



Universidade Federal do Espírito Santo

Centro de Ciências Exatas

Programa de Pós-Graduação em Física

Estudos teóricos dos efeitos de pressão nas propriedades magnéticas e eletrônicas do composto ferromagnético itinerante fraco  $Sc_3In$ .

**Deivid Wilson O. Santana**

**2022**

**Deivid Wilson O. Santana**

Estudos teóricos dos efeitos de pressão nas propriedades  
magnéticas e eletrônicas do composto ferromagnético  
itinerante fraco  $Sc_3In$ .

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo -UFES como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Wanderlã Luis Scopel  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Co-Orientador: Jorge Luis Gonzalez Alfonso  
Universidade Federal do Espírito Santo

**Vitória-ES**

**2022**

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

---

S231e Santana, Deivid Wilson Oliveira, 1986-  
Estudos teóricos dos efeitos de pressão nas propriedades magnéticas e eletrônicas do composto ferromagnético itinerante fraco Sc<sub>3</sub>In. / Deivid Wilson Oliveira Santana. - 2022.  
118 f. : il.

Orientador: Wanderlã Luis Scopel.  
Coorientador: Jorge Luis Gonzalez Alfonso.  
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Materiais ferromagnéticos itinerante. 2. Estrutura eletrônica. 3. Densidade de estados não polarizado. 4. Energia de Fermi. 5. Interação de troca efetiva. I. Scopel, Wanderlã Luis. II. Alfonso, Jorge Luis Gonzalez. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 53

---



---

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

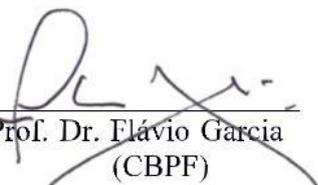
---

“Estudos teóricos dos efeitos de pressão nas propriedades magnéticas e eletrônicas do composto ferromagnético itinerante fraco  $Sc_3In$ .”

**DEIVID WILSON O. SANTANA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, por web conferência, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada por:

  
Prof. Dr. Flávio Garcia  
(CBPF)

Documento assinado digitalmente  
gov.br FABIO ARTHUR LEAO DE SOUZA  
Data: 13/12/2022 22:23:24-0300  
Verifique em <https://verificador.itl.br>

Prof. Dr. Fábio Arthur Leão de Souza  
(IFES-Ibatiba)

Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel  
(Orientador - PPGFis/UFES)

Prof. Dr. Jorge Luis Gonzalez Alfonso  
(Coorientador - PPGFis/UFES)

Prof. Dr. Valberto Pedruzzi Nascimento  
(PPGFIS/UFES)



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por VALBERTO PEDRUZZI NASCIMENTO - SIAPE 1545401 Departamento de Física - DF/CCE Em 14/12/2022 às 10:03

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/621510?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por  
JORGE LUIS GONZALEZ ALFONSO - SIAPE 1721147  
Departamento de Física - DF/CCE  
Em 14/12/2022 às 14:41

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/621808?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**PROTOCOLO DE ASSINATURA**



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por  
WANDERLA LUIS SCOPEL - SIAPE 1537668  
Departamento de Física - DF/CCE  
Em 14/12/2022 às 15:30

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:  
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/621888?tipoArquivo=O>

*Dedico este trabalho à minha mãe e mentora, Nalzi Maria.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus pela força e esperança.

Agradeço humildemente à minha amada família: minha mãe, Nalzi Maria, meu pai, Jorge Wilson, minha irmã, Wingred Leila pelo carinho, dedicação e ajuda nas mais variadas atividades.

À minha noiva Amanda, pelo amor, carinho e suporte.

Ao Professor Jorge Luis, pela orientação, ensinamentos e por acreditar no meu trabalho.

Aos amigos da pós-graduação de física, que ajudaram direta e indiretamente na conquista do conhecimento que tenho hoje.

Ao professor Wanderlã Scopel, pela orientação e suporte.

Aos colaboradores do CBPF pelo fornecimento de resultados experimentais.

À FAPES pelo suporte financeiro ao longo destes quatro anos.

À UFES e PPGFIS pelo suporte acadêmico.

“Eu não me mantenho equilibrado. Eu entro em pânico. E devo dizer que sobrevivi, basicamente, por reconhecer meus erros”

(George Soros)

# Resumo

Os materiais rotulados como ferromagnéticos itinerantes fracos, compostos por elementos não magnéticos, são raros e intrigantes. Portanto, o estudo deste sistema físico representa um desafio na física da matéria condensada. Sendo seus representantes os compostos  $Sc_3In$  e  $ZrZn_2$ . Nesses sistemas, os elétrons desemparelhados das bandas 3d desempenham o papel principal em suas propriedades magnéticas. Resultados experimentais mostram que as principais características magnéticas destes compostos é o baixo momento magnético e baixa temperatura crítica de Curie ( $T_c$ ). No caso do  $Sc_3In$ , foi detectado experimentalmente um aumento das propriedades magnéticas deste composto, como a temperatura de Curie e momento magnético quando submetida a pressão hidrostática. Este comportamento é anômalo aos compostos ferromagnetos e desvendar o mecanismo que fundamenta esse fenômeno é um dos temas abordado deste trabalho de tese. Nossa abordagem será teórica, utilizando cálculos de primeiros princípios através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para simular os efeitos das pressões aplicadas na estrutura eletrônica, e estudar as propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais do  $Sc_3In$  em conjunto com a teoria de Stoner, corrigida pela teoria de renormalização de flutuação de spin de Moriya. Os cálculos teóricos em pressão ambiente confirmam o protagonismo dos elétrons que ocupam os orbitais  $d - Sc$  na origem das propriedades magnéticas e elétricas desse composto estudado. Nossos resultados mostram a diminuição do momento magnético do átomo de escândio sobre pressão hidrostática e de sua densidade de estados não polarizada para os orbitais  $d - Sc$  na energia de Fermi. Esses resultados são combinados com o modelo teórico de Moriya-Kawabata e resultados experimentais para explicar a dependência de  $T_c$  com aplicação de pressão. Nesse sentido, nossos resultados concluem que o aumento da temperatura de Curie com a pressão  $\frac{dT_c}{dP}$ , observado em resultados experimentais, está relacionada ao aumento da interação de troca elétron-elétron  $I$  entre os elétrons de condução que ocupam as bandas do  $d - Sc$  do composto  $Sc_3In$ .

**Palavras chaves:** Materiais ferromagnetos itinerante, Estrutura eletrônica, Densidade de estados não polarizado, Energia de Fermi, Interação de troca efetiva.

# Abstract

Materials labeled as weak itinerant ferromagnetic, composed of non-magnetic elements, are rare and intriguing. Therefore, the study of this physical system represents a challenge in condensed matter physics. Their representatives are the compounds  $Sc_3In$  and  $ZrZn_2$ . In these systems, the unpaired electrons of the  $3d$  bands play a major role in their magnetic properties. Experimental results show that the main magnetic characteristics of these compounds are the low magnetic moment and low critical Curie temperature ( $T_c$ ). In the case of  $Sc_3In$ , an increase in the magnetic properties of this compound was experimentally detected, such as the Curie temperature and magnetic moment when subjected to hydrostatic pressure. This behavior is anomalous to ferromagnet compounds and unraveling the mechanism that underlies this phenomenon is one of the topics addressed in this thesis work. Our approach will be theoretical, using first principles calculations through Density Functional Theory (DFT) to simulate the effects of applied pressures on the electronic structure, and study the electronic, magnetic and structural properties of  $Sc_3In$  together with the Stoner's theory, corrected by Moriya's spin fluctuation renormalization theory. Theoretical calculations at ambient pressure confirm the role of electrons that occupy the  $d - Sc$  orbitals in the origin of the magnetic and electrical properties of this studied compound. Our results show the decrease in the magnetic moment of the scandium atom under hydrostatic pressure and in its density of unpolarized states for the  $d - Sc$  orbitals at Fermi energy. These results are combined with the theoretical Moriya-Kawabata model and experimental results to explain the dependence of  $T_c$  with pressure application. In this sense, our results conclude that the increase in the Curie temperature, with the pressure  $dT_c/dP$ , observed in experimental results, is related to the increase in the electron-electron exchange interaction  $I$  between the conduction electrons that occupy the bands  $d - Sc$  of the compound  $Sc_3In$ .

**Keywords:** weak itinerant ferromagnetic, Electronic structure, Non-polarized density of states, Fermi energy, Exchange interaction.

## LISTA DE FIGURAS

- 1.1 Momento magnético por grama em função do percentual de índio ( $In$ ) 2  
de uma amostra de  $Sc_{1-x}In_x$  a uma temperatura de 1,4 K submetida a um campo externo de  $1,4 \times 10^3$  Gauss.
- 1.2 Estrutura cristalina hexagonal compacta do  $Sc_3In$ . 4
- 1.3 (a) representa a estrutura de bandas eletrônica não magnético do 6  
composto  $Sc_3In$  e (b) representa a mesma estrutura de bandas calculadas via aproximação LSDA do composto  $Sc_3In$ .
- 1.4 Densidade de estados total e parcial do composto  $Sc_3In$ . 7
- 2.1 Momentos magnéticos quando submetidos à influência de um campo 11  
magnético externo  $H$  em  $T = 0$ . Na figura da esquerda temos uma orientação aleatória, sem campo aplicado, fazendo esse sistema ter magnetização nula. Na figura da direita temos momento magnéticos orientados na direção do campo  $H$ , gerando uma magnetização não nula.
- 2.2 Representação esquemática de materiais diamagnéticos. Sem campo 11  
externo aplicado  $H = 0$ , os átomos não apresentam momento magnético orbital, mas quando aplicamos um campo externo  $H \neq 0$  existe a formação de um momento magnético orbital com sentido contrário ao campo aplicado.
- 2.3 Em altas temperaturas (figura da esquerda) o campo magnético aplicada 12  
atravessa o material, como um liga metálica ferromagnética normal, com  $B \neq 0$  em seu interior. Quando a temperatura está abaixo da temperatura crítica  $T_c$  o material está na fase supercondutora, apresentando diamagnetismo perfeito, repelindo todo campo magnético externo, se mantendo desmagnetizado em seu interior  $B = 0$ .
- 2.4 Ordenamento de duas redes de spins. A esquerda uma rede de spins 19  
organizada apontando na mesma direção, representando um estado ferromagnético. A direita o alinhamento antiparalelo dos spins, representado um estado antiferromagnético.
- 2.5 Dispersão de energia em função da distância de separação atômica  $r$ . 25  
Podemos ver claramente a sobreposição das bandas  $3d$  e  $4s$  na região de equilíbrio  $r = r_0$ .
- 2.6 Densidade de estados das bandas spins  $up$  e  $down$ . 26
- 2.7 Comparação entre modelo de Stoner e a teoria de renormalização auto 34  
consistente para materiais ferromagnetos. (a) Temperatura de Curie em função de  $\alpha - 1$ . (b) Susceptibilidade inversa  $\frac{\chi_0}{\chi}$  em função da

	temperatura $T$ para valores de $\alpha$	
3.1	Evolução das condições de temperatura e pressão encontrada em laboratório.	36
3.2	Temperatura de Curie em função da pressão.	39
3.3	a) Momento magnético em função da pressão. b) Temperatura crítica de Curie em função da pressão hidrostática do composto $ZrZn_2$ .	40
3.4	Variação da temperatura crítica $T_c$ em função da pressão hidrostática das porcentagens de 24,3 e 24,1% de In do composto $Sc_3In$ .	41
3.5	Medida de susceptibilidade AC de amostra de $Sc_3In$ com 24,4% de In em função pressões hidrostáticas no intervalo de 8,5 – 31,4 Kbar.	44
4.1	Etapas do ciclo auto consistente para solução da equação de Kohn-Sham.	52
4.2	Representação esquemática do método do pseudopotencial.	57
5.1	Estrutura de bandas em pressão ambiente $P = P_0$ para um sistema NM de $Sc_3In$ .	61
5.2	Densidade total (DOS) e parcial (PDOS) dos estados polarizados de spins $up$ e $down$ do composto $Sc_3In$ em pressão ambiente.	62
5.3	Variação do volume do cristal de $Sc_3In$ em função da pressão hidrostática.	74
5.4	Momento magnético por átomo de $Sc$ em função da pressão hidrostática utilizando método DFT-GGA.	65
5.5	Momento magnético por átomo de $Sc$ em função da pressão, utilizando o método DFT-LSDA.	65
5.6	Diferença entre as densidades de estado $up$ e $down$ do orbital $d - Sc$ em função da pressão no nível de Fermi.	66
5.7	Diferença entre as densidades de estado polarizado $up$ e $down$ do orbital $p - In$ em função da pressão no nível de Fermi.	67
5.8	Densidade de estados total polarizado $up$ em função da pressão hidrostática do composto $Sc_3In$ .	68
5.9	Densidade de estados total polarizado $down$ em função da pressão hidrostática do composto $Sc_3In$ .	69
5.10	As figuras a direita e esquerda representam respectivamente a estrutura eletrônica de bandas paramagnética e densidade de estados polarizado	70

submetida a pressão hidrostática no intervalo de 0 – 25 *GPa* do orbital  $d - Sc$ .

5.11	Energia de Fermi do composto $Sc_3In$ em função da pressão hidrostática.	71
5.12	Momento magnético local por sítio de $Sc$ do composto $Sc_3In$ em função de altas pressões hidrostáticas. A linha vermelha ajuda a visualizar o comportamento dos resultados calculados.	72
5.13	Temperatura de Curie em função da pressão hidrostática do composto $Sc_3In$ .	74
5.14	Interação elétrons-elétrons (parâmetro de Stoner) $I$ em função do número atômico. b) Densidade de estado paramagnético por átomo $D_{EF}$ . c) Produto da densidade de estados paramagnético com o parâmetro de Stoner $I$ .	76
5.15	Densidade de estados parcial paramagnética do orbital $d - Sc$ em função da pressão hidrostática.	77
5.16	Parâmetro de Stoner $I$ em função da pressão hidrostática encontra a partir de parâmetros puramente teóricos via DFT.	79
A.1	Convergência da malha de pontos-k em função da energia total.	85
A.2	Convergência da energia de corte em função da energia total do cristal de $Sc_3In$ .	87
A.3	Parâmetro de rede em função da energia total.	88
A.4	Estrutura de bandas não magnética do composto $Sc_3In$ .	89

## LISTA DE TABELAS

- 2.1 Alguns valores do critério de Stoner. 30
- 5.1 Compilação de todos os resultados experimentais e teóricos (DFT) dos 59  
parâmetros de ordem de equilíbrio e momento magnético local/ $Sc$  do composto  
 $Sc_3In$ .
- 5.2 Resultados dos cálculos dos possíveis estados magnéticos do composto  $Sc_3In$  61  
comparados com resultados relatados na literatura em condições de pressão  
ambiente.

# Sumário

<b>Dedicatória</b>	<b>VII</b>
<b>Agradecimentos</b>	<b>VIII</b>
<b>Resumo</b>	<b>X</b>
<b>Abstract</b>	<b>XI</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>XII</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>XI</b>
<b>Sumário</b>	<b>XV</b>
1 <b>Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1 Propriedades físicas e eletrônicas do composto $Sc_3In$ .....	3
1.2 Objetivos .....	7
1.3 Organização da Tese .....	8
2 Propriedades física de sistemas magnéticos .....	6
<b>2 Propriedade dos fenômenos magnéticos</b>	<b>9</b>
2.1 Paramagnetismo .....	13
2.2 Paramagnetismo de Pauli .....	15
2.3 Hamiltoniano de Heisenberg .....	18
2.4 Teoria de campo médio de Curie-Weiss .....	20
2.5 Magnetismo de elétrons itinerantes .....	23
2.6 Teoria de Stoner do Ferromagnetismo .....	25
2.7 Teoria de flutuação de spin para elétrons itinerantes .....	30
2.7.1 Teoria de renormalização auto consistente (TRA) .....	32
2.7.2 Teoria RA para metais ferromagnetos .....	33
<b>3 Efeitos da aplicação de pressão na matéria</b> .....	<b>35</b>
3.1 Equações de estado sobre pressão .....	36
3.1.1 Equações de estado de Murnaghan .....	37
3.1.2 Equação de estado de Bich-Murnaghn .....	38
3.2 Efeito de pressão na temperatura crítica de materiais ferromagnéticos ....	39
<b>4 Fundamentos metodológicos</b> .....	<b>44</b>
4.1 O problema de muitos corpos interagentes .....	44
4.2 Aproximação de Born-Oppenheimer .....	46

4.3	Teorema de Hohenberg e Kohn. ....	47
4.4	A equação de Kohn-Sham. ....	49
4.5	Aproximação dos potenciais de troca e correlação. ....	52
4.5.1	Aproximação da densidade local (LDA). ....	53
4.5.2	Aproximação do gradiente generalizado (GGA). ....	54
4.5.3	Aproximação GGA com parametrização PBE (GGA-PBE). ....	55
4.6	Método de ondas planas e pseudopotencial. ....	56
<b>5</b>	<b>Resultados</b> . . . . .	<b>58</b>
5.1	Determinação dos parâmetros de rede de equilíbrio teórico em pressão . . .	58
	Ambiente	
5.2	Propriedades físicas e estruturais do $Sc_3In$ em pressão ambiente . . . . .	62
5.3	Determinação da estrutura eletrônica do composto $Sc_3In$ sobre efeito de . .	63
	Pressão hidrostática	
<b>6</b>	<b>Conclusões</b> . . . . .	<b>80</b>
6.1	Metas Futuras . . . . .	83
	<b>Apêndice A</b> . . . . .	<b>84</b>
A.1	Teste de convergência da estrutura eletrônica do composto $Sc_3In$ . . . . .	85
A.1.1	Malha de pontos-k . . . . .	85
A.1.2	Energia de corte . . . . .	86
A.1.3	Parâmetro de rede de equilíbrio . . . . .	87
A.1.4	Estrutura de bandas não magnética . . . . .	88
	<b>Apêndice B</b> . . . . .	<b>90</b>
B.1	Artigos publicados no período de doutoramento . . . . .	90
	<b>Referências</b> . . . . .	<b>91</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Na corrida por encontrar novos materiais supercondutores, Matthias [1] e colaboradores estudaram as séries de fases formadas pelo composto intermetálico  $La_3X$ , sendo todas elas estruturas hexagonais, tipo  $Cu_3Au$ , com  $X$  podendo ser índio ( $In$ ) ou titânio ( $Ti$ ). Nesta época sabia-se que o composto  $La_3In$  [2] tornava-se supercondutor a 10,4 K. Portanto, era pretendido substituir o elemento  $La$  pelo ítrio ( $Y$ ), pela sua estreita relação com vários compostos supercondutores ( $YBCO$ ) [3] com altas temperaturas críticas. Matthias em 1961, percebendo que o índio não era solúvel em ítrio, tentou sintetizar este elemento com o escândio ( $Sc$ ), formando o composto  $Sc_{1-x}In_x$ , que de acordo com resultados experimentais da época, apresentava comportamento ferromagnético em um pequeno intervalo de quantidade de índio  $x = [0,238 - 0,242]$ . Neste pequeno intervalo de  $In$ , foi observada um momento magnético como podemos ver na Figura 1.1, entorno de  $x = 0,2$ . Isto corresponde a um momento de  $0,035 - 0,038 \mu_b$  por átomo de  $Sc$ , além de uma temperatura de Curie ( $T_c$ ) também baixa, entre  $5 - 7 K$  [1].

O composto  $Sc_3In$  apresenta uma característica rara, apresenta ordem magnética espontânea sem conter em sua composição nenhum elemento químico ferromagnético [4]. Existem alguns poucos elementos químicos ferromagnéticos na natureza, que são eles:  $Fe$ ,  $Co$  e  $Ni$  e alguns metais de terras raras com camadas  $4f$  incompletas. Portanto, composto intermetálicos magnéticos com propriedades magnéticas sem conter em sua composição elementos magnéticos químicos em sua composição é extremamente incomum, alguns destes compostos são o  $Sc_3In$  [1],  $ZrZn_2$  [5] mostrando ferromagnetismo e  $TiAu$  [6]. Com o  $Sc_3In$  e  $ZrZn_2$  e o  $TiAu$  antiferromagnético.

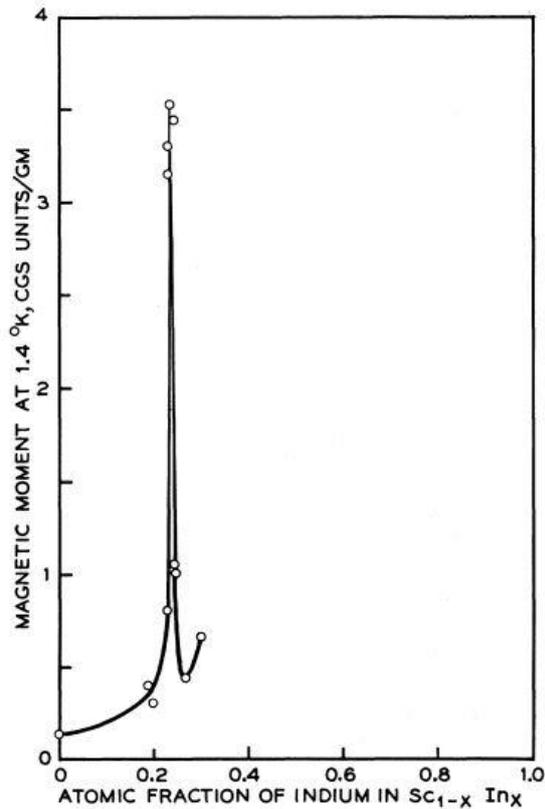


Figura 1.1: Momento magnético por grama em função do percentual de índio (*In*) de uma amostra de  $Sc_{1-x}In_x$  a uma temperatura de 1,4 K submetida a um campo externo de  $1,4 \times 10^3$  Gauss [1].

As ligas  $Sc_3In$  e  $ZrZn_2$  são classificadas como compostos intermetálicos ferromagnéticos itinerantes fracos [7], e suas propriedades magnéticas estão ligadas aos elétrons itinerantes da camada incompleta 3d. São chamadas de ferromagnéticos fracos por possuir uma fraca resposta magnética em comparação aos ferromagnetos tidos como fortes (*Fe, Co* e *Ni* e ligas intermetálicas destes elementos químicos) e apresenta baixas temperaturas de Curie (temperatura de transição magnética), como citado acima.

Do ponto de vista teórico, o modelo ferromagnético de Stoner [8] consegue explicar a maioria dos sistemas magnéticos formados a partir de elétrons itinerantes<sup>1</sup> em temperatura  $T = 0$ , mas tem dificuldades de prever resultados experimentais em temperaturas finitas  $T > 0$ , como a temperatura de Curie e a suscetibilidade magnética.

Observações realizadas em temperaturas extremamente baixas, no limite  $T \rightarrow 0$  K (quando as flutuações térmicas se tornam desprezíveis) mostraram que flutuações quânticas

<sup>1</sup> O modelo de elétrons itinerantes é usado na descrição das propriedades magnéticas dos metais da série 3d, formada pelos elementos Fe, Ni, Co e suas ligadas.

de densidade de spins [9] têm grande influência na resposta magnética destes sistemas são negligenciadas na teoria de Stoner do magnetismo itinerante. Para contornar esses problemas, Moriya [10] propôs uma solução teórica bem-sucedida para as discrepâncias entre os resultados teóricos e experimentais, a partir do desenvolvimento de uma teoria de renormalização auto-consistente (SCR - self-consistent renormalization). A teoria SCR funcionou muito bem para ferromagnetos itinerantes fracos, como  $Sc_3In$  e  $ZrZn_2$ , fornecendo assim uma descrição quantitativa das propriedades magnéticas destes sistemas [11].

De acordo com as previsões teóricas de Wohlfarth [12], as temperaturas de Curie de compostos ferromagnéticos fracos diminuem com a aplicação de pressão externa hidrostática. Essa previsão teórica se concretiza no composto  $ZrZn_2$  [13] [14] [15] [16], com a queda expressiva de  $T_c$ , até o seu desaparecimento a uma pressão de 8,5 kbar. No composto  $Sc_3In$  foi detectado um comportamento anômalo; um aumento linear da temperatura de Curie no intervalo entre 5,5 – 7,0 K, em função da pressão hidrostática até valores próximos a 6 kbar [17] [18]. Em princípio, a aplicação de pressão hidrostática causa um aumento da sobreposição entre os orbitais [19] na região próxima ao nível de Fermi ( $E_F$ ), causando assim uma diminuição na densidade de estados  $N(E_F)$  nesta região. Em seu trabalho, Grewe [18] sinalizou que a relação  $\frac{\partial N(E_F)}{\partial P}$  está diretamente relacionada à variação da magnetização  $M$ , através da modificação da população de elétrons ocupando os orbitais  $d$  nível de Fermi. Entretanto, algumas perguntas importantes continuam sem respostas, por exemplo: como a variação da pressão hidrostática modifica a densidade de estados no nível de Fermi, causando o crescimento ou diminuição de  $N(E_F)$ ? Qual a sua influência na modificação do parâmetro de interação de troca  $I$  [20]? As variações destes parâmetros sobre pressões extremas justificam o crescimento anômalo de  $\frac{dT_c}{dP} > 0$  no composto  $Sc_3In$ ? Ajudam a esclarecer o mecanismo físico responsável pela ordem magnética de longo alcance no composto estudado? Essas perguntas serão respondidas estudando teoricamente a evolução da densidade de estados e a variação da população dos elétrons do orbital  $Sc - d$  no nível de Fermi com a variação de pressão.

# 1.1 Propriedades físicas e eletrônicas do composto $Sc_3In$

## 1.1.1 Estrutura cristalina

A estrutura cristalina do composto  $Sc_3In$  [73] em pressão ambiente, como vista na Figura 4.1, é hexagonal compacta, tipo  $Ni_3Sn$  [74], com grupo espacial  $P6_3/mmc$ , #194 e módulo volumétrico (*bulk modulus*) igual a 64 GPa (cálculo teórico via DFT-GGA) [39]. Os parâmetros de rede experimentais encontrados por Matthias [73] em 1962 foram:

$$a = b = 6,421 \pm 0,005 \text{ \AA} \qquad c = 5,183 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

A célula unitária de  $Sc_3In$  é composto ao todo por oito átomos, sendo seis átomos de escândio e dois de índio. O vizinho mais próximo ao  $In$  é o  $Sc$ , com uma distância de aproximadamente 3,18 Å. Também temos a distância entre  $Sc-Sc$  sendo 3,21 Å e  $In-In$  é 4,52 Å. As posições atômicas dos  $In$  e  $Sc$  estão respectivamente em  $2c$  (simetria  $\bar{6}m2$ ) e  $6h$  (simetria  $mm$ ) [73], como podemos ver abaixo:

$$6Sc: (h); \left(x, 2x, \frac{1}{4}\right); \left(2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4}\right), \left(x, \bar{x}, \frac{1}{4}\right); \left(\bar{x}, 2\bar{x}, \frac{3}{4}\right); \left(2x, x, \frac{3}{4}\right); \left(\bar{x}, x, \frac{3}{4}\right); x = \frac{5}{6}$$
$$2In: (c); \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}\right)$$

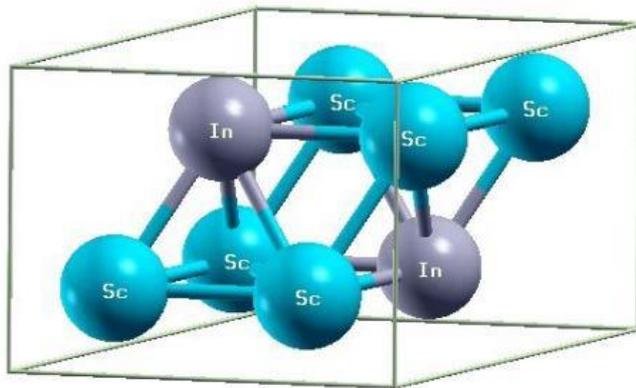


Figura 1.2: Estrutura cristalina hexagonal compacta do  $Sc_3In$  [75].

## 1.1.2 Estrutura eletrônica

Em 2002, Aguayo e Singh [39] estudaram a estrutura eletrônica e magnética do composto  $Sc_3In$  através da teoria do funcional da densidade (DFT). Todos os seus cálculos teóricos foram realizados com pseudopotencial tipo PAW [76], com método de parametrização da aproximação do funcional de troca-correlação (GGA e LDA) PBE. Utilizando o funcional tipo GGA-PBE, Aguayo encontrou valores de razão  $c/a = 0.809$  e momento magnético local igual a  $0,50 \mu_B/Sc$ . Entretanto, fazendo uso do funcional LSDA foi obtido um resultado do ponto de vista das propriedades magnéticas ligeiramente melhor, repostando um momento magnético local de  $0,35 \mu_B/Sc$ . Como podemos ver, o resultado da razão  $c/a$  foi consistente com os resultados experimentais encontrado por Matthias [1] (em torno de 0,807). Por sua vez, os resultados magnéticos encontrados por Aguayo foram muito divergentes daqueles encontrados experimentalmente, apenas se obtendo uma pequena melhora dos resultados do momento magnético/Sc quando utilizado o funcional tipo LSDA, lembrando que o intervalo dos valores de momento magnético experimentais estão entre  $0,035 - 0,066 \mu_B/Sc$  [1] [18] [77]. Utilizando o método de ondas planas aumentada linearizada de potencial total (*Full-Potential Linearized Augmented Plane-wave Method - FLAPW-DFT*) [78] [79] Jeong e Kwon [75] encontraram utilizando funcionais GGA e LSDA os momentos magnéticos locais de  $0,19 \mu_B/Sc$  e  $0,175 \mu_B/Sc$  respectivamente. Infelizmente os parâmetros da estrutura cristalina de equilíbrio encontrados não foram divulgados.

A figura abaixo mostra o cálculo da estrutura eletrônica de bandas para sistemas magnéticos e não magnética do composto  $Sc_3In$  em pressão ambiente, a partir da aproximação LDA para o cálculo da estrutura de bandas e LSDA para o cálculo. Podem notar na Figura 4.2 (a) uma grande concentração de bandas horizontais próximo ao nível de Fermi, no intervalo de energia entre  $-0,5$  e  $0,5 eV$ , indicando o caráter metálico do composto em questão o que indica uma grande densidade de estados nesta região, será através dos resultados dos cálculos de densidade de estados magnético e não magnético mostrados logo a seguir.

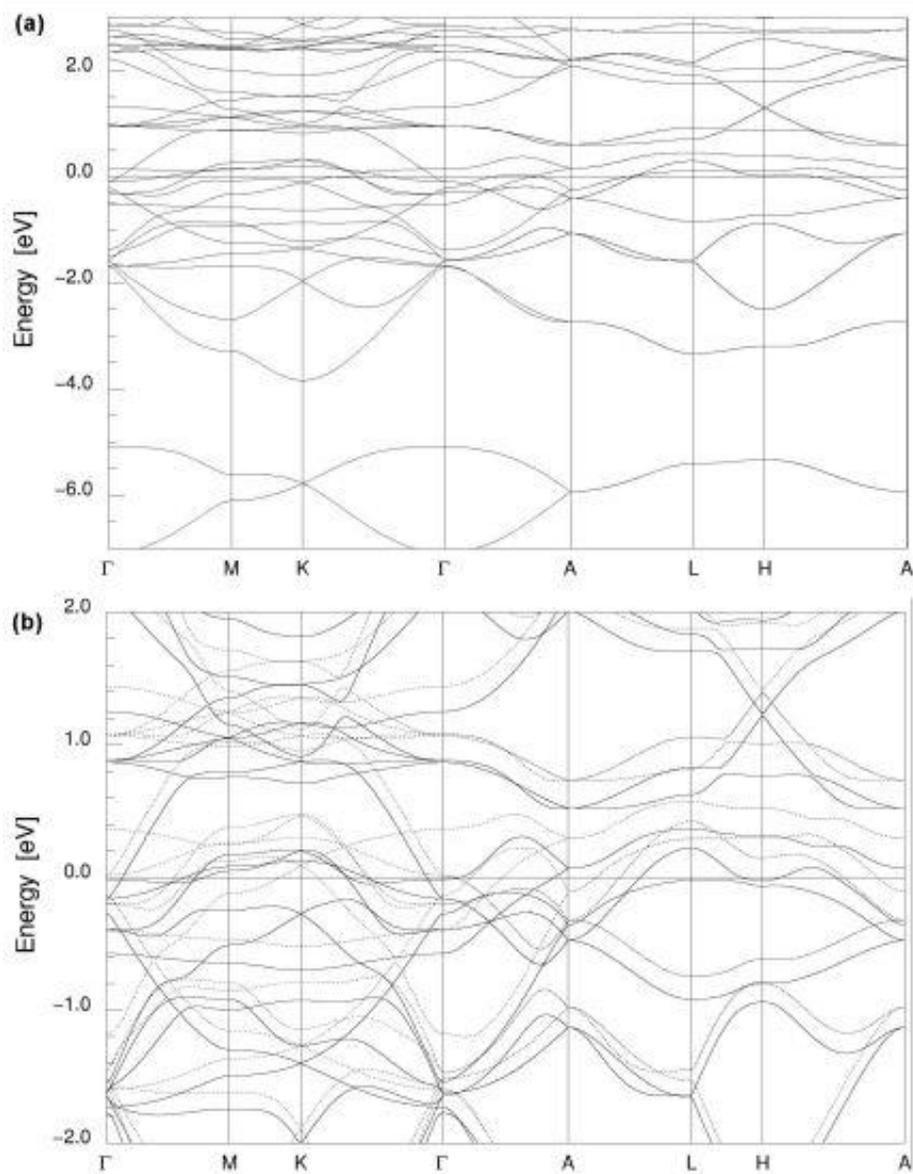


Figura 1.3: (a) representa a estrutura de bandas eletrônica não magnético do composto  $Sc_3In$  e (b) representa a mesma estrutura de bandas calculadas via aproximação LSDA do composto  $Sc_3In$  [75].

A densidade de estados total (DOS) e parcial (PDOS) com polarização de spin do composto  $Sc_3In$  em pressão ambiente é mostrada no próxima Figura 3.4. Podemos notar um intendo pico de estados para densidade de spins  $up$  (representando a linha preta no gráfico superior) próximo ao nível de Fermi no gráfico da densidade total. Quando analisamos a densidade de estados parcial polarizada, vemos que o orbital  $d - Sc$  tem grande representatividade (quando comparada ao orbital  $p - In$ ) quantidade de estados no nível de Fermi, mostrando suas propriedades magnéticas e elétricas do composto estudado.

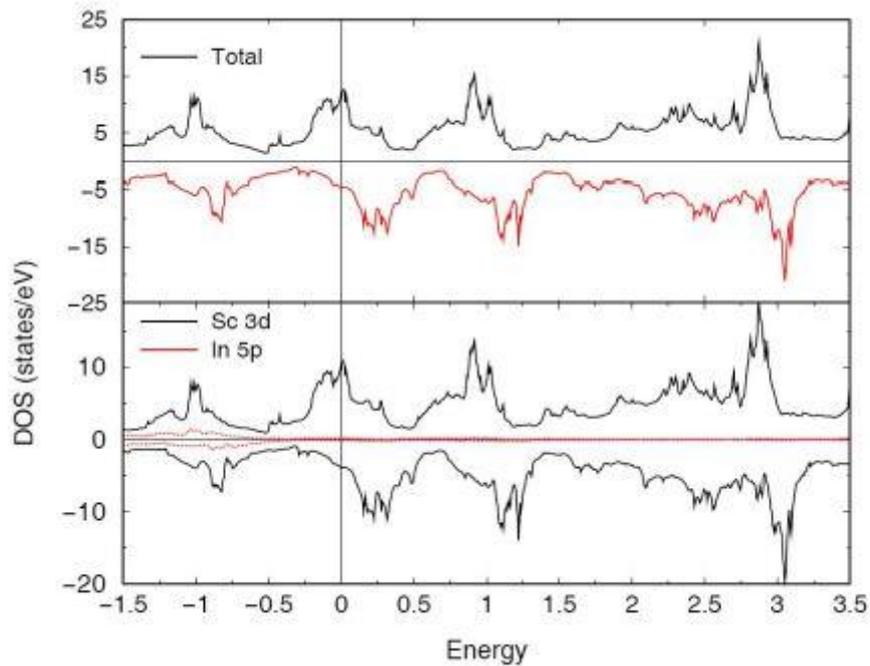


Figura 1.4: Densidade de estados total e parcial do composto  $Sc_3In$  [75].

## 1.2 Objetivos

O principal objetivo da tese é estudar a formação de uma ordem magnética espontânea de longo alcance do composto ferromagnético itinerante fraco  $Sc_3In$ , via caracterização eletrônica. O principal objetivo é compreender do mecanismo físico que gera aumento da temperatura de transição de fase submetida a pressões hidrostáticas ( $\frac{dT_c}{dP} > 0$ ). Para isso, foram realizados estudos na estrutura eletrônica do composto  $Sc_3In$ , via teoria do funcional densidade (DFT) [21], submetida à variação de pressão hidrostática, simuladas computacionalmente e combinada com dados experimentais fornecidas por colaboradores CBPF. Para alcançar o objetivo, foi realizado um estudo completo (em sua maior parte inédita na literatura) da variação dos principais parâmetros estruturais e eletrônicos do composto  $Sc_3In$  em função da pressão hidrostática. Estes resultados são correlacionados com as variações das propriedades magnéticas do composto estudo.

## 1.3 Organização da tese

A tese está organizada de seguinte maneira:

➤ Capítulo 2: Com o objetivo de facilitar o entendimento do leitor dos principais resultados desta tese, foi feita uma revisão breve das principais teorias que fundamentam o magnetismo e suas aplicações em elementos químicos e compostos.

➤ Capítulo 3: Apresenta uma visão geral do conceito de pressão aplicada sob sólidos e suas implicações para as propriedades físicas dos sólidos submetidos a estas pressões.

➤ Capítulo 4: Este capítulo é dedicado a exibição e comentários parciais dos resultados, encontrados neste trabalho sendo alguns deles publicados em artigo científico no período de doutoramento [22].

➤ Capítulo 5: As conclusões gerais são apresentadas.

## Capítulo 2

# Propriedades física de sistemas magnéticos

A mais de 3 mil anos, materiais magnéticos intrigam a humanidade, não somente por suas vastas aplicações tecnológicas, mas também por suas propriedades físicas estarem presentes em uma grande variedade de área do conhecimento científico. Para a indústria eletrônica, não há dúvidas, materiais com propriedades magnéticas são de vital importância, demandando bilhões de dólares em investimento em pesquisas científicas todos os anos [23].

Os três principais fenômenos de natureza magnética são: ferromagnetismo, diamagnetismo e paramagnetismo. As principais propriedades e características físicas destes sistemas magnéticos serão exploradas nesta seção. Um foco especial será dado as propriedades magnéticas do ferromagnetismo e comportamento magnético de caráter itinerante e localizado.

## 2.0 Propriedades dos fenômenos magnéticos

Começaremos nosso discurso definindo indução magnética  $\mathbf{B}$  (Neste trabalho de tese, as letras em negrito representam vetores). Lorentz conseguiu quantificar a força magnética gerada sobre uma carga de prova  $q$  usando a seguinte equação:

$$\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (2.1)$$

A grandeza física  $\mathbf{B}$  é chamada formalmente de indução magnética e  $\mathbf{v}$  a velocidade da carga elétrica em movimento. Este campo magnético tem unidade de medida em SI (Sistema internacional) o tesla (símbolo  $T$ ).

Uma das grandezas físicas mais importantes do magnetismo é o momento magnético ou momento de dipolo magnético. A forma mais simples de calcular o momento de dipolo magnético é pensar em uma corrente elétrica  $I$  percorrendo um circuito fechado de área  $A$ , então o momento magnético desse circuito é dado por:

$$\boldsymbol{\mu} = I \cdot \mathbf{A} \quad (2.2)$$

onde  $\mathbf{A}$  é um vetor com módulo igual a área  $A$ , com orientação perpendicular à superfície e sentido orientado pela regra da mão direita. O momento magnético responde ao campo e a energia potencial magnética gerada neste processo será  $U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu \cdot B \cdot \cos\theta$ , com  $\theta$  sendo o ângulo entre  $\boldsymbol{\mu}$  e  $\mathbf{B}$ . Nesta configuração, o torque que age sobre o dipolo é  $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$ , que orientar  $\boldsymbol{\mu}$  paralelo ao campo aplicado  $\mathbf{H}$ .

Em um meio material magnético, a magnetização  $\mathbf{M}$  é dada pelo momento magnético total  $\boldsymbol{\mu}$  por unidade de volume, conforme a equação abaixo:

$$\mathbf{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_i^n \boldsymbol{\mu}_i \quad (2.3)$$

Quando um campo magnético com intensidade  $\mathbf{H}$  é aplicado sobre um material, o material experimenta um fluxo magnético  $\mathbf{B}$  conforme a equação:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (2.4)$$

onde  $\mu_0$  é permeabilidade magnética no vácuo [24].

A suscetibilidade magnética  $\chi$  é uma medida quantitativa que mensura a capacidade de um material responder magneticamente à influência de um campo magnético externo aplicado sobre o material, o seu sinal tem a capacidade de classificar os materiais magnéticos em diferentes classes (como veremos na próxima sessão). Mesmo o material não apresentando espontaneamente ordenamento magnético, ele pode passar a apresentar resposta magnética quando aplicado sobre ele um campo magnético  $\mathbf{H}$ , gerando assim uma magnetização  $\mathbf{M}$ , que para campos fracos, será proporcional ao campo  $\mathbf{H}$ , com constante de proporcionalidade  $\chi$ :

$$\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H}. \quad (2.5)$$

A Figura 2.1 mostra uma representação esquemática de material paramagnético com suscetibilidade magnética positiva  $\chi > 0$ . Sem campo magnético aplicado sobre o material, os dipolos magnéticos não apresentam orientação definida, como consequência a magnetização total é nula  $\mathbf{M} = 0$ . Mas quando submetido a um campo magnético externo  $\mathbf{H}$  os momentos magnéticos se alinham paralelo ao sentido de  $\mathbf{H}$ , gerando uma magnetização não nula e suscetibilidade magnética positiva [25].

- Paramagnetismo ( $\chi > 0$ )

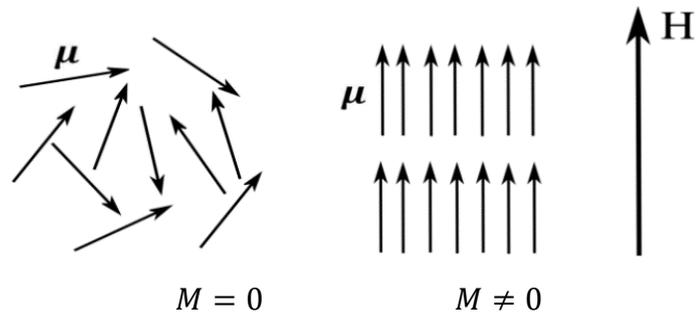


Figura 2.1: Momentos magnéticos quando submetidos à influência de um campo magnético externo  $\mathbf{H}$  em  $T = 0$ . Na figura da esquerda temos uma orientação aleatória, sem campo aplicado, fazendo esse sistema ter magnetização nula. Na figura da direita temos momento magnéticos orientados na direção do campo  $\mathbf{H}$ , gerando uma magnetização não nula.

No diamagnetismo, os momentos magnéticos se alinham antiparalelamente ao campo  $\mathbf{H}$ , em tentativa de blindar e anular o campo externo, como podemos ver na Figura 2.2. O fenômeno da levitação magnética [26] em supercondutores é um dos exemplos clássicos em que se pode observar o fenômeno do diamagnetismo, como podemos ver na Figura 2.3. Todos os materiais apresentam propriedades diamagnéticas, no entanto, na grande maioria das vezes o diamagnetismo é substancialmente mais fraco que o paramagnetismo (com exceção dos materiais supercondutores), sobrepujando sua ação.

- Diamagnetismo ( $\chi < 0$ )

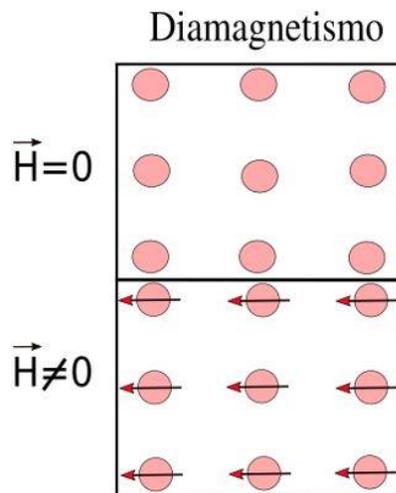


Figura 2.2: Representação esquemática de materiais diamagnéticos. Sem campo externo aplicado  $\mathbf{H} = \mathbf{0}$ , os átomos não apresentam momento magnético orbital, mas quando aplicamos um campo externo  $\mathbf{H} \neq \mathbf{0}$  existe a formação de um momento magnético orbital com sentido contrário ao campo aplicado.

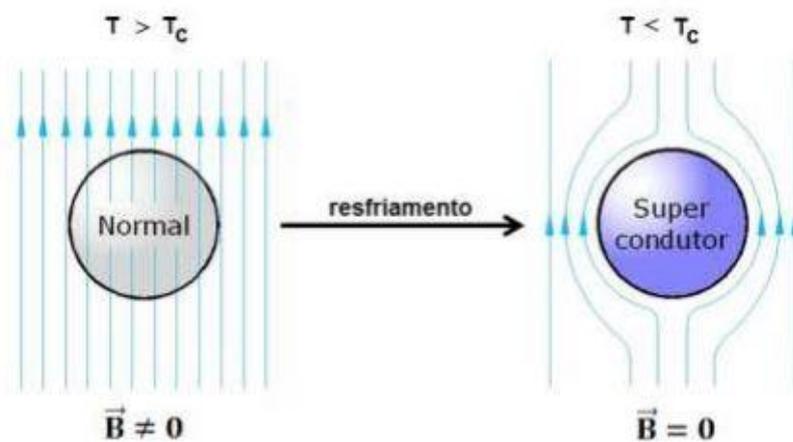


Figura 2.3: Em altas temperaturas (figura da esquerda) o campo magnético aplicada atravessa o material. Quando a temperatura é menor do que a temperatura crítica  $T_c$  o material está na fase supercondutora, apresentando diamagnetismo perfeito, repelindo todo campo magnético externo, de seu interior  $\vec{B} = \mathbf{0}$  [27].

Microscopicamente, no caso dos metais de transição, o magnetismo (principalmente em compostos ferromagnéticos) tem origem nos elétrons desemparelhados ocupando o orbital atômico  $3d$  e possui caráter tipicamente itinerante, com os elétrons da banda  $4s$  participando muito pouco (estão eletrostaticamente mais fortemente ligados ao núcleo atômico), já os elétrons  $4f$  tem caráter localizado nas terras raras, pois seu orbital tem um raio médio muito menor que as distâncias interatômicas, como consequência, a ordem magnética dos elétrons  $4f$  não surge por sobreposições de orbitais  $4f$  de átomos vizinhos como acontece nos orbitais  $3d$ .

A principal característica de um material naturalmente magnético é que apresentam momento de dipolo magnético espontâneo e uma ordem magnética também espontânea de longo alcance, como itinerante ou localizado. Os elétrons itinerantes não ficam confinados a um único átomo, podendo mover-se por toda a rede do cristal. Os elétrons com caráter localizado ficam em bandas mais internas dos átomos [24]. Na próxima sessão introduziremos os tipos mais comuns de magnetismo, com um enfoque mais criterioso ao ferromagnetismo, principal tema desse trabalho de tese.

## 2.1 Paramagnetismo

Um sistema de momentos magnéticos apontando para direções aleatórias, apresenta magnetização total nula  $\mathbf{M} = \mathbf{0}$ . Esse mesmo sistema na presença de um campo  $\mathbf{B}$ , cada momento interage apenas com o campo e não com seus vizinhos. O hamiltoniano resultante da interação com o campo pode ser inscrito como:

$$H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}. \quad (2.6)$$

Em  $T = 0$ , o estado de mínima energia é encontrado quando o momento magnético representado por  $\boldsymbol{\mu}$  estiver paralelo a  $\mathbf{B}$ . Quando todos os momentos estejam nessa configuração cria-se uma magnetização diferente de zero  $\mathbf{M} \neq \mathbf{0}$ . De uma forma simplificada, essa seria a origem do paramagnetismo. Para temperaturas maiores que zero  $T > 0$ , a agitação térmica, fará que nem todos os momentos de dipolo estejam paralelos ao campo. Portanto, a probabilidade do vetor momento magnético se alinhar com o campo ao longo do eixo z em um estado de equilíbrio térmico é dado pela distribuição de Maxwell-Boltzmann (M.B):

$$P(\mu_z) \propto \exp\left(\frac{\mu_z B}{\kappa_B T}\right). \quad (2.7)$$

Definindo a direção de  $B$  paralelo ao eixo z, temos que  $\mu_z$  é a componente em z do momento magnético (lembrando que  $\mu_z = \mu \cos\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre  $\mu_z$  e eixo z) e  $\kappa_B$  a constante de Boltzmann. Para  $T \rightarrow \infty$ , teremos  $P(\mu_z) \rightarrow 0$ .

No caso quântico  $\mu_z$  é discretizado, e seu vetor momento de dipolo magnético é função do momento ângulo total  $\mathbf{J}$ , como podemos observar na próxima equação:

$$\boldsymbol{\mu} = -\mu_B \tilde{g} \mathbf{J}, \quad (2.8)$$

onde:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \quad (2.9)$$

com  $\mu_B$  representando o magnéton de Bohr,  $\tilde{g}$  o fator adimensional chamada “razão giromagnética”,  $\mathbf{L}$  o momento angular orbital e  $\mathbf{S}$  o momento angular de spin. O sinal negativo na equação (2.8) mostra que o momento magnético está no sentido oposto ao momento angular total. Lembrando que as projeções do vetor  $\mathbf{J}$  são dadas por  $m_j = -j, -j + 1, j$ , então  $\mu_z$  pode ser escrito como:

$$\mu_z = -\mu_B \tilde{g} m_j. \quad (2.10)$$

Portanto, para encontrar a probabilidade de encontrar cada projeção do momento magnético possível  $m_j$  na direção  $z$ , substituiremos a equação (2.10) na equação (2.7), assim temos:

$$P(m_j) = \frac{\exp\left(\frac{-\mu_B \tilde{g} m_j B}{\kappa_B T}\right)}{Z}, \quad (2.11)$$

onde  $Z$  é a função de partição, definida como:

$$Z = \sum_{-j}^j \exp\left(\frac{-\mu_B \tilde{g} m_j B}{\kappa_B T}\right). \quad (2.12)$$

Agora podemos calcular a magnetização média  $\bar{M}$  por unidade de volume do nosso sistema através da seguinte relação:

$$\bar{M} = n \cdot \bar{\mu}_z, \quad (2.13)$$

onde temos  $n$  representando a densidade e  $\bar{\mu}_z$  a magnetização média de cada átomo. A ideia do cálculo do momento magnético média inicia por multiplicar o momento magnético médio de uma única partícula (como podemos ver na equação 2.10) pela soma de todos os valores possíveis de projeção, sendo esta equação escrita como:

$$\bar{M} = -n\mu_B \tilde{g} \sum_{m_j=-j}^j m_j P(m_j). \quad (2.14)$$

Agora substituímos a equação (2.11) em (2.14) e assim temos:

$$\bar{M} = -n\mu_B \tilde{g} \sum_{m_j=-j}^j m_j \frac{\exp\left(\frac{-\mu_B \tilde{g} m_j B}{\kappa_B T}\right)}{Z}. \quad (2.15)$$

Para limites de altas temperaturas  $\kappa_B T \gg \mu_B B$ , cada termo da somatória da função de partição  $Z$  terá probabilidade máxima (probabilidade igual a 1), então todos os termos da somatória serão iguais. Portanto em uma primeira aproximação podemos fazer:

$$Z \approx 2j + 1. \quad (2.16)$$

Também podemos expandir em series de Taylor em primeira ordem a exponencial do numerador da equação (2.15). Depois de algumas aproximações, a equação da magnetização média ficará com essa forma:

$$\bar{M} \approx \frac{n\mu_B^2 \tilde{g}^2 B j(j+1)}{3\kappa_B T}. \quad (2.17)$$

Através da equação (2.17), podemos encontrar a equação da susceptibilidade paramagnética, também chamada de susceptibilidade de Curie, dada por:

$$\chi_{Curie} = \frac{n\mu_B^2 \tilde{g}^2 \mu_0 j(j+1)}{3\kappa_B T}. \quad (2.18)$$

A última equação mostra que a susceptibilidade paramagnética é realmente positiva ( $\chi_c > 0$ ) e que seu valor tende a zero em temperaturas infinitas.

## 2.2 Paramagnetismo de Pauli

Quando submetemos um sistema de elétrons livres, sem interação, a um campo magnético  $\mathbf{H}$ , seus spins se acoplam com o campo, dando origem ao conhecido paramagnetismo de Pauli. A hamiltoniana que descreve a interação de um gás de elétrons livres na presença de um campo magnético  $\mathbf{H}$  é mostrada na expressão abaixo:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}_i|^2}{2m} + g\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i. \quad (2.19)$$

A hamiltoniana que descrever o acoplamento de único elétron, com o eixo z ao longo do campo  $\mathbf{H}$  é dado por [25]:

$$H_1 = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m} + g\mu_B H \cdot S_z, \quad (2.20)$$

onde  $\mathbf{k}$  representa o vetor de onda,  $\mathbf{S}_i$  o operador de spin  $\frac{1}{2}$ . O acoplamento do campo magnético com os spins é representado pelo último termo da direita, onde  $\mu_B = e\hbar/2m_e \approx 0.67k_B K/T$  é chamado magneton de Bohr e para momento magnético de spin é  $g = 2,0023$ . Aplicando agora o operador hamiltoniano em uma autofunção, teremos os autovalores de energia. Considerando as projeções do elétron ao longo de z do elétron, temos:

$$\epsilon(\mathbf{k}, \sigma) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m} - g\mu_B H \sigma, \quad (2.21)$$

onde temos  $\sigma = \pm 1$ , com  $\sigma = 1$  para spins *up* ( $\uparrow$ ) e  $\sigma = -1$  para spins *down* ( $\downarrow$ ). A grande função de partição de Fermi-Dirac é representada pela seguinte expressão:

$$\ln \Xi = \sum_j \ln \{1 + z \exp(-\beta \epsilon_j)\}, \quad (\sum_j \rightarrow \sum_{k,\sigma}) \quad (2.22)$$

onde  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ . Podemos expressar a grande função de partição para um gás de elétrons não interagentes da forma:

$$\ln \Xi = \sum_k \sum_\sigma \ln \left\{ 1 + z \exp \left( -\frac{\beta \hbar^2 k^2}{2m} + \beta \mu_B H \sigma \right) \right\} = \quad (2.23)$$

$$= VC \int_0^\infty \epsilon^{\frac{1}{2}} \{ \sum_\sigma \ln [1 + z \exp(-\beta \epsilon + \beta \mu_B H \sigma)] \} d\epsilon, \quad \sum_k \rightarrow VC \int d^3k$$

onde  $V$  é o volume,  $C$  são as constantes. Assim podemos escrever o logaritmo da grande função canônica como:

$$\ln \Xi = \ln \Xi_\uparrow + \ln \Xi_\downarrow,$$

$$\ln \Xi_{\uparrow\downarrow} = VC \int_0^\infty \epsilon^{\frac{1}{2}} \{ \ln [1 + z \exp(-\beta \epsilon \pm \beta \mu_B H \sigma)] \} d\epsilon. \quad (2.24)$$

O número médio de elétrons é dado pela relação:

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi. \quad (2.25)$$

Substituindo a equação (2.24) em (2.25) obtemos:

$$\begin{aligned} \langle N \rangle = VC \int_0^\infty \epsilon^{\frac{1}{2}} \{ \ln [1 + z^{-1} \exp(\beta \epsilon - \beta \mu_B H \sigma)] \}^{-1} d\epsilon \\ + VC \int_0^\infty \epsilon^{\frac{1}{2}} \{ \ln [1 + z^{-1} \exp(\beta \epsilon + \beta \mu_B H \sigma)] \}^{-1} d\epsilon. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Lembrando que número total de partículas é a soma dos valores esperados do número de ocupação de um orbital com spin *up* ( $\langle N_\uparrow \rangle$ ) e *down* ( $\langle N_\downarrow \rangle$ ), balizada pela distribuição de Fermi-Dirac.

$$N = \langle N_\uparrow \rangle + \langle N_\downarrow \rangle \quad N = \sum_j \langle n_j \rangle = \sum_j \{1 + \exp[\beta(\epsilon_j + \mu)]\}^{-1}. \quad (2.27)$$

Então temos:

$$\langle N_{\uparrow\downarrow} \rangle = VC \int_0^{\infty} \epsilon^{\frac{1}{2}} \{ [1 + z^{-1} \exp(\beta\epsilon \pm \beta\mu_B H\sigma)] \}^{-1} d\epsilon. \quad (2.28)$$

No limite de baixas temperaturas (Estado fundamental de energia),  $\beta \rightarrow \infty$ , então podemos escrever:

$$\epsilon^{\frac{1}{2}} [1 + z^{-1} \exp(\beta\epsilon - \beta\mu_B H\sigma)]^{-1} \approx \epsilon^{\frac{1}{2}}. \quad (2.29)$$

Tal que:

$$\langle N_{\uparrow} \rangle = VC \int_0^{\epsilon_F + \mu_B H} \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon = \frac{2}{3} VC (\epsilon_F + \mu_B H)^{3/2}. \quad (2.30)$$

Onde  $\epsilon_F$  é a energia de Fermi para temperatura  $T = 0$ .

Para encontrar  $\langle N_{\downarrow} \rangle$  para  $\beta \rightarrow \infty$ , faremos a mesma aproximação feita na última equação, assim encontramos:

$$\langle N_{\downarrow} \rangle = \frac{2}{3} VC (\epsilon_F - \mu_B H)^{3/2}. \quad (2.31)$$

As equações (2.30) e (2.31) demonstra como se a densidade de estados para os spins *up*  $\uparrow$  ( $\sigma = +1$ ) desloca-se no eixo de energia um valor de  $-\mu_B H$ . Já os elétrons com spins *down*  $\downarrow$  ( $\sigma = -1$ ) deslocando-se um valor de energia  $+\mu_B H$ .

O valor esperado magnetização pode ser escrita como:

$$M = (\langle N_{\uparrow} \rangle - \langle N_{\downarrow} \rangle) \mu_B. \quad (2.32)$$

Substituindo (2.27) e (2.28) em (2.30) temos:

$$M = \frac{2VC}{3} \mu_B \left[ (\epsilon_F + \mu_B H)^{3/2} - (\epsilon_F - \mu_B H)^{3/2} \right]. \quad (2.33)$$

O número total de elétrons é dado por:

$$N = \langle N_{\uparrow} + N_{\downarrow} \rangle = \frac{2}{3} VC \left[ (\epsilon_F + \mu_B H)^{3/2} + (\epsilon_F - \mu_B H)^{3/2} \right]. \quad (2.34)$$

Realizando algumas manipulações algébricas na equação (2.33) e (2.34), elas podem ser expressas da seguinte maneira:

$$M = \frac{2VC}{3} \mu_B \left[ \left(1 + \frac{\mu_B H}{\epsilon_F}\right)^{3/2} - \left(1 - \frac{\mu_B H}{\epsilon_F}\right)^{3/2} \right]. \quad (2.35)$$

Agora expandindo a expressão  $\left(1 \pm \frac{\mu_B H}{\epsilon_F}\right)$ , como:  $(1 \pm x)^{3/2} \approx 1 \pm \frac{3}{2}x + \frac{3}{8}x^2$ , e considerando apenas os termos em ordem dominante, então as equações (2.34) e (2.35) ficam:

$$M = 2VC \mu_B \epsilon_F^{3/2} \left( \frac{\mu_B H}{\epsilon_F} \right) \quad (2.36)$$

$$N = \frac{4}{3} VC \epsilon_F^{3/2}. \quad (2.37)$$

Substituindo as equações (2.36) em (2.37), temos:

$$M = \frac{3}{2} N \mu_B \frac{\mu_B H}{\epsilon_F}. \quad (2.38)$$

Utilizando a equação  $\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{T=0, V, N, H=0}$ , temos:

$$\chi = \frac{3N \mu_B^2}{2\epsilon_F}. \quad (2.39)$$

A última resultado é chamado susceptibilidade de Pauli.

## 2.3 Hamiltoniano de Heisenberg

Explicar a origem do ferromagnetismo é tentar entender por que alguns materiais apresentam magnetização espontânea na ausência de campo magnético externo. Essa pergunta não é simples de ser respondida, portanto, vamos começar pelo modelo mais simples de todos, fazendo uso de uma descrição fenomenológica que se inicia com a suposição que os spins estão presos em sítios como ilustrado na Figura 2.6, e se acoplam apenas em pares através de um produto escalar dos spins com seus vizinhos mais próximos, a Hamiltoniano de Heisenberg é escrita como:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (2.40)$$

onde  $J_{ij}$  e  $S$  são respectivamente a constante de acoplamento (dependente da distância entre os spins) de spin,  $i, j$  são os sítios da rede e  $\langle i, j \rangle$  mostra que os íons interagem apenas com seus

primeiros vizinhos. O hamiltoniano é invariante sobre rotação e tem caráter puramente fenomenológico (não advém de primeiros princípios).

A Figura 2.6 mostra a relação estreita entre o sinal da constante de acoplamento  $J$  e o ordenamento magnético do sistema. Quando  $J > 0$ , para minimizarmos a energia do hamiltoniano, o produto interno dos spins  $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  precisa ser máximo, sendo possível com o alinhamento paralelo dos spins, gerando uma magnetização não nula  $\mathbf{M} \neq \mathbf{0}$ . Quando temos  $J < 0$ , o alinhamento precisa ser antiparalelo para que o hamiltoniano seja minimizado, gerando uma magnetização resultando nula  $\mathbf{M} = \mathbf{0}$ . No primeiro caso temos um comportamento típico ferromagnético, com todos os spins alinhados paralelamente, já no segundo caso, temos um comportamento tipicamente antiferromagnético, com seus spins alinhados antiparalelamente. Mesmo com magnetização nula, os antiferromagnetos apresentam ordem magnética de longo alcance, pois os spins não estão alinhados aleatoriamente, mas sim organizados, ao contrário do caso paramagnético.

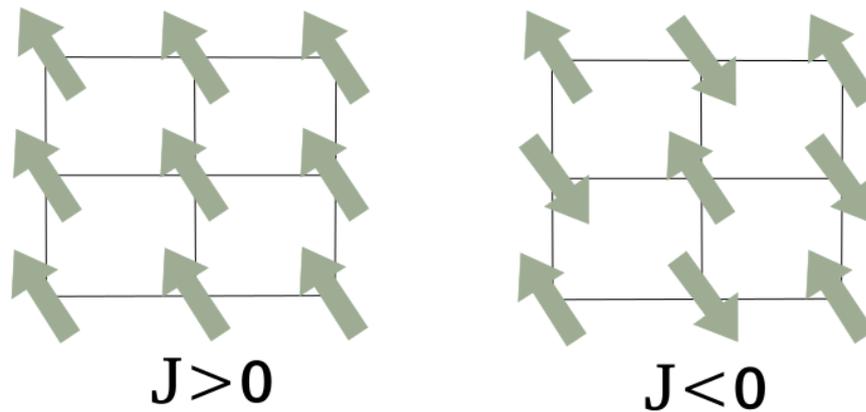


Figura 2.4: Ordenamento de duas redes de spins. A esquerda uma rede de spins organizada apontando na mesma direção, representando um estado ferromagnético. A direita o alinhamento antiparalelo dos spins, representado um estado antiferromagnético.

## 2.4 Teoria de campo médio de Curie-Weiss

Neste capítulo estudaremos a teoria de campo médio que nos fornece uma explicação quantitativa da transição de fase paramagnética para ferromagnética. Sendo ela uma abordagem que ajuda a explicar o fenômeno das transições de fase quando a temperatura chega entorno da transição.

Como estudamos no capítulo anterior, o ferromagnetismo pode ser descrito efetivamente pela hamiltoniana de Heisenberg descrita na equação (2.40). Utilizando o hamiltoniano de Heisenberg realizaremos uma análise do sistema formado por um spin sob a influência de seus primeiros vizinhos. O hamiltoniano que descreve a interação desse spin com os demais spins localizados em outros sítios  $j$  é dado pela seguinte equação:

$$H_i = -J \left( \sum_j \mathbf{S}_j \right) \cdot \mathbf{S}_i, \quad (2.46)$$

lembrando que o somatório em  $j$  se estende apenas aos primeiros vizinhos, podendo assim ser associado a um número de coordenação  $z$ .

A hamiltoniana de um spin sob a influência de um campo magnético  $\mathbf{B}$  é dada por:

$$H = g\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}. \quad (2.47)$$

Portando, podemos associar o hamiltoniano de Heisenberg mostrada na equação (2.46) com um campo magnético efetivo gerado pelos primeiros vizinhos do spin, localizados nos sítios  $j$  através da equação (2.47). Assim construímos uma hamiltoniana efetiva inscrita desta forma:

$$g\mu_B \langle \mathbf{B}_{ef} \rangle = -Jz \langle \mathbf{S} \rangle, \quad (2.48)$$

onde  $z$  são os primeiros vizinhos, chamado de número de coordenação e  $\langle \mathbf{S} \rangle$  o spin médio em casa sítio.

Na aproximação de campo médio, o módulo do momento magnético [29] é dada por (para mais informações sobre o tema veja Pg 70 da referência):

$$\bar{m} = \mu_B \tanh \left( \frac{\mu_B \langle B_{ef} \rangle}{kT} \right). \quad (2.49)$$

O momento magnético está relacionando com o momento de spin [29], através da relação  $\bar{m} = -2 \cdot \mu_B \langle S \rangle$ , assim a equação (2.49) pode ser expressa como:

$$\langle S \rangle = \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{Jz\langle S \rangle}{2kT}\right). \quad (2.50)$$

Chegamos a uma equação auto-consistente, com relação ao valor médio. Primeiramente, podemos observar facilmente que  $\langle S \rangle = 0$  (fase paramagnética) é uma solução que satisfaz a equação. Para temperatura altas, no limite de  $T \rightarrow \infty$ , o argumento da tangente hiperbólica é muito pequeno, fazendo com que  $\langle S \rangle \rightarrow 0$ , e o sistema tende a um estado paramagnético. Para temperaturas pequenas, no limite de  $T \rightarrow 0$ , a média de spin no argumento da tangente hiperbólica começa a se tornar significativa, fazendo com que  $\langle S \rangle \neq 0$ , tendendo então a uma fase ferromagnética. Já a temperatura de transição entre os dois regimes (para-ferromagnético) representa a temperatura crítica  $T_c$ . A temperatura de transição é encontrada quando a derivada de  $\langle S \rangle$  na origem ( $\langle S \rangle = 0$ ) é igual a unidade, como podem ver na equação abaixo:

$$\frac{d}{d\langle S \rangle} \left[ \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{Jz\langle S \rangle}{2kT}\right) \right]_{\langle S \rangle=0} = 1. \quad (2.51)$$

Substituindo  $T = T_c$  na última equação temos:

$$T_c = \frac{Jz}{4k}. \quad (2.52)$$

Isso mostra que a temperatura crítica aumenta em função do acoplamento  $J$  entre os spins. Portanto, quando maior o acoplamento entre os spins, maior será a temperatura para forçar uma transição de fase.

Para escrever a equação (2.50) em função da magnetização média  $\langle M \rangle$ , basta substituir  $J$  da equação (2.52),  $\langle M \rangle = n\langle m \rangle$ , onde  $\langle m \rangle = -2 \cdot \mu_B \langle S \rangle$  em (2.50), e assim temos:

$$\langle M \rangle = n\mu_B \tanh\left(\frac{\langle M \rangle T_c}{n\mu_B T}\right). \quad (2.53)$$

Obtermos agora uma equação auto-consistente para a magnetização. Para limites de interesse físico, podemos encontrar uma equação mais simples para a magnetização do sistema, como no caso em que estamos próximo a transição de fase ferro-paramagnética, fazendo onde  $0 < \frac{T_c - T}{T} \ll 1$ . Nesta condição então temos que  $x = \frac{\langle M \rangle T}{n\mu_B T_c} \ll 1$ , próximo a transição de fase  $x$  é muito pequeno, então podemos expandir a equação (2.53) em series de Taylor, tornando a equação mais simples de ser resolvida. Considerando o argumento da  $\tanh x = \frac{T_c}{T} x$  muito pequena, no limite tendendo a zero, pois  $\langle M \rangle$  tende a zero, verifica-se:

$$\tanh(x) = x - x^{3/2}.$$

Onde,

$$\langle M \rangle \approx \frac{n}{\mu_B(x - x^{3/2})}. \quad (2.54)$$

Então temos que:

$$\langle M \rangle \propto (T - T_c)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.55)$$

onde constatamos que a magnetização, temperatura crítica e expoente crítico  $\xi = \frac{1}{2}$  são determinados, conforme esperado para a teoria de campo médio. Lembrando que esse expoente crítico não coincide exatamente com resultados experimentais, dado que no ponto crítico as flutuações térmicas se tornam determinante.

Na presença de um campo externo  $\mathbf{B}$ , a hamiltoniana efetiva descrita na equação (2.47) é escrita desta forma:

$$H_{ef,i} = g\mu_B(\langle \mathbf{B}_{ef} \rangle + \mathbf{B}) \cdot \mathbf{S}_i. \quad (2.56)$$

Seguindo mesmos passos intuitivos anteriores, a equação da magnetização média partindo da equação (44) é dada por:

$$\langle M \rangle = n\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{kT} + \frac{\langle M \rangle T_c}{n\mu_B T}\right). \quad (2.57)$$

Podemos observar que mesmo na fase paramagnética esperamos uma magnetização não nula  $\langle M \rangle \neq 0$ , uma vez que agora existe um campo magnético para orientar os spins. Portanto, em  $T > T_c$  e  $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ , temos  $\mathbf{M} = \mathbf{0}$ . Quando aplicamos um campo magnético externo fraco, o material vai responder linearmente (como vimos na primeira sessão deste capítulo) e a constante de proporcionalidade representa a susceptibilidade ( $M = \chi H$ ).

Para campos fracos, o argumento da tangente hiperbólica na equação (2.57) é muito pequeno, porque  $M$  é pequeno, dado que estamos na vizinhança da temperatura crítica e a transição de fases é contínua. Assim, podemos expandir em série de Taylor até a primeira ordem a tangente hiperbólica. Consequentemente temos uma equação linear:

$$\langle M \rangle \approx n\mu_B \left(\frac{\mu_B B}{kT} + \frac{\langle M \rangle T_c}{n\mu_B T}\right). \quad (2.58)$$

Rearranjando a última equação e isolado a magnetização, temos a seguinte equação:

$$\langle M \rangle = \frac{n\mu_B^2 B}{k(T - T_c)} \quad (2.59)$$

Lembrando que  $M = \chi H$  e  $B = \mu_0 H$ , obtemos a equação da susceptibilidade corrigida a partir da equação (2.48):

$$\chi = \frac{n\mu_B^2 \mu_0}{k(T - T_c)} \quad (T > T_c). \quad (2.60)$$

A equação acima representa expressão da lei de Curie-Weiss. Isso mostra que se estivermos lidando com um material paramagneto puro  $T_c = 0$ , nossos cálculos recuperam a lei de Curie discutida na primeira sessão neste capítulo, onde a susceptibilidade é proporcional ao inverso da temperatura. Tem-se uma expressão que relaciona a susceptibilidade à temperatura crítica do material. Podemos notar que em regimes de altas temperaturas  $T \gg T_c$ , a equação (2.60) recupera a lei de Curie e para  $T = T_c$  a susceptibilidade diverge, comportamento comum em toda transição de fase de natureza contínua.

## 2.5 Magnetismo de elétrons itinerantes

Existem duas vertentes antagônicas para tentar explicar a origem do magnetismo: a itinerante e a localizada. Com a localizada sendo tratada no espaço real, formulada por Heisenberg (1928). Já a itinerante no espaço recíproco (espaço dos momentos), formulada por Block (1929). A primeira teoria a considerar as propriedades ferromagnéticas de elementos metálicos foi Slater em 1936, através da tentativa de calcular a energia de troca de elétrons desemparelhados correspondente ao orbital  $3d$  do níquel [33].

Nas últimas duas sessões, introduzimos teorias que lidam com sistemas localizados, onde tentamos elucidar o nascimento do ferromagnetismo espontânea através do ordenamento magnético espontâneo (abaixo da temperatura de ordenamento magnético  $T_c$ ), advindo da interação de troca. Neste contexto, as terras raras são os melhores exemplos de magnetismo localizado, pois os elétrons que contribuem para o efeito magnético estão localizados na camada  $4f$ , sendo brindados pelos elétrons das camadas  $5d$  e  $6s$  [24]. Os elementos que melhor representam o magnetismo itinerante são os metais de transição, como exemplo o

grupo do ferro e suas ligas, onde os elétrons da banda  $3d$  são os responsáveis pelo magnetismo, com uma pequena participação elétrons ocupando a banda  $4s$ .

Na realidade, o comportamento magnético localizado e itinerante se encontram em dois extremos, sendo o comportamento magnético da grande maioria das ligas magnéticas encontradas na natureza pode ser descrito em termos de ambas as teorias.

O termo “itinerante” refere-se ao comportamento dos elétrons que participam do fenômeno magnético. Nos metais, os elétrons itinerantes não são ligados a nenhum íon, podendo se deslocalizar livremente por toda a rede. Este deslocamento foi descrito inicialmente por Bloch, que parte da hipótese de elétrons independente de Sommerfeld. Em suma, a teoria de Bloch estuda a função de onda eletrônica  $\psi(\mathbf{r})$  na presença de um potencial externo  $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  com a periodicidade de rede. Esse modelo serviu de base para a formulação da teoria do magnetismo itinerante.

A teoria dos elétrons itinerantes pode ser usada para explicar o ferromagnetismo dos elétrons  $3d$  dos metais de transição e o paramagnetismo de Pauli (independente da temperatura) nos metais alcalinos. O magnetismo advindo dos elétrons itinerantes é também chamado de magnetismo de banda, pois seus elétrons formam bandas. Esse contínuo de energia é formado quando átomos individuais se aproximam para formar os materiais metálicos puros ou ligas de metais. Quando átomos estão distantes entre si, com  $r \rightarrow \infty$ , não existe a formação de bandas, apenas estreitos estados atômicos nos átomos individuais. Com a diminuição das distâncias  $r$  entre os átomos em direção ao ponto de equilíbrio  $r \rightarrow r_0$ , as faixas (ou bandas) dos orbitais se alargam, formando um contínuo. As bandas de diferentes orbitais podem se sobrepor (hibridização), como podemos ver no caso do ferro, mostrada na figura abaixo [24].

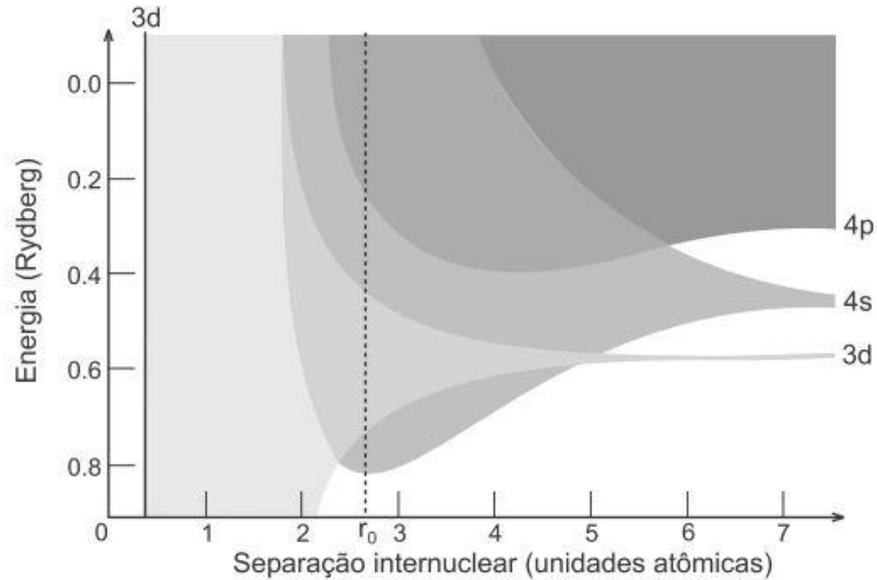


Figura 2.5: Dispersão de energia em função da distância de separação atômica  $r$ . Podemos ver claramente a sobreposição das bandas 3d e 4s na região de equilíbrio  $r = r_0$  [24].

## 2.6 Teoria de Stoner do ferromagnetismo

Em 1938, Stoner [34] criou um modelo teórico simples para explicar o ferromagnetismo de elétrons itinerantes (elétrons de condução). Seu modelo se baseia na interação elétron-elétron, descrita no arcabouço da teoria de campo médio [35] [36]. Portanto, o campo molecular seria a média do campo magnético que um elétron sente, devido aos restantes dos elétrons do sistema metálico [37].

Em sistemas formados por um conjunto de elétrons não interagente em seu estado fundamental ( $T = 0K$ ), sem atuação de um campo magnético externo, todos os estados eletrônicos estariam ocupados até o nível de Fermi. Quando um campo magnético diferente de zero é ligado, surge uma energia de magnitude  $\mu_B \mathbf{B}$ . O sinal da energia depende do sentido do campo em relação ao spin dos elétrons. Neste contexto podemos identificar os spins dos elétrons como spins *up* e *down*. Esse ganho de energia causa um deslocamento das bandas de spins, surgindo assim uma magnetização diferente de zero gerada por um campo de indução  $\mathbf{B}$ .

Para tentar explicar a magnetização espontânea, Stoner considerando um campo molecular  $\mathbf{B}_m$  que é responsável por deslocar as bandas de spins *up* e *down* em sentidos

opostos, com magnitude  $2\delta E$ , gerando assim a magnetização espontânea gerada a partir do desbalanço da quantidade de spins *up* e *down*, como podemos ver na figura abaixo.

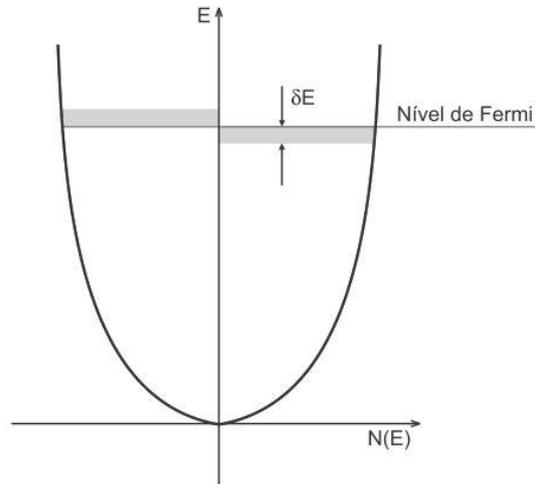


Figura 2.6: Densidade de estados das bandas spins *up* e *down* [24].

Como consequência direta do rearranjo dos elétrons, temos um aumento de energia cinética do nosso sistema em  $T = 0 K$  dado por:

$$\Delta E_k = \frac{1}{2}(n_\uparrow - n_\downarrow)\delta E. \quad (2.62)$$

Sabendo que em sistema magnetizados ( $N_\uparrow - N_\downarrow \neq 0$ ), onde  $N_\uparrow$  representa o número de elétrons com spin *up* e  $N_\downarrow$  número de elétrons com spin *down*, para pequenas variações de energia  $\delta E$  temos:

$$D_{EF} \delta E = (n_\uparrow - n_\downarrow). \quad (2.63)$$

onde  $D_{EF}$  é a densidade de estados paramagnética (não magnética) no nível de Fermi. Portanto, a equação da energia cinética por ser escrita como:

$$\Delta E_k = \frac{1}{2}D_{EF} \cdot (\delta E)^2. \quad (2.64)$$

A magnetização das bandas desdobradas, como podemos ver na Figura 2.9 é dada como:

$$M = \mu_B(n_\uparrow - n_\downarrow) \quad (2.65)$$

A interação entre a magnetização e o campo médio moléculas  $B_m$  é descrita pela hamiltoniana:

$$H_m = -\frac{1}{2}M \cdot B_m, \quad (2.66)$$

onde a constante  $\frac{1}{2}$  mostra que a hamiltoniana acima descreve a interação da magnetização com um campo médio molecular produzido pela magnetização dos restantes dos elétrons no sistema [24]. Substituindo agora a equação (2.65) em (2.66), a hamiltoniana fica escrita desta forma:

$$H_m = -\frac{1}{2}\lambda_m\mu_B^2(n^2 - 4n_\uparrow n_\downarrow). \quad (2.67)$$

Em que  $\lambda_m\mu_B^2 = I$  é chamada parâmetro de Stoner ou constante de acoplamento de Stoner. Essa constante será de fundamental importância para entendermos as relações entre temperatura crítica de transição de fase magnética  $T_c$  (temperatura de Curie) com a variação da densidade de estados paramagnética em função da pressão hidrostática em compostos ferromagnéticos itinerantes fracos.

Podemos escrever também, fazendo  $n_\uparrow = n_\downarrow = \frac{n}{2}$  é dado por:

$$\Delta E_m = -\frac{1}{2}In^2\left(\frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n}\right). \quad (2.68)$$

Substituindo a equação (2.63) em (2.68) temos:

$$\Delta E_m = -\frac{1}{2}I.(D_{EF}.\delta E)^2, \quad (2.69)$$

Lembrando que o número total de elétrons é  $N = N_\uparrow + N_\downarrow$ , e substituindo essa relação na equação 34, encontramos facilmente o número de elétrons *up* e *down* da seguinte forma:

$$N_\uparrow = \frac{1}{2}(N + D_{EF}.\delta E) \quad (2.70)$$

$$N_\downarrow = \frac{1}{2}(N - D_{EF}.\delta E).$$

A variação da energia total do nosso sistema é dada pela seguinte relação:

$$\Delta E_T = \Delta E_k + \Delta E_m. \quad (2.71)$$

Substituindo as equações (2.64) e (2.69) na equação 66, obtemos:

$$\Delta E_T = \frac{1}{2}D_{EF}.\delta E(1 - ID_{EF}). \quad (2.72)$$

A partir da equação de energia total, podemos definir as condições para que a minimização de energia seja alcançada, dando espaço para o surgimento de uma ordem

magnética espontânea de longo alcance. Para isso ser possível, temos que respeitar a seguinte condição:

$$(1 - ID_{EF}) < 0. \quad (2.73)$$

Consequentemente temos:

$$\begin{cases} \text{Se } ID_{EF} > 1, \Delta E_T \text{ é mínimo para } M \neq 0 \\ \text{Se } ID_{EF} < 1, \Delta E_T \text{ é mínimo para } M = 0 \end{cases}$$

Finalmente temos a condição necessária para a formação de uma ordem magnética de acordo com o modelo de Stoner do ferromagnetismo em  $T = 0 K$ , chamado critério de Stoner:

$$ID_{EF} > 1. \quad (2.74)$$

A magnitude do critério de Stoner mostra o nível da resposta ferromagnetismo contida em altos valores de densidade de estados  $D_{EF}$  e da interação elétron-elétron  $I$  [24]. Logo abaixo na Tabela 2.1 com alguns valores do produto  $ID_{EF}$ , e podemos observar que os ferromagnetos tipo “fortes” ( $Fe, Ni$ ) [35] apresentam alto valores deste produto, bem diferente de elementos não magnéticos como o chumbo  $Pb$  e ferromagnetos tipo “fracos” com baixo valores de  $ID_{EF}$  como o  $ZnZr_2$  [36].

Como podemos observar, o modelo de Stoner consegue detectar a predisposição ao ferromagnetismo, através de um critério muito simples. No entanto, para temperaturas finitas  $T > 0$ , o modelo tem falhas importantes, principalmente por não conseguir prever a comportamento tipo Curie-Weiss [37], e a susceptibilidade magnética.

Uma maneira de encontra a magnetização e o momento magnético em função explicitamente do critério de Stoner, expandindo a energia cinética do sistema de elétrons itinerantes dado pela equação (2.64):

$$\Delta E_k = D_{EF} \delta^2 - \frac{3}{4} D_{EF} F_1 \delta^4 + \dots = \frac{1}{D_{EF}} M^2 + \frac{1}{4 D_{EF}^3} F_1 M^4 + \dots \quad (2.78)$$

$$F_1 = \left( \frac{D_{EF}'}{D_{EF}} \right)^2 - \left( \frac{D_{EF}''}{3 D_{EF}} \right),$$

onde  $D_{EF}'$  e  $D_{EF}''$  são as derivadas primeira e segunda respetivamente da densidade de estados paramagnética no nível de Fermi. A energia de troca usada por Sletor [33] no ferromagnetismo do níquel, tendo como base o método *tight-binding* é dado como:

$$E_{Troca} = \frac{1}{4} n^2 - IM^2, \quad (2.79)$$

$$n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}, \quad M = \frac{1}{2}(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}),$$

onde  $N$  é o número total de elétrons. A energia total do sistema é encontrada a partir das equações (2.78) e (2.79), sendo escrita desta forma:

$$E_T = \frac{1}{D_{EF}}(1 - ID_{EF})M^2 + \frac{1}{4D_{EF}^3}F_1M^4 + \dots \quad (2.80)$$

Para pequenos valores de magnetização e para valores positivos de  $F_1$ :

$$M = D_{EF} \left[ 2 \frac{(ID_{EF} - 1)}{F_1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.81)$$

Mesmo a magnetização espontânea não existindo para  $ID_{EF} < 1$ , a susceptibilidade magnética é escrita como [10]:

$$\chi = \frac{1}{2} \frac{D_{EF}}{(1 - ID_{EF})}, \quad (2.82)$$

onde  $\frac{1}{(1 - ID_{EF})}$  é chamado de fator de melhoramento de Stoner.

Se um campo molecular atua sobre um único elétron, pode comparar essa atuação como campo externo  $\mathbf{H}$  atuando neste elétron. Portanto, a variação da magnetização escrita na equação (2.81) em função de  $\mathbf{H}$  fornece uma susceptibilidade uniforme para o caso limite de  $M \rightarrow 0$ , como escrito logo abaixo:

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - I\chi_0}.$$

Desta forma, o fator de melhoramento de Stoner é melhor entendido, pois podemos notar que a susceptibilidade tem seu valor aumentado em relação a  $\chi_0$ . Este último caso pode ser generalizado utilizando um campo magnético não uniforme  $h(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} h(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ , onde  $\mathbf{q}$  representando o vetor de onda e  $\omega$  a frequência. Por meio da componente de Fourier  $\chi_0(\mathbf{q}) = \left. \frac{\delta m(\mathbf{q})}{\delta h(\mathbf{q})} \right|_{m(\mathbf{q}) \rightarrow 0}$ , podemos escrever:

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{\chi_0(\mathbf{q})}{1 - I\chi_0(\mathbf{q})}.$$

As medidas de magnetização  $\mathbf{M}$ , detecta uma dependência da temperatura em  $T^2$  [9], mas esse fato se contrapõe ao resultado  $T^{3/2}$  encontrado experimentalmente para o *Fe*, *Co* e *Ni* [37] [38], além de não conseguir prever uma transição ferro-paramagnético. Vários

trabalhos [39] [40] [41] mostram a importância das flutuações de densidade de spins para conseguir modelar as propriedades magnéticas de compostos ferromagnetos itinerantes fracos.

A teoria de Stoner consegue detectar o ferromagnetismo, mas negligência flutuações de densidade de spin. Para tentar resolver essa deficiência, Moriya [41] desenvolveu uma teoria de renormalização auto-consistente (*self-consistent renormalization* - SCR) de flutuação de densidade de spin, que conseguiu contornar os problemas advindos da modelo de Stoner. A teoria descreve quantitativamente com bastante precisão nas observações experimentais, principalmente de compostos como o  $Sc_3In$ ,  $ZnZr_2$ .

Tabela 2.1: Alguns valores do critério de Stoner.

Elemento/Liga	$ID_{EF}$
Fe [2]	1,5 – 1,7
Ni [2]	2,1
Pb [2]	-0,8
$ZnZr_2$ [3]	1,01

## 2.7 Teoria Flutuação de Spin para elétrons itinerantes

Como visto na última sessão, o modelo de Stoner que representa uma teoria de campo médio em temperaturas finitas não consegue prever a susceptibilidade de Curie-Weiss, comum em quase todos os ferromagnetos, além de que o valor da temperatura crítica é maior pelo menos uma ordem de magnitude quando comparamos com resultados experimentais [10]. Um exemplo da deficiência do método de Stoner em calcular a temperatura crítica dos elementos Fe, Co e Ni foi mostrada a partir dos resultados calculados por Gunnarsson [42], onde teoricamente o método de Stoner previa valores de  $T_c$  no intervalo de 4400 K – 6200 K, 3300 K – 4800 K e 2900 K respectivamente para esses elementos, contra os valores experimentais de 1040 K, 1390 K e 630 K.

Na última sessão, vimos que o modelo de Stoner é baseado na divisão de bandas de spins *Up* e *down*. Essa divisão se anula em temperaturas  $T > T_c$ , não conseguindo descrever o comportamento paramagnético. Com o intuito de sanar essa dificuldade, Korenman e

Prange propusera uma teoria de bandas local [43] [44] [45], onde assumia que em altas temperaturas, mesmo não existindo divisão de bandas em média, mas localmente a divisão era diferente de zero. Esse método trabalhava não com a existência de uma ordem magnética de longo alcance, mas com a formação de momentos locais, que lembrava uma ordem magnética de curto alcance. Entretanto, o método mostrou-se não compatível com resultados experimentais advindos dos elementos *Fe* e *Ni*, que mostraram incompatibilidade com uma ordem magnética de curto alcance, calor específico e susceptibilidade magnética.

A aproximação estática e dinâmica de Hartree-Fock teve esse mesmo intuito em modelar o comportamento de compostos magnéticos itinerantes utilizando como base o modelo de bandas e a teoria de Stoner. Sua tentativa fracassou em tentar prever a temperatura de Curie e Néel, prevendo valores bem superiores em comparação aqueles encontrados experimentalmente. Também não conseguiu prever a dependência  $T^{\frac{3}{2}}$  da magnetização em baixas temperaturas dos elementos *Fe*, *Co* e *Ni*. Um dos caminhos para tentar resolver esses problemas foi através de uma renormalização do estado de equilíbrio com a introdução de efeitos de flutuações de spin, incluindo ondas de spins em baixas temperaturas [10] [46].

A introdução das flutuações de densidade de spins no modelo de Stoner foi através do método de aproximação de fase aleatórias (*random phase approximation*), mas não conseguiu prever um ordenamento paramagnético em altas temperatura, surgindo a necessidade de uma renormalização das grandezas termodinâmicas, introduzindo flutuações de spins na energia livre através da iteração de troca entre os modos de flutuação de spin. Através deste conceito, surgiu a teoria de renormalização auto consistente de Tôru Moriya [10], que conseguiu melhorar quantitativamente os resultados da temperatura de Curie e parâmetros magnéticos em baixas temperaturas, onde flutuações de spin predominam sobre as flutuações térmicas.

Modos de flutuação de spin tem a ver com os modos coletivos formados pelo espalhamento elétron-buraco que podem ser vistos como um campo molecular de Weiss oscilante. Quando estes efeitos são considerados, obtém-se uma susceptibilidade dinâmica aproximada [40] obtida a partir da aproximação de fase aleatórias. Esse método é intuitivo, pois a dinâmica em sistemas itinerante é mais importante que um modelo de bandas desdobradas por um campo médio molecular. Sabendo disso, Muriya trabalhou inicialmente com a susceptibilidade dinâmica  $\chi(q, \omega)$ , e utilizou a expressão exata da energia livre de Helmholtz em função da temperatura e magnetização  $F(M, T)$  [47].

### 2.7.1 Teoria de renormalização auto consistente.

No limite de comprimento de onda longa e de baixa frequência, foram consideradas as flutuações de spins para modelar um sistema de elétrons itinerantes. Com o limite imposto, a teoria de Muriya realiza o cálculo simultâneo da energia  $F(M, T)$  e susceptibilidade dinâmica aproximada, cujo limite estático ( $q \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0$ ) reproduz a susceptibilidade estática calculada a partir da energia livre renormalização, ou seja,  $\chi = -\frac{\partial^2 F(H, T)}{\partial H^2}$ , que é a base de uma teoria auto consistente. Esse método desenvolvido por Moriya e Kawabata [47] é chamado renormalização auto consistente de flutuação de spin e seus resultados fazem importantes correções ao método de aproximação de fases aleatórias.

Em 1968, Beal e Fredkin [48] estudaram os efeitos da renormalização na susceptibilidade magnética quando trataram sua dependência com a temperatura próximo a transição de fase ao estado ferromagnético no líquido de Fermi. Uma forma de lidar com a expressão exata da susceptibilidade dinâmica dentro do escopo da aproximação de fases aleatórias seria tratar a função termodinâmica  $\Delta F(M, T)$  com a magnetização sendo tratada como  $M = N_\uparrow - N_\downarrow$ , assim pode-se escrever [3]:

$$\Delta F(M, T) = -k_B \sum_m \sum_q \int_0^I dI \times [\chi_{MI}(\mathbf{q}, i\omega_m) - \chi_{MO}(\mathbf{q}, i\omega_m)], \quad (2.83)$$

onde  $\omega_m = 2\pi m k_B T$ , com  $m$  inteiro e  $\chi_{MI}^+(\mathbf{q}, i\omega_m)$  representando a susceptibilidade dinâmica para um sistema sujeito a interação de troca  $I$  e submetido a um campo magnético externo que estabiliza a magnetização  $M$ . Essa teoria tem resultados satisfatórios em metais próximos da transição para-ferromagnética em baixas. Por outro lado, em altas temperaturas, a teoria que faz uso da susceptibilidade dinâmica através da aproximação e fases aleatória não é auto consistente, pois a função de energia livre normalizada não concorda com o limite estático e ondas longas e baixa frequência.

## 2.7.2 Teoria de renormalização auto consistente para metais ferromagnéticos.

No caso de  $T > T_c$  e  $H = 0$ , a teoria de flutuação de Moriya e Kawabata modifica a última equação do modelo de aproximação de fases aleatórias, ficando assim expressa:

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}{1 - I\chi_0(\mathbf{q}, \omega) + \lambda} \quad (2.84)$$

a constante  $\lambda$  é ajustada auto-consistentemente, então a equação que emerge é dada por:

$$\frac{\chi_0}{\chi} + I\left(\frac{\chi_0}{2}\right) - 1 = \lambda = \chi_0 \frac{\partial^2 \Delta F}{\partial M^2}, \quad (2.85)$$

onde  $\lambda$  é função da temperatura e representa o quadrado da média da amplitude da flutuação de spins. Temos que  $\chi_0$  é a susceptibilidade de Stoner e  $I\left(\frac{\chi_0}{2}\right)$  é similar a  $ID_{EF}$  no limite de ferromagnéticos fracos. Na figura abaixo, podemos ver a diferença entre o modelo de Stoner e a teoria de renormalização auto consistente de Moriya. A Figura 2.10(a) mostra a variação experimental de  $T_c$  em função de  $\alpha - 1$ , lembrando que  $\alpha$  representa o parâmetro de Stoner, e percebe-se que a teoria de Stoner traz valores superestimados em relação a temperatura crítica. Na Figura 2.10(b) vemos a variação do inverso da susceptibilidade  $\frac{\chi_0}{\chi}$  calculada a partir da teoria de renormalização auto consistente em função da temperatura, para vários valores de  $\alpha$ , mostrando a discrepância de resultado com o modelo de Stoner no tocante ao comportamento de Curie-Weiss.

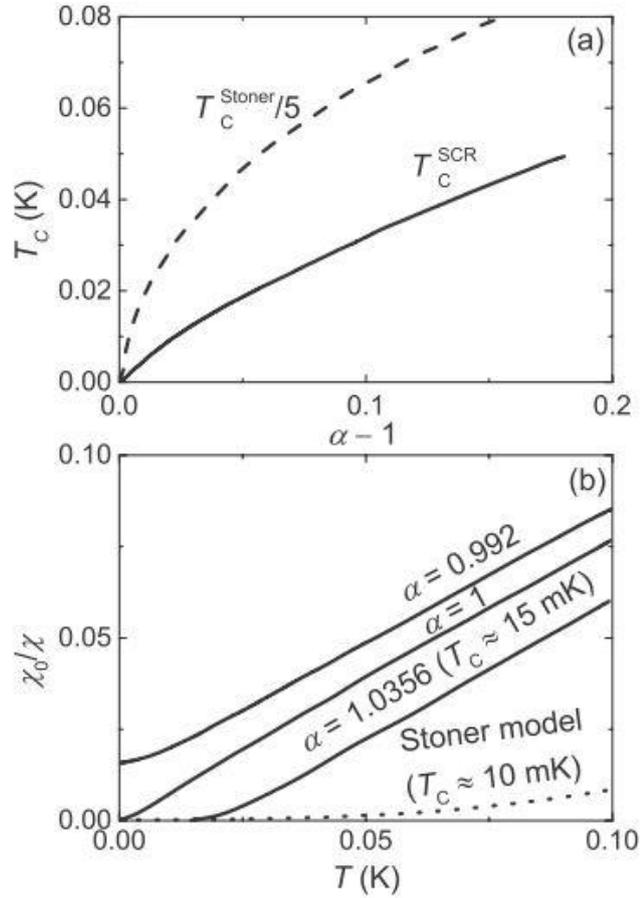


Figura 2.7: Comparação entre modelo de Stoner e a teoria de renormalização auto consistente para materiais ferromagnetos. (a) Temperatura de Curie em função de  $\alpha - 1$ . (b) Susceptibilidade inversa  $\frac{\chi_0}{\chi}$  em função da temperatura  $T$  para valores de  $\alpha$  [9].

A temperatura de Curie pode ser encontrada a partir de diferentes tratamentos teóricos, conforme mostrada na equação seguinte:

$$T_c \propto (ID_{EF} - 1)^{\xi}; \quad (2.86)$$

$$\xi_{MK} = \frac{3}{4}, \xi_{MD} = 1, \xi_{HF} = \frac{1}{2},$$

A abreviatura MD refere-se à teoria de Murata e Doniach [49]. Para o sistema  $Ni_{1-x}Pt_x$  reportado experimentalmente por Beille [5] a relação de proporcionalidade mostrada na última equação seria  $T_c \propto (ID_{EF} - 1)^{0,7}$  e para o sistema experimental  $(Ni_{1-x}Pt_x)_3$  reportado por Sato [6] temos  $T_c \propto (ID_{EF} - 1)^{0,75}$ .

## Capítulo 3

# Efeitos da aplicação de pressão na matéria

As pressões estão inseridas em diferentes situações físicas como a pressão no interior de uma estrela de nêutrons, altamente maciça, que pode chegar valores, em torno de  $10^{35} Pa$  ( $10^{30} atm$ ). Também temos exemplos de baixíssimas pressões, como em regiões do espaço com alto vácuo, onde a pressão exercida sobre o gás de hidrogênio chega a  $10^{-25} Pa$ . Nas referências [50] [51] [52] podemos encontrar outros exemplos interessantes de aplicação de pressão em vários sistemas físicos.

Definimos pressão como uma grandeza escalar responsável por medir a força exercida sobre determinada superfície sólida, líquida ou gasosa dentre todas as forças de aplicação externa.

Na física da matéria condensada, a aplicação de pressão nos materiais pode acarretar mudanças drásticas em suas propriedades físicas. O primeiro efeito direto da aplicação de uma compressão sobre a matéria é o aumento de sua densidade, através da modificação do empacotamento cristalino, tendo como consequência da diminuição das distâncias interatômicas, modificando também sua estrutura eletrônica e químicas.

A aplicação de altas pressões causam mudanças de fase em alguns materiais. Um exemplo disso é a solidificação do hidrogênio ( $H_2$ ) [53] em pressões próximas a  $5,0 GPa$  em uma temperatura de  $15 K$ , se tornando isolante, com a formação de um grande gap de  $15 eV$ . Outro exemplo interessante de mudanças de fases induzido por variação de pressão hidrostática, são as sucessivas mudanças de fase do iodo  $I_2$  [54]. Em pressão ambiente, o  $I_2$  é um sólido molecular, classificado como semiconductor. Com a aplicação de uma pressão hidrostática de  $20 GPa$  o  $I_2$  o gap supercondutor é fechado pela sobreposição dos orbitais próximo ao nível de Fermi, com isso o  $I_2$  torna-se condutor.

Quando nos referimos a altas pressões, estamos falando de pressões acima de  $1,0 GPa$ . Com o avanço tecnológico, as pressões atingidas em laboratório estão em uma crescente, propiciando o estudo de materiais sob condições extremas de temperatura e pressão. A Figura 3.1 ilustra o avanço da tecnologia de baixas temperaturas e altas pressões,

comparando os valores encontrados em laboratório com as condições físicas impostas no interior de planetas, como Vênus, Mercúrio, Júpiter e Saturno.

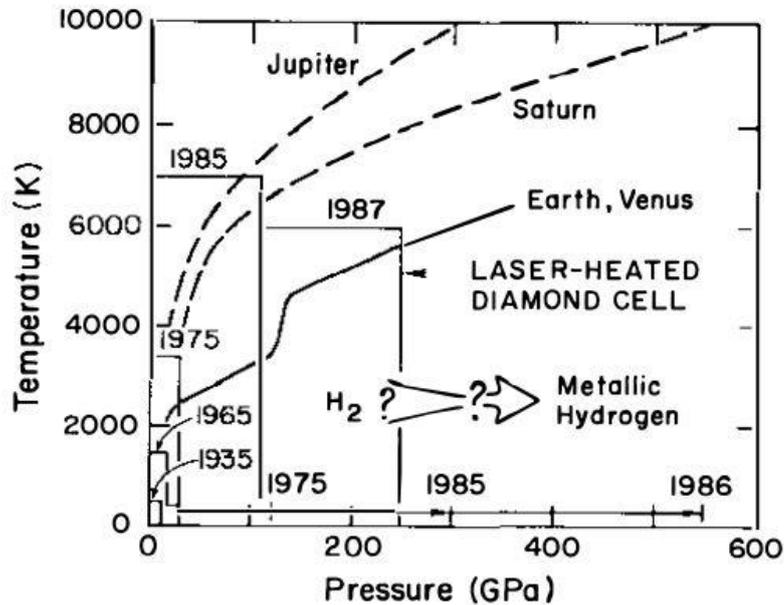


Figura 3.1: Evolução das condições de temperatura e pressão encontradas em laboratório [53].

Também podemos modificar as distâncias interatômicas por variação de temperatura, mas não com a eficiência como as variações de pressão. Para a maioria dos sólidos, a variação da distância " $d$ " interatômica à pressão ambiente seria  $\frac{\nabla d}{d} \approx 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , mas com a aplicação de  $10 \text{ GPa}$ , a variação ficaria na ordem de  $\frac{\nabla d}{d} \approx 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}$ , ou seja, precisaríamos de  $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$  para variar 1% nas distâncias entre os átomos. Nesta temperatura a maioria dos metais presentes na tabela periódica estariam em fusão.

### 3.1 Equações de estado sobre pressão

Como sabemos, a pressão ( $P$ ) é uma das três variáveis de estado com o volume ( $V$ ) e a temperatura ( $T$ ), determinam um conjunto de condições físicas da termodinâmica e a relação entre elas formam as chamadas equações de estado.

As equações de estados são vitais para descrever as propriedades físicas dos gases, sólidos e fluidos. Acredita-se que as primeiras equações de estados foram encontradas nos

trabalhos de Robert William Boyle e Edme Mariotte no século XVII, na famosa lei de Boyle-Mariotte, que tinha como objetivo relacionar pressão e volume de gases a temperatura constante. Em seus experimentos com aplicação de baixas pressões sobre a matéria, Boyle formulou uma das mais importantes leis dos gases, onde afirmou que quantidades de matéria fixa de gás a temperatura constante têm volume inversamente proporcional à pressão. Matematicamente podemos escrever esse efeito como [55]:

$$P.V = \text{constante}. \quad (3.1)$$

### 3.1.1 Equações de estado de Murnaghan

A forma original da equação de estado de Murnaghan [56] [57] [58] parte da suposição de um comportamento linear do módulo volumétrico de um sólido em deformação [59] [60]. O módulo volumétrico é dado pelo inverso da compressibilidade, como mostra a seguinte equação:

$$B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T, \quad (3.2)$$

onde  $B$  representa o módulo volumétrico,  $V$  o volume e  $P$  a pressão. Agora vamos expandir a última equação em séries de Taylor até segunda ordem. Então temos que:

$$B = B_0 + B'_0(P - P_0) + B''_0(P - P_0)^2 \dots \quad (3.3)$$

onde os valores tomados à pressão ambiente são representados pelo índice “0”. Agora tomando a equação (3.3) apenas em primeira ordem, fazendo  $P \gg P_0$  e utilizando a equação (3.2) do módulo volumétrico, temos:

$$-V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = B_0 + B'_0 P. \quad (3.4)$$

Integrando os dois lados da última equação, em  $P_0 \rightarrow P$  obtemos:

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[ \frac{V_0^{B'_0}}{V} - 1 \right], \quad (3.5)$$

onde definimos nosso sistema com número fixo de partículas, com temperatura  $T = 0$  e  $V_0$  representa o volume do nosso sistema de partículas em pressão ambiente  $P_0$ . Agora vamos

integrar a equação (3.5) para encontrarmos a energia quando nosso sistema varia de um volume inicial  $V_0$  (em pressão ambiente) para um final  $V$  através da seguinte relação:

$$E = E_0 - \int_{V_0}^V P dV. \quad (3.6)$$

A equação da energia é dada por:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'_0}(V - V_0) + \frac{B_0 V_0}{B'_0(1 - B'_0)} \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{1-B'_0} - 1 \right], \quad (3.7)$$

onde  $E_0$  representa a energia do sistema em condições de pressão ambiente. As equações (3.5) e (3.7) são chamadas equações de estado de Murnaghan. Implementadas no pacote Quantum Espresso [61], essas equações serão determinantes para encontrar o módulo volumétrico  $B_0$  e sua correspondente derivada  $B'_0$  em  $T = 0$ .

### 3.1.2 Equação de estado de Bich-Murnaghan

As equações de estado de Bich-Murnaghan foram propostas por Bich em 1947 [62], e tem como base as deformações finitas de Euler [63] [64] não infinitesimais da energia de deformação, advinda da teoria de Murnaghan [56] para sólidos em temperatura  $T = 0$ . A equação que expressa da deformação finita de Euler em razão do volume é dada por:

$$f_E = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right], \quad (3.8)$$

onde  $f_E$  é negativo para compressões e positivo para descompressões.

A partir da expansão em séries de Taylor da energia da Helmholtz  $F$  na equação da pressão termodinâmica  $P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$ , em terceira ordem, a equação de estado de Bich-Murnaghan é dada por:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \right], \quad (3.9)$$

Lembrando que o módulo volumétrico  $B_0$  e sua derivada são dadas por:

$$B_0 = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{P=0} \quad B'_0 = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0}, \quad (3.10)$$

Agora, integrando a pressão, obtemos a equação que descreve a energia interna do sistema, escrita como:

$$E = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{3}{2}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right] - B'_0 \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{3}{2}} - 1 \right]^3 \right\}, \quad (3.11)$$

onde  $E_0$  é a energia mínima e  $V_0$  o volume de equilíbrio.

### 3.2 Efeito de pressão na temperatura crítica de materiais ferromagnéticos.

Em materiais ferromagnéticos itinerantes, existe uma pressão crítica  $P_c$  onde a fase ferromagnética é destruída. Esse fenômeno é diferente de uma transição de fase comum, onde existe uma quebra de simetria e surgimento de uma nova fase paramagnética, mas uma diminuição da temperatura crítica  $T_c(P)$  até sua extinção, como podemos ver na Figura 3.2.

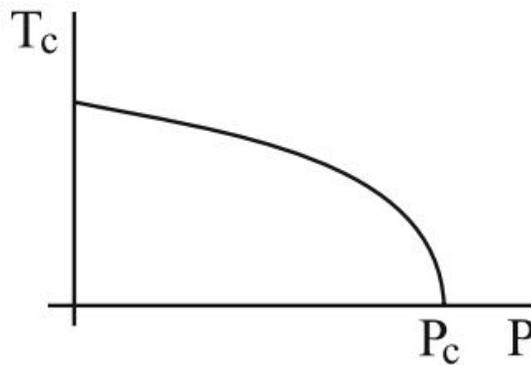


Figura 3.2: Temperatura de Curie em função da pressão.

Um exemplo deste fenômeno é o ferromagneto itinerante fraco  $ZrZn_2$  pode ser vista na Figura 3.3, onde temos uma diminuição linear da temperatura crítica de Curie e do

momento magnético por unidade de fórmula (f.u) até que em  $P_c = 1,65 \text{ GPa}$  a temperatura crítica e momento magnético cai para zero.

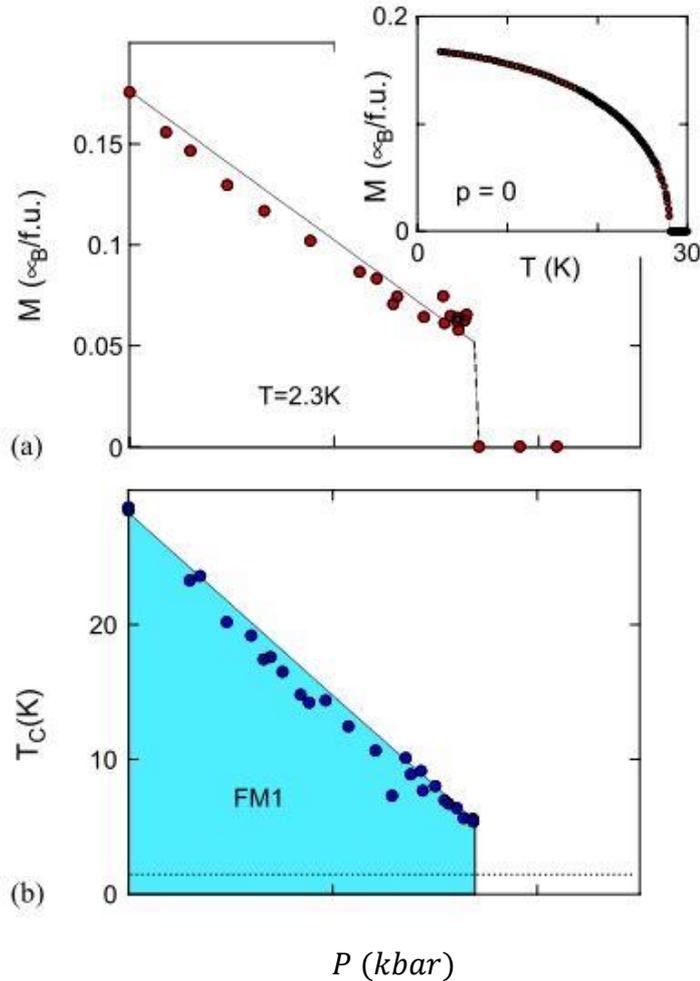


Figura 3.3: a) Momento magnético em função da pressão. b) Temperatura crítica de Curie em função da pressão hidrostática do composto  $ZrZn_2$  [65].

O efeito de diminuição da temperatura crítica  $T_c$  tem efeito direto na diminuição das propriedades magnéticas dos compostos ferromagnetos através da relação de proporcionalidade entre  $T_c$  e a magnetização  $\langle M \rangle \propto (T - T_c)^\xi$ . Fatores eletrônicos e estruturais também são responsáveis por essa diminuição das propriedades magnéticas em função da pressão, como será relatado no decorrer desta tese.

Aplicação de pressão nos fornece informações importantes sobre as propriedades magnéticas dos ferromagnetos itinerantes, como a determinação de sua pressão crítica para o desaparecimento do ferromagnetismo e a variação de seu momento magnético  $\mu$ , temperatura

crítica  $T_c$  e suscetibilidade  $\chi$ , através da relação termodinâmica (3.12). Para mais informações veja referência: [66]

$$\frac{d \ln \mu}{dP} = \gamma \frac{d \ln T_c}{dP} = -\frac{\gamma}{2} \frac{d \ln \chi}{dP} \quad (3.12)$$

Onde  $\gamma$  depende do modelo estudado. Para compostos formados por  $Fe - Ni$ ,  $Fe - Pd$  e  $Fe - Pt$  existem relações simples entre  $T_c$  e  $P_c$  como podemos ver nas equações abaixo [67].

$$\frac{dT_c}{dP} = -\frac{\alpha}{T_c} \Rightarrow T_c^2(P) = T_c^2(0) \left(1 - \frac{P}{P_c}\right)$$

$$P_c = \frac{T_c^2(0)}{2\alpha} \quad (3.13)$$

O comportamento das propriedades magnéticas do composto  $Sc_3In$  sobre pressão hidrostática é tema desta tese, um dos motivos, como relatado anteriormente, o comportamento anômalo de sua temperatura crítica sob pressão hidrostática (no geral, propriedades magnéticas de ferromagnetos são suprimidas sob pressão hidrostática), onde foi verificado experimentalmente, uma aumento da temperatura crítica  $T_c$  e momento magnético, como podemos ver na Figura 3.4:

