A_2^{(1)}/6 - 2A_2^{(2)}/3 + A_2^{(3)}/2 \quad (5.2c)$$

$$C_{33} = 2A_2^{(3)} \quad (5.2d)$$

$$C_{44} = -A_2^{(3)}/2 + A_2^{(5)}/2 \quad (5.2e)$$

$$B = (C_{11} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13}))/9 \quad (5.2f)$$

No caso da ferrita de níquel, por usarmos uma simetria ortorrômbica para o cálculo

Tabela 4 – Módulos elásticos encontrado para estrutura hexagonal dos átomos de Co.

Grandezas Física	GGA	Experimental
$C_{11}$ (GPa)	211,0	306,0 <sup>1</sup>
$C_{12}$ (GPa)	183,3	165,0 <sup>1</sup>
$C_{13}$ (GPa)	66,1	102,7 <sup>1</sup>
$C_{33}$ (GPa)	82,5	357,1 <sup>1</sup>
$C_{44}$ (GPa)	90,2	75,0 <sup>1</sup>
$B$ (GPa)	190,29	180,0 <sup>2</sup>
$a_0$ (Å)	2,46	2,5074 <sup>3</sup>
$c/a$	1,5335	1,6232 <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Fonte: (74)

<sup>2</sup> Fonte:(70)

<sup>3</sup> Fonte: (75)

los das constantes elásticas seriam necessário o uso de 9 de deformações, como apenas temos interesse nas constantes elásticas  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  e  $C_{44}$  foi possível reduzir as deformações para apenas sete, as quais são:  $\eta^{(1)} = (\eta, \eta, \eta, 0, 0, 0)$ ,  $\eta^{(2)} = (0, \eta, 0, 0, 0, 0)$ ,  $\eta^{(3)} = (0, 0, \eta, 0, 0, 0)$ ,  $\eta^{(4)} = (0, 0, 0, 0, 0, 2\eta)$ ,  $\eta^{(5)} = (0, 0, 0, 0, 2\eta, 0)$ ,  $\eta^{(6)} = (0, 0, 0, 0, 0, 2\eta)$  e  $\eta^{(7)} = (-\eta, \eta/2, \eta/2, 0, 0, 0)$ . As contantes elásticas podem ser deduzidas pela seguinte

relação entre as coeficientes dos ajustes de cada deformação:

$$C_{11} = 2A_2^{(1)}/3 + 4A_2^{(2)}/3 + A_2^{(4)} - 2A_2^{(5)} - 2A_2^{(6)} \quad (5.3a)$$

$$C_{12} = A_2^{(1)}/3 + 2A_2^{(2)}/3 - 5A_2^{(4)} - A_2^{(6)} \quad (5.3b)$$

$$C_{44} = A_2^{(7)}/2 \quad (5.3c)$$

$$B = C_{11}/9 \quad (5.3d)$$

Com isso foi possível achar os módulos elásticos relativos a ferrita, os quais demonstram razoável erro em relação aos valores experimentais da literatura. Como é possível observar, o funcional GGA superestima novamente a força das ligações entre os átomos, demonstrando um parâmetro de rede menor bem como módulos elásticos também inferiores ao encontrado na literatura.

Tabela 5 – Módulos elásticos obtidos para ferrita de níquel.

	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)	$B$ (GPa)	$a_0$ (Å)
GGA	267.2	116,9	63,9	169,9	8,298
Experimental	273.1 <sup>1</sup>	160.7 <sup>1</sup>	82.3 <sup>1</sup>	198.2 <sup>1</sup>	8.339 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Fonte: (76)

### 5.3 Propriedades Magnetostrictivas

Ao final selecionou-se os materiais que possuíssem melhor concordância com valores da literatura, os quais foram níquel e ferrita de níquel, e efetuou-se o cálculo da magnetostricção. Das equações demonstradas na Introdução Teórica, é possível deduzir que a energia elástica varia quadraticamente com a deformação (Equação 3.27) ao passo que a energia magnetoelástica varia linearmente (Equação 3.28). Para inserir a energia magnetoelásticas em nossos cálculos, foi necessário utilizar funcionais que fossem idênticos aos anteriores, porém que fossem derivados da hamiltoniana de Dirac, onde os vetores de spins são dados por uma matriz, de modo que seja possível escolher a direção da magnetização inicial (77). De acordo com as referências (15, 18) e com nossos cálculos, tem-se que:

$$\lambda_{001} = \frac{-2}{3} \frac{\Delta l(\alpha_3 = 1) - \Delta l(\alpha_3 = 0)}{l_0} \quad (5.4)$$

$$\lambda_{111} = \frac{-2}{3} \frac{\Delta l(\alpha_1 = \alpha_2 = 2/\sqrt{6}, \alpha_3 = -2/\sqrt{6}) - \Delta l(\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 1/\sqrt{3})}{l_0}. \quad (5.5)$$

De modo que a energia energia magnetoelástica é contabilizada como diferença entre as energias calculadas com a magnetização fora do plano de deformação e com a magnetização paralela ao plano de deformação. Das equações 3.27 e 3.28, tem-se que o ajuste para a energia total e magnetoelástica podem ser dados por respectivamente:

$$E_{tot} = a\eta^2 + b\eta + c \quad (5.6a)$$

$$E_{mel} = k_1\eta + k_2. \quad (5.6b)$$

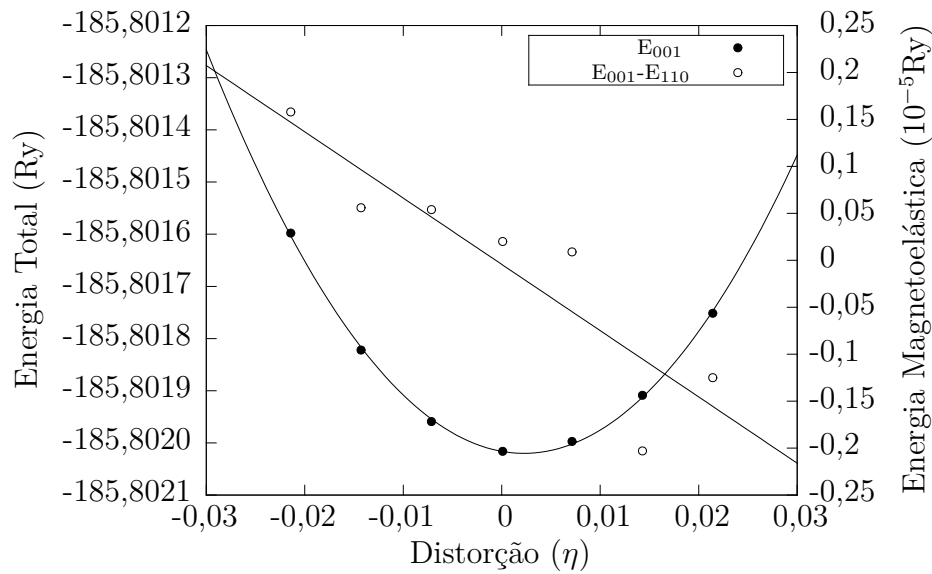


Figura 20 – Comparação entre a variação da energia total e da energia magnetoelástica no plano [001] para o Ni. Com ajustes representados por linhas contínuas.

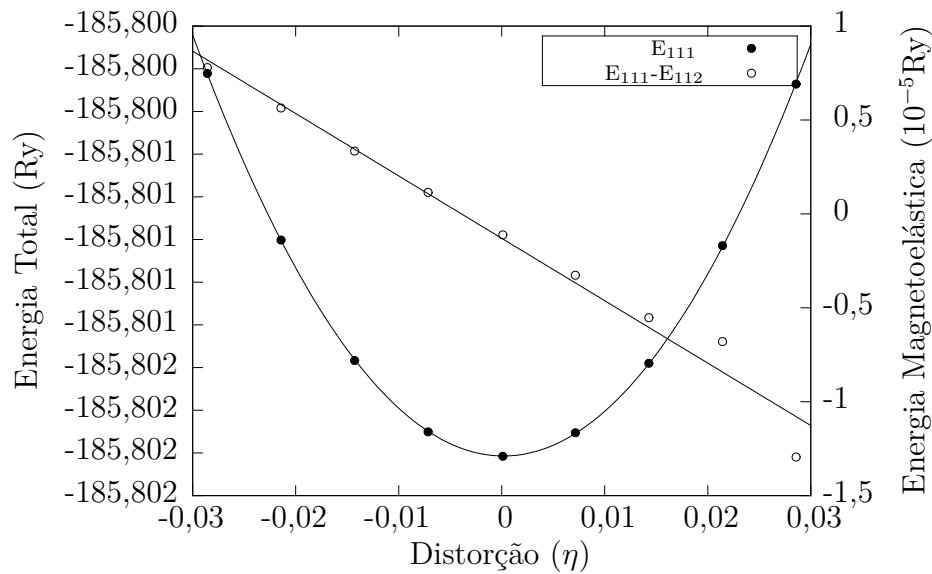


Figura 21 – Comparação entre a variação da energia total e da energia magnetoelástica no plano [111] para o Ni, com ajustes em linhas contínuas.

De acordo com (15), a magnetostricção é dada por  $\lambda_{001} = -2/3(a/k_1)$  como na relação da Equação 3.35 e também por  $\lambda_{111} = -1/3(a/k_1)$  como na relação 3.37. Apresentamos nas Figuras 20,21,22 e 23 os resultados do comportamento da energia total e magnetoelásticas para o níquel puro e para a ferrita de níquel. Como é possível observar, escolheu-se uma densidade pontos menor do que a utilizada anteriormente devido ao alto

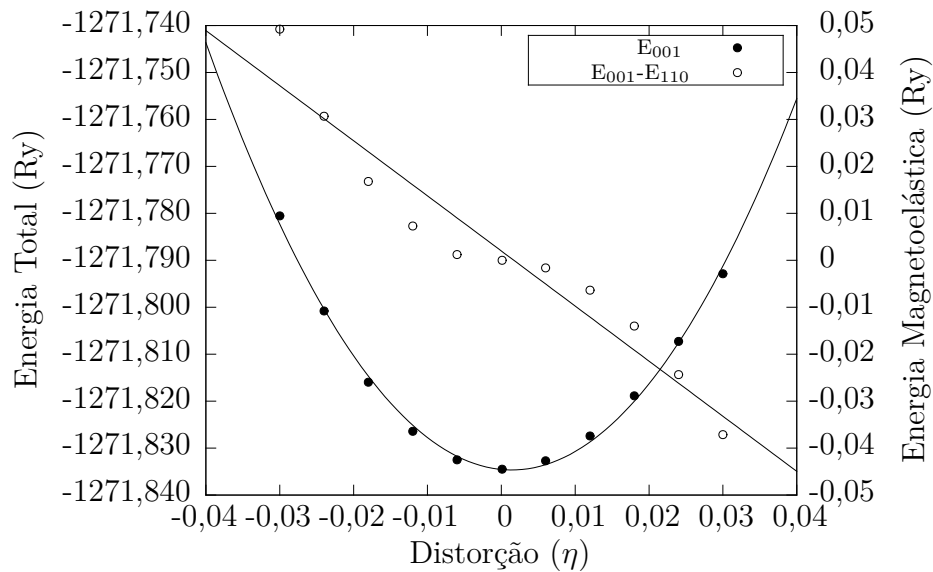


Figura 22 – Comparação entre a variação da energia total e da energia magnetoelástica no plano [001] para NFO.

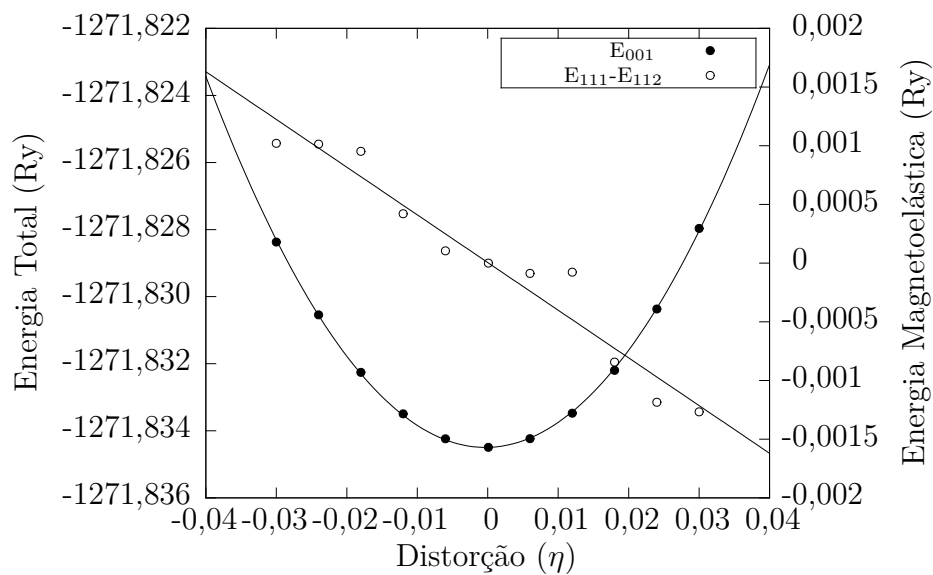


Figura 23 – Comparação entre a variação da energia total e da energia magnetoelástica no plano [111] para o ferrita de níquel.

custo computacional. Apesar de nossas deduções suporem um comportamento linear da energia magnetoelástica, observa-se flutuações que possam denotar um comportamento mais complexo, por sua vez, para se analisar tal comportamento mais cálculos com deformações menores deveriam ser investigados. Por outro lado, é possível ver que as variações da energia magnetoelásticas são da ordem da precisão de nosso método, o que também pode exigir novos parâmetros de convergência em nossos cálculos por TFD. Na Tabela 5 apresentamos os valores das magnetostricção através dos ajustes.

Tabela 6 – Resultado teórico da magnetostricção.

	$\lambda_{001}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$\lambda_{111}$ ( $\times 10^{-6}$ )	$\lambda_S$ ( $\times 10^{-6}$ )
Níquel	-37,2	-18,7	-26,1
NFO	-27,3	-1,1	-15,6

Após efetuarmos os valores da magnetostricção através da TFD, caracterizou-se uma amostra de níquel policristalino com pureza de 99,99%. A Figura 24 mostra a magnetização de saturação da amostra de níquel dada por 61,2 emu/g. De acordo com nossos cálculos de TFD, o níquel possuiria magnetização dada por  $0,69 \mu_B/\text{cel.}$ , transformando em unidades do CGS torna-se 65,65 emu/g, mostrando concordância com os valores experimentais. As medidas de magnetostricção indicaram que o níquel teria uma magnetostricção por volta de  $(-8 \pm 2) \times 10^{-6}$ , apesar do grande erro associado à medida devido a flutuações na célula capacitiva. A discrepância ao valor encontra-se dentro da ordem de grandeza dos valores obtidos por TFD para  $\lambda_S$ .

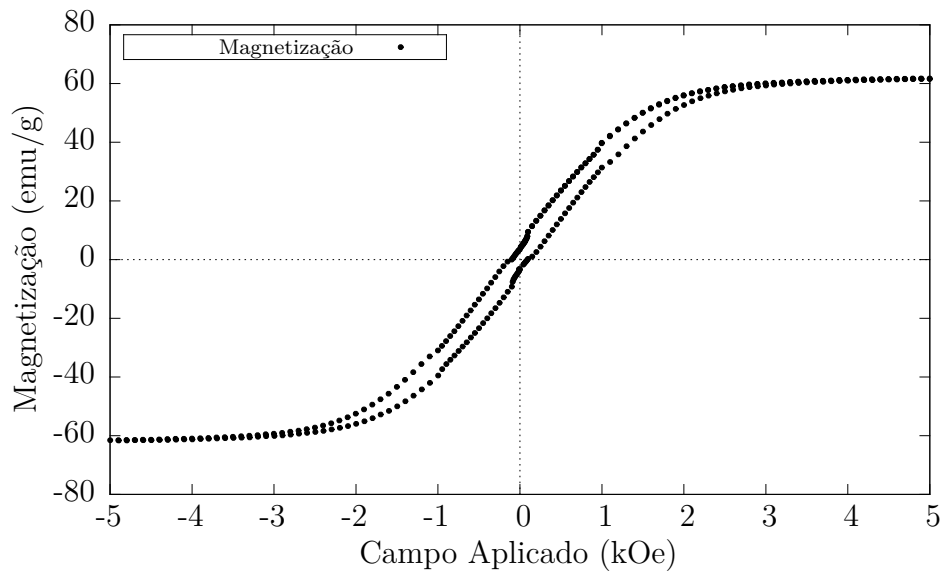


Figura 24 – Relação da magnetização devido ao campo aplicado em temperatura ambiente (aprox. 298K) da amostra policristalina de níquel.

Caracterizou-se uma amostra de ferrita de níquel policristalina sinterizada a temperatura de 1223 K por 14 hs (78). A caracterização da espectroscopia de raios X por dispersão em energia apontou uma concentração de  $(35,36 \pm 0,06)\%$  de níquel e de  $(64,64 \pm 0,06)\%$  de ferro na amostra de níquel. Isso garante uma estequiometria muito próxima do que assumiu-se nos cálculos de TFD. De acordo com o experimento de magnetização (26, a amostra NFO apresenta magnetização de saturação de 33,3 emu/g, o que está de acordo com o magnetização de  $3,95 \mu_B/\text{cel.}$  calculado por TFD, cujo valor em CGS seria de 28,29



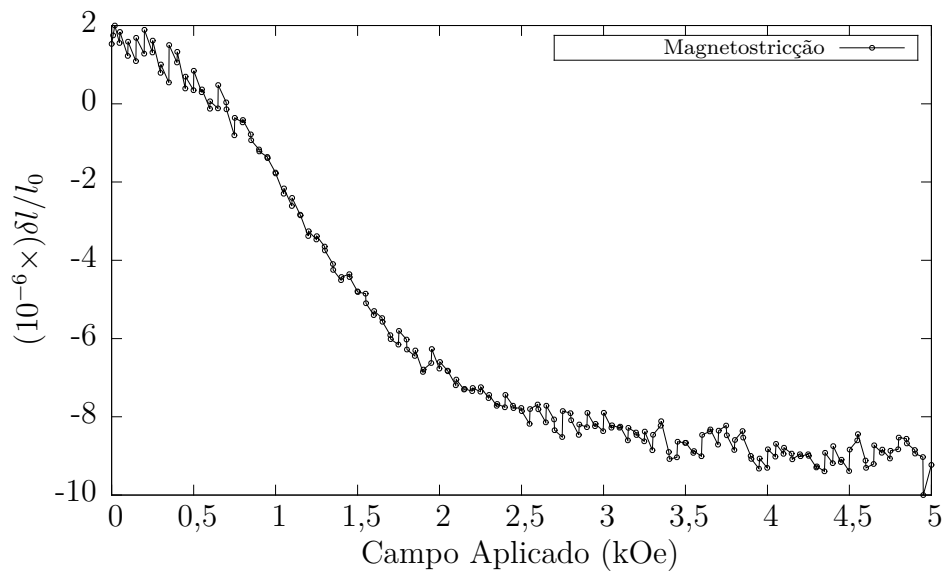


Figura 25 – Variação da magnetostrição na amostra policristalina de níquel sob a variação do campo magnético aplicado.

emu/g. Por outro lado, no caso das medidas de magnetostrição devido ao efeito de *drifting* a magnetostrição foi medida apenas na direção positiva do campo aplicado, de modo que se obteve magnetostrição igual a  $-15,9 \times 10^{-6}$ , este valor estaria de acordo com  $\lambda_S$  calculado para a ferrita de níquel na Tabela 5.

É importante salientar que ambos os cálculos por TFD assumem temperatura igual a zero ao passo que nossas medidas experimentais foram efetuadas a cerca de 298K, o que

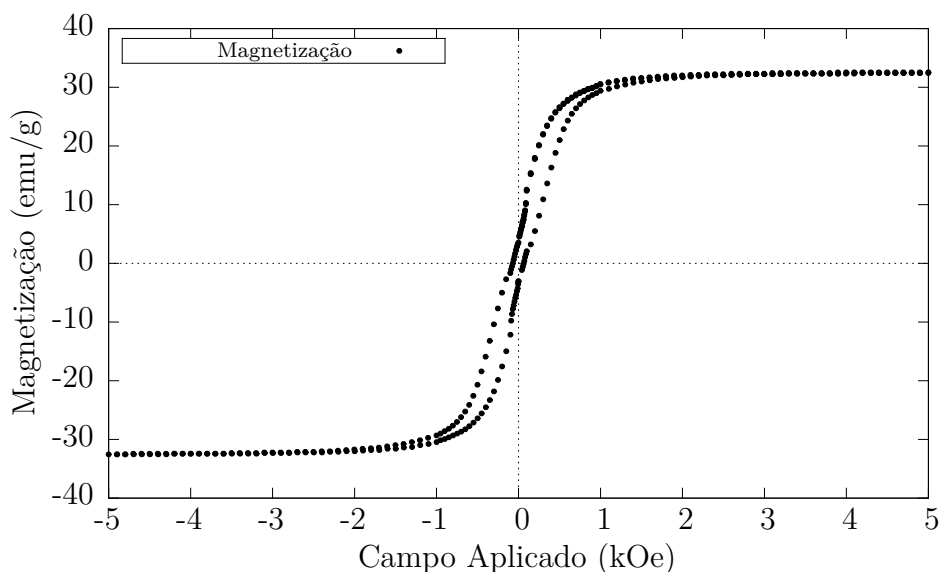


Figura 26 – Variação da magnetização pelo campo magnético aplicado em temperatura ambiente (aprox. 298K) da amostra policristalina de ferrita de níquel.

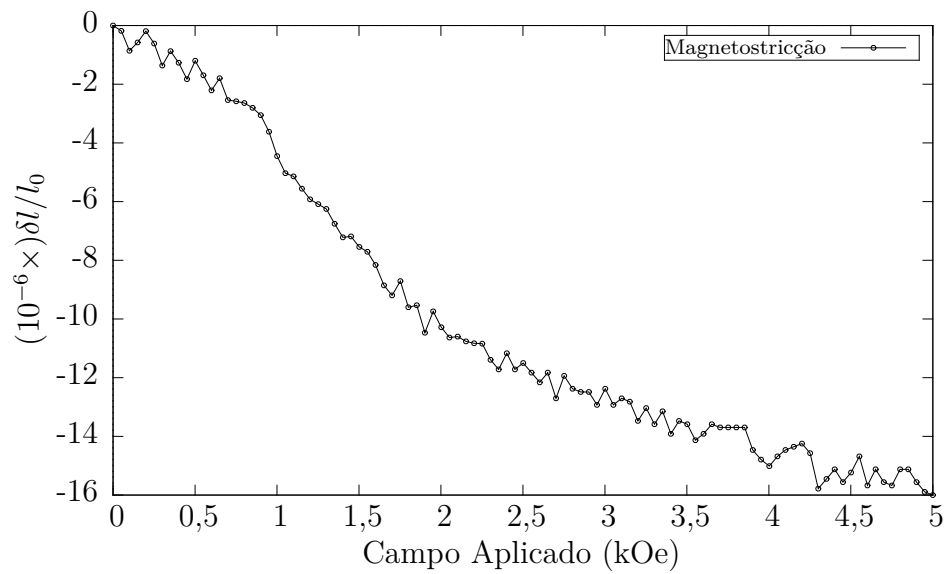


Figura 27 – Variação da magnetostricção da amostra policristalina NFO sob a variação do campo magnético aplicado.

*a priori* demonstraria certa incoerência previsível entre os resultados. Muito embora, por avaliarmos ambos os materiais sob a mesma fase ordenada, seja magnética ou mecânica, espera-se que os resultados possam ser correlacionados por uma função de escala. De modo que nossas conclusões não carecem de fundamentação científica.



## 6 Conclusão

Estudou-se as propriedades estruturais, mecânicas e magnéticas de materiais como Ni e ferrita de níquel. O estudo é fundamentado em cálculos *ab-initio* baseado em teoria do funcional da densidade utilizando o método de ondas planas na aproximação pseudopotencial do qual pode-se tirar algumas conclusões dos resultados obtidos. No caso da ferrita de níquel avaliou-se primeiramente qual a simetria cristalina mais próxima ao caso de distribuições homogêneas dos cátions de Ni, levando ao caso de uma estrutura ortorrômbica. O estudo da estrutura eletrônica e de carga da ferrita mostraram que o funcional GGA tende a subestimar os valores de gap também para semimetais, já no que concerne às distribuições de carga a abordagem pelo método de ondas planas com uso do funcional GGA demonstrou que de fato existe uma nuvem difusa eletrônica afastada dos átomos de Fe e Ni.

Demais materiais, como Co (hexagonal), Fe (CCC) e diamante (CFC) foram também utilizados para cálculos das propriedades elásticas. Demonstrou-se que nosso método utilizado é eficiente em determinar os módulos elásticos para simetrias cúbicas, ao passo que para materiais com simetrias hexagonal a discrepância dos valores denotam uma necessidade de melhora no método, seja pelos cálculos com ajustes melhores como, por exemplo, funções polinomiais de grau maior que 6 ou o uso de outras ferramentas técnicas no cálculo *ab-initio*. Exceto no caso hexagonal, todas os módulos elásticos subestimaram os valores experimentais levando a um erro relativo de 10% na sua maioria, isso era esperado pois de acordo com a literatura o funcional GGA pode superestimar as forças atômicas levando à parâmetros de redes menores e também a módulos elásticos subestimados, como demonstrado em nossos resultados.

As propriedades magnetoelástica foram exploradas apenas para o Ni e ferrita de níquel por possuírem resultados mais próximos ao esperado experimentalmente. Obteve-se magnetização para ambos via TFD o que foi consistente com os valores observados experimentalmente. Nosso método experimental tornou possível a identificação da magnetostricção apesar de quantitativamente ter um erro acima do esperado, porém a extração dos valores da magnetostricção foram condizentes com a literatura.

É necessário salientar que no cálculo por TFD não se considera um campo magnético externo aos materiais. Neste sentido, embora o experimento difira dos nossos cálculos por um princípio físico fundamental, os resultados ainda se mostram consistentes. No caso da magnetização, por exemplo, por avaliarmos sistemas dentro da fase ordenada, era esperado que os valores fossem próximos. Por outro lado, nossos resultados demonstraram que a energia magnetoelástica não possui um comportamento linear com a deformação, isso se

deve ao fato de que nosso modelo inicial necessite ser reescrito utilizando ordens maiores com relação a deformação na energia magnetoelástica. No entanto, para deformações de ordem muito alta, o efeito poderia ser insignificante experimentalmente. Observou-se também o comportamento não linear a magnetostricção com o campo aplicado, isso demonstra que para diferentes configurações da rede magnética resulta-se uma magnetostricção distinta. Essa observação vem ao encontro do comportamento não linear da energia magnetoelásticas com relações às deformações.

Os resultados deste trabalho levou à algumas novas perspectivas no uso de teoria do funcional da densidade para analisar efeitos magnéticos acoplados. O próximo passos para investigações da magnetostricção e anisotropias em ferritas espinélio seria o uso de novos funcionais como funcionais híbridos ou uso do modelo de Hubbard para correções da estrutura eletrônica e possivelmente das propriedades elásticas. O uso de novas técnicas de caracterização magnéticas e a fabricação de monocristais de ferrita de níquel poderiam levar a comparações mais próximas das condições assumidas nos cálculos *ab-initio*.

# Referências

- 1 GETZLAFF, M. *Fundamentals of magnetism*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007. Citado 6 vezes nas páginas 11, 26, 27, 28, 29 e 32.
- 2 Acesso em: 19/01/2018. Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Deformation\\_\(mechanics\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Deformation_(mechanics))>. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 37.
- 3 Acesso em: 19/01/2018. Disponível em: <[http://www.sliderbase.com/images/referats/1107b/\(35\).PNG](http://www.sliderbase.com/images/referats/1107b/(35).PNG)>. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 50.
- 4 KUNDYS, B. et al. Three terminal capacitance technique for magnetostriction and thermal expansion measurements. *Review of scientific instruments*, AIP, v. 75, n. 6, p. 2192–2196, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 53.
- 5 MOMMA, K.; IZUMI, F. Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 12, 13, 69 e 71.
- 6 RÖNTGEN, W. C. Ueber die durch bewegung eines im homogenen electrischen felde befindlichen dielectricums hervorgerufene electrodynamische kraft. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 271, n. 10, p. 264–270, 1888. Citado na página 19.
- 7 JOULE, J. On the effects of magnetism upon the dimensions of iron and steel bars. london. *Philadelphia Magazine & Journal of Science*. Citado na página 19.
- 8 LANDAU, L. D. et al. *Electrodynamics of continuous media*. [S.l.]: elsevier, 2013. Citado na página 19.
- 9 RADO, G.; FERRARI, J.; MAISCH, W. Magnetoelectric susceptibility and magnetic symmetry of magnetoelectrically annealed tbo 4. *Physical Review B*, APS, v. 29, n. 7, p. 4041, 1984. Citado na página 20.
- 10 GUALDI, A. J. et al. Modelos dinâmicos de magnetização aplicados em compósitos magnetoelétricos. Universidade Federal de São Carlos, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.
- 11 TANG, Y. et al. Dielectric and magnetoelectric characterization of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ba}_0.55\text{Sr}_0.25\text{Ca}_0.2\text{Nb}_2\text{O}_6$  composites. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 116, n. 2, p. 150–155, 2005. Citado na página 20.
- 12 GUALDI, A. J. et al. Caracterização magnética do compósito multiferrítico  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{xPbTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Universidade Federal de São Carlos, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 20, 23 e 33.
- 13 MOHAIDEEN, K. K.; JOY, P. High magnetostriction and coupling coefficient for sintered cobalt ferrite derived from superparamagnetic nanoparticles. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 101, n. 7, p. 072405, 2012. Citado na página 20.

- 14 MAJUMDER, A. et al. Anisotropy, magnetostriction and converse magnetoelectric effect in dy substituted ni ferrite. *Physics Procedia*, Elsevier, v. 75, p. 238–244, 2015. Citado na página 20.
- 15 WU, R.; CHEN, L.; FREEMAN, A. First principles determination of magnetostriction in bulk transition metals and thin films. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 170, n. 1-2, p. 103–109, 1997. Citado 3 vezes nas páginas 21, 74 e 75.
- 16 HOU, Y. et al. Structural, electronic and magnetic properties of partially inverse spinel  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ : a first-principles study. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 43, n. 44, p. 445003, 2010. Citado na página 21.
- 17 FRITSCH, D.; EDERER, C. Epitaxial strain effects in the spinel ferrites  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  from first principles. *Physical Review B*, APS, v. 82, n. 10, p. 104117, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 33.
- 18 FÄHNLE, M. et al. Magnetoelasticity of fe: Possible failure of ab initio electron theory with the local-spin-density approximation and with the generalized-gradient approximation. *Physical Review B*, APS, v. 65, n. 14, p. 144436, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 74.
- 19 ZUO, X. et al. A computational study of nickel ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 303, n. 2, p. e432–e435, 2006. Citado na página 23.
- 20 HOLINSWORTH, B. et al. Chemical tuning of the optical band gap in spinel ferrites:  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  vs  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . *Applied Physics Letters*, AIP, v. 103, n. 8, p. 082406, 2013. Citado na página 23.
- 21 SZOTEK, Z. et al. Electronic structures of normal and inverse spinel ferrites from first principles. *Physical Review B*, APS, v. 74, n. 17, p. 174431, 2006. Citado na página 23.
- 22 PERRON, H. et al. Structural investigation and electronic properties of the nickel ferrite  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ : a periodic density functional theory approach. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 19, n. 34, p. 346219, 2007. Citado na página 23.
- 23 DIONNE, G. F. *Magnetic oxides*. [S.l.]: Springer, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 27.
- 24 LEE, E. W. Magnetostriction and magnetomechanical effects. *Reports on progress in physics*, IOP Publishing, v. 18, n. 1, p. 184, 1955. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 33.
- 25 BLUNDELL, S. *Magnetism in condensed matter*. [S.l.]: AAPT, 2003. Citado na página 28.
- 26 RUDERMAN, M. A.; KITTEL, C. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Physical Review*, APS, v. 96, n. 1, p. 99, 1954. Citado na página 30.
- 27 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011. Citado na página 33.
- 28 BOZORTH, R. M. Ferromagnetism. *Ferromagnetism, by Richard M. Bozorth, pp. 992. ISBN 0-7803-1032-2. Wiley-VCH, August 1993.*, p. 992, 1993. Citado na página 33.

- 29 JONES, R. Magnetoelastic interactions in ferrites. 1966. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 36.
- 30 ALBERTS, L.; LEE, E. Magnetostriction in antiferromagnetic nickel oxide. *Proceedings of the Physical Society*, IOP Publishing, v. 78, n. 5, p. 728, 1961. Citado na página 33.
- 31 FRITSCH, D.; EDERER, C. First-principles calculation of magnetoelastic coefficients and magnetostriction in the spinel ferrites  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . *Physical Review B*, APS, v. 86, n. 1, p. 014406, 2012. Citado 4 vezes nas páginas 33, 36, 57 e 68.
- 32 WALLACE, D. *Thermodynamics of Crystals*. [S.l.]: Dover Publications, 1998. (Dover books on physics). ISBN 9780486402123. Citado na página 39.
- 33 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado na página 41.
- 34 THOMAS, L. Lh thomas, proc. cambridge philos. soc. 23, 542 (1927). In: *Proc. Cambridge Philos. Soc.* [S.l.: s.n.], 1927. v. 23, p. 542. Citado na página 41.
- 35 FERMI, E. Z. physik, 48, 73, 1928. *Nature*, v. 121, p. 502, 1928. Citado na página 41.
- 36 HARTREE, D. R. The calculation of atomic structures. Wiley, 1957. Citado na página 41.
- 37 FOCK, V. On wave functions of many electron systems. *Zhurnal eksper. Teor. Fiz*, v. 10, n. 9-10, p. 961–979, 1940. Citado na página 41.
- 38 SLATER, J. C. The theory of complex spectra. *Physical Review*, APS, v. 34, n. 10, p. 1293, 1929. Citado na página 42.
- 39 DREIZLER, R. M.; ENGEL, E. *Density Functional Theory: An Advanced Course*. [S.l.]: Springer, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 45.
- 40 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado na página 44.
- 41 PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, APS, v. 33, n. 12, p. 8822, 1986. Citado na página 46.
- 42 PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical review B*, APS, v. 33, n. 12, p. 8800, 1986. Citado na página 46.
- 43 TAO, J. et al. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, APS, v. 91, n. 14, p. 146401, 2003. Citado na página 46.
- 44 YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the coulomb-attenuating method (cam-b3lyp). *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 393, n. 1, p. 51–57, 2004. Citado na página 46.
- 45 FEYNMAN, R. P. Forces in molecules. *Physical Review*, APS, v. 56, n. 4, p. 340, 1939. Citado na página 47.



- 46 RITZ, W. Über eine neue methode zur lösung gewisser variationsprobleme der mathematischen physik. *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, v. 135, p. 1–61, 1909. Citado na página 47.
- 47 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 49.
- 48 METHFESSEL, M.; PAXTON, A. High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, APS, v. 40, n. 6, p. 3616, 1989. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 57.
- 49 SINGH, D. J.; NORDSTROM, L. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2006. Citado na página 51.
- 50 TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, APS, v. 43, n. 3, p. 1993, 1991. Citado na página 51.
- 51 RAPPE, A. M. et al. Optimized pseudopotentials. *Physical Review B*, APS, v. 41, n. 2, p. 1227, 1990. Citado na página 51.
- 52 VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, APS, v. 41, n. 11, p. 7892, 1990. Citado na página 51.
- 53 KÜCHLER, R. et al. Thermodynamic evidence for valley-dependent density of states in bulk bismuth. *Nature materials*, Nature Research, v. 13, n. 5, p. 461–465, 2014. Citado na página 53.
- 54 AVRIEL, M. *Nonlinear programming: analysis and methods*. [S.l.]: Courier Corporation, 2003. Citado na página 56.
- 55 GOLESORKHTABAR, R. et al. Elastic: A tool for calculating second-order elastic constants from first principles. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 184, n. 8, p. 1861–1873, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 59.
- 56 HARRIS, J. Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments. *Physical Review B*, APS, v. 31, n. 4, p. 1770, 1985. Citado na página 57.
- 57 LEÓN, A. et al. Magnetic effects of interstitial hydrogen in nickel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 421, p. 7–12, 2017. Citado na página 63.
- 58 CHENTOUF, S.; MAUGIS, P. Structural, energetic and dynamical properties of ordered and disordered bcc Fe<sub>25</sub>at.% Ni alloys: A first-principles study. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 126, p. 82–89, 2017. Citado na página 65.
- 59 LIZÁRRAGA, R. et al. First principles theory of the hcp-fcc phase transition in cobalt. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 3778, 2017. Citado na página 65.
- 60 WORT, C. J.; BALMER, R. S. Diamond as an electronic material. *Materials Today*, Elsevier, v. 11, n. 1-2, p. 22–28, 2008. Citado na página 67.
- 61 MOUSSA, J. E.; COHEN, M. L. Two bounds on the maximum phonon-mediated superconducting transition temperature. *Physical Review B*, APS, v. 74, n. 9, p. 094520, 2006. Citado na página 67.

- 62 IVANOV, V. et al. Short-range b-site ordering in the inverse spinel ferrite nife 2 o 4. *Physical Review B*, APS, v. 82, n. 2, p. 024104, 2010. Citado na página 68.
- 63 ANTONOV, V.; HARMON, B.; YARESKO, A. Electronic structure and x-ray magnetic circular dichroism in fe 3 o 4 and mn-, co-, or ni-substituted fe 3 o 4. *Physical Review B*, APS, v. 67, n. 2, p. 024417, 2003. Citado na página 69.
- 64 FRITSCH, D.; EDERER, C. Effect of epitaxial strain on the cation distribution in spinel ferrites cofe2o4 and nife2o4: A density functional theory study. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 99, n. 8, p. 081916, 2011. Citado na página 69.
- 65 NEIGHBOURS, J.; BRATTEN, F.; SMITH, C. S. The elastic constants of nickel. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 23, n. 4, p. 389–393, 1952. Citado na página 72.
- 66 ALERS, G.; NEIGHBOURS, J.; SATO, H. Temperature dependent magnetic contributions to the high field elastic constants of nickel and an fe-ni alloy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 13, n. 1-2, p. 40–55, 1960. Citado na página 72.
- 67 OWEN, E.; YATES, E.; SULLY, A. An x-ray investigation of pure iron-nickel alloys. part 4: the variation of lattice-parameter with composition. *Proceedings of the Physical Society*, IOP Publishing, v. 49, n. 3, p. 315, 1937. Citado na página 72.
- 68 RAYNE, J.; CHANDRASEKHAR, B. Elastic constants of iron from 4.2 to 300 k. *Physical Review*, APS, v. 122, n. 6, p. 1714, 1961. Citado na página 72.
- 69 ZHONG, W. et al. Structural properties of fe crystals. *Physical Review B*, APS, v. 47, n. 1, p. 95, 1993. Citado na página 72.
- 70 KAYE, G. W. C.; LABY, T. H. *Tables of physical and chemical constants: and some mathematical functions*. [S.l.]: Longmans, Green and Company, 1921. Citado 2 vezes nas páginas 72 e 73.
- 71 PRINCE, E.; WOOSTER, W. Determination of elastic constants of crystals from diffuse reflexions of x-rays. iii. diamond. *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography, v. 6, n. 6, p. 450–454, 1953. Citado na página 72.
- 72 RÖSSLER, U.; STRAUCH, D. *Group IV Elements, IV-IV and III-V Compounds. Part a-Lattice Properties, vol. 41A1a of Landolt-Börnstein-Group III Condensed Matter*. [S.l.]: Springer-Verlag, Berlin, 2001. Citado na página 72.
- 73 RILEY, D. Lattice constant of diamond and the c- c single bond. *Nature*, v. 153, p. 587–588, 1944. Citado na página 72.
- 74 SCHOBER, H.; DEDERICHS, H. *Landolt Bornstedt, New Series III*. [S.l.]: Springer, 1981. Citado na página 73.
- 75 TAYLOR, A.; FLOYD, R. W. Precision measurements of lattice parameters of non-cubic crystals. *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography, v. 3, n. 4, p. 285–289, 1950. Citado na página 73.
- 76 LI, Z. et al. Single-crystal elastic constants of co-al and co-fe spinels. *Journal of materials science*, Springer, v. 26, n. 10, p. 2621–2624, 1991. Citado na página 74.

- 
- 77 LIN-CHUNG, P.-J.; TEITLER, S. Relativistic pseudopotential method. *Physical Review B*, APS, v. 6, n. 4, p. 1419, 1972. Citado na página [74](#).
- 78 ZABOTTO, F. L. et al. Influence of the sintering temperature on the magnetic and electric properties of nife<sub>2</sub>o<sub>4</sub> ferrites. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 15, n. 3, p. 428–433, 2012. Citado na página [77](#).

## APÊNDICE A – Estação Experimental

As figuras 28, 29 e 30 são fotos da célula capacitiva a qual é inserida numa região de campo magnético homogêneo produzido pelo eletro-ímã, os fios pratas evidentes nas figuras ligam-se à célula na região terra e nas placas capacitivas, tais fios são conectado a saídas para cabos coaxiais que serão ligados ao medidor da capacitância.

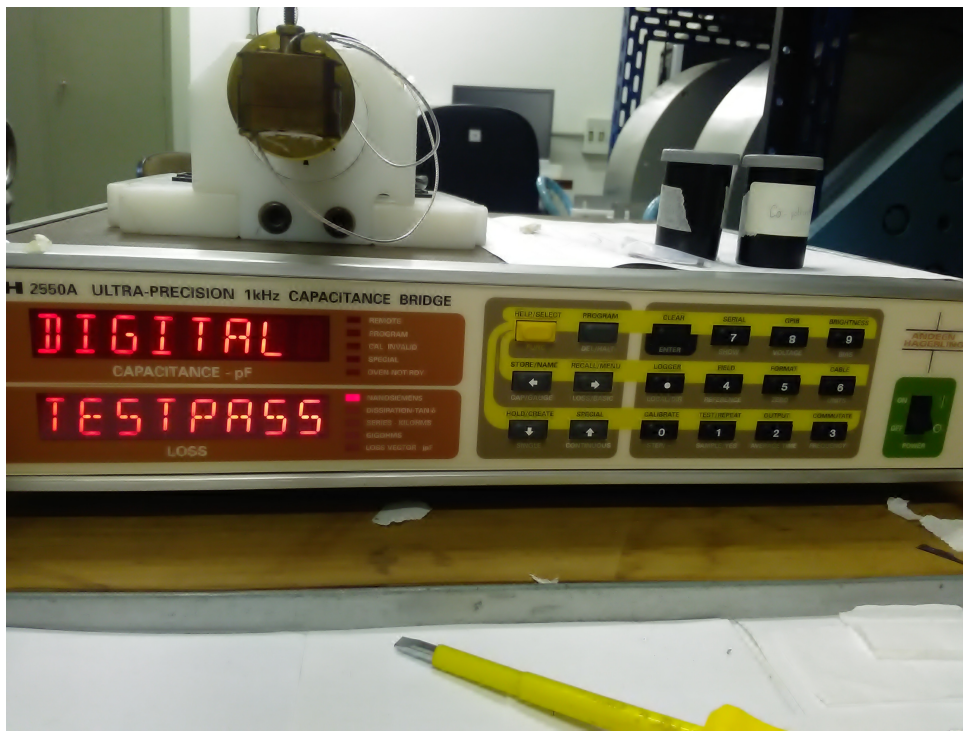


Figura 28 – Foto do sistema experimental utilizado nas medidas para todas as amostras acima da ponte de capacitância Anderleen 2558A com precisão de  $10^{-6}$  pF. O medidor de capacitância é ligado ao computador o qual processa os dados através do LabView.

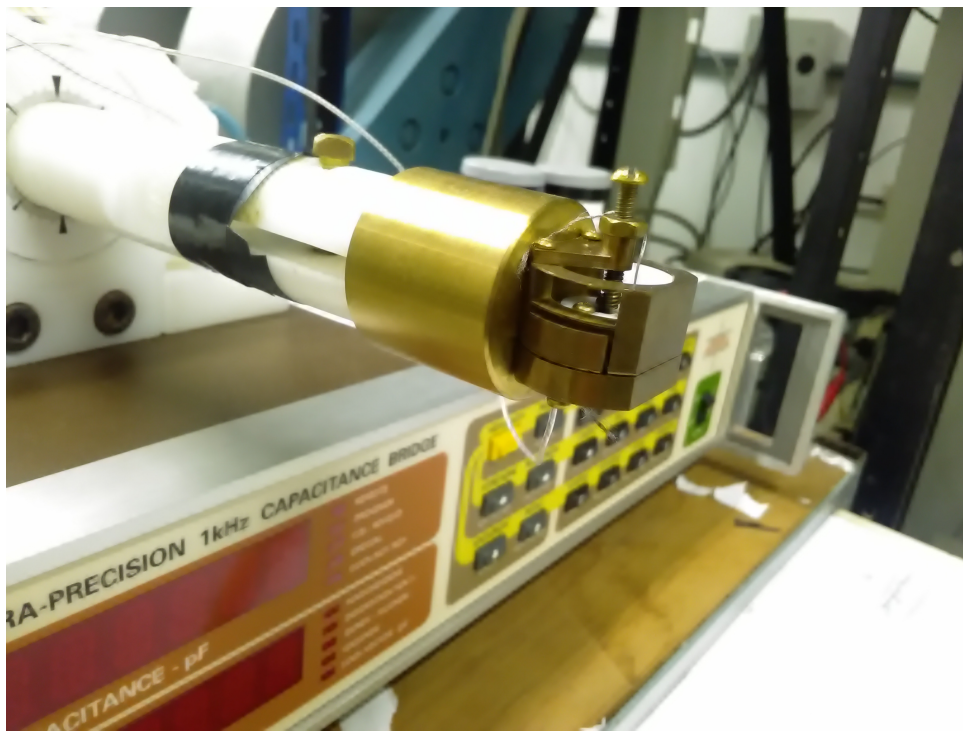


Figura 29 – Visão lateral superior da célula capacitiva fora do região de campo produzido pelo eletro-ímã.

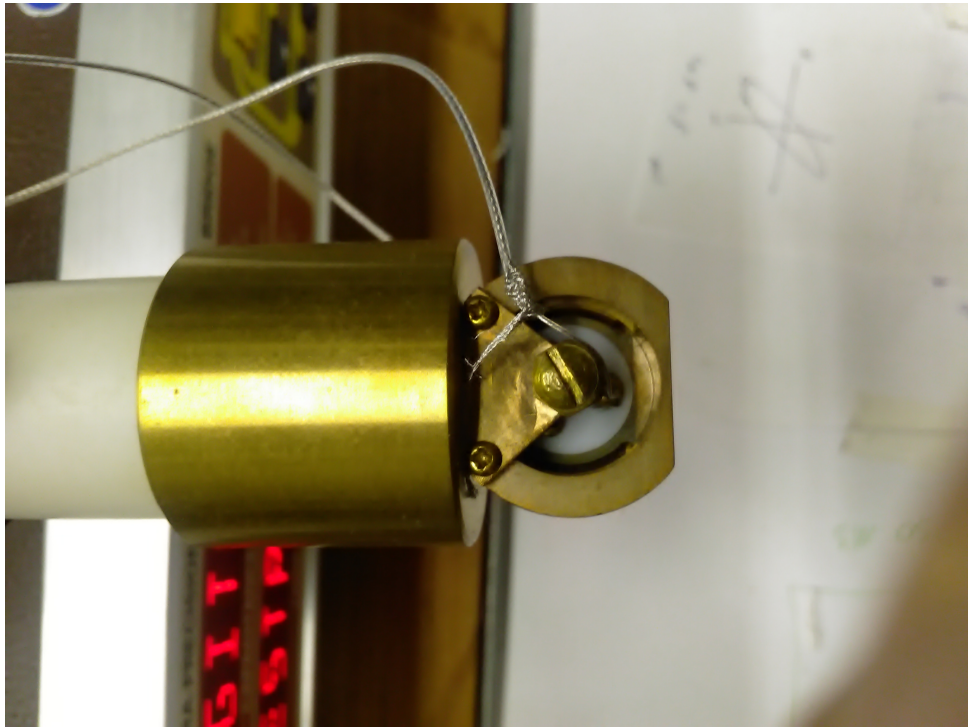


Figura 30 – Visão Superior perpendicular à célula capacitiva.



## APÊNDICE B – Arquivo de Entrada

Neste apêndice, mostra-se uma arquivo de entrada genérico utilizado para os cálculos no Quantum ESPRESSO. As flechas indicam a explicação de cada variável e não devem ser inseridas em arquivo de entrada original.

```

&CONTROL
calculation = 'vc-relax' ,--> decida qual tipo de cálculo será efetuado
restart_mode = 'from_scratch' ,
outdir = '/' ,--> diretório com arquivos em xml
pseudo_dir = '/' , --> diretório do pseudopotencial
prefix = 'pwscf' , -->
tstress = .true. , --> variável booleana para cálculo de pressão
tprnfor = .true. ,--> variável booleana para cálculo de força
etot_conv_thr = 1.0D-4 ,
forc_conv_thr = 1.945D-4
/
&SYSTEM
ibrav = 2, --> designa qual estrutura cristalina será usada
cellldm(1) = 6.651836,--> designa o parâmetro de rede em unidade atômica
nosym = .false.->
nat = 1, --> número de átomos
ntyp = 1, --> número do tipo de átomos
nspin = 2, --> qual estado de spins a ser considerado
ecutwfc = 82 ,
ecutrho = 984 ,
input_dft = 'pbe' --> identifica qual funcional utilizado no pseudopotencial
occupations = 'smearing'
degauss = 0.0002 --> determinar a suavidade do smearing
smearing = 'methfessel-paxton' -> determina a função do smearing
!noncolin = .true.--> determinação se magnetização e colinear
!lspinorb = .true. --> variável para acoplamento spin órbita
starting_magnetization(1) = 1 -> condição inicial da magnetização
/
&ELECTRONS
electron_maxstep = 200 --> número de ciclos auto consistentes máximo
diagonalization = 'david'--> método de diagonalização da matriz densidade

```



```
diago_thr_init = 1.0e-6--> convergência da matriz densidade
mixing_beta = 0.6
conv_thr = 1.0D-8 -> fator para a convergência do ciclo auto consistente
/
&IONS
ion_dynamics = 'bfgs'--> determina o método para relaxação da estrutura iônica
pot_extrapolation = 'atomic'
trust_radius_max = 0.8D0
trust_radius_min = 1.D-3
trust_radius_ini = 0.5D0
w_1 = 0.01D0
w_2 = 0.5D0
/
&CELL
cell_dynamics = 'bfgs' ,
press = 0.D0 ,-> determina qual pressão final que se deseja atingir
cell_factor = 4.0 ,
press_conv_thr = 0.5D0 ,--> fator de convergência para pressão final
cell_dofree = 'all',--> determina o grau de liberdade dos vetores primitivos
/
ATOMIC_SPECIES
  Ni  58.69340  Ni.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF --> pseudo potencial utilizado
ATOMIC_POSITIONS alat
  Ni      0.000000000    0.000000000    0.000000000
K_POINTS automatic
  12 12 12    0 0 0
```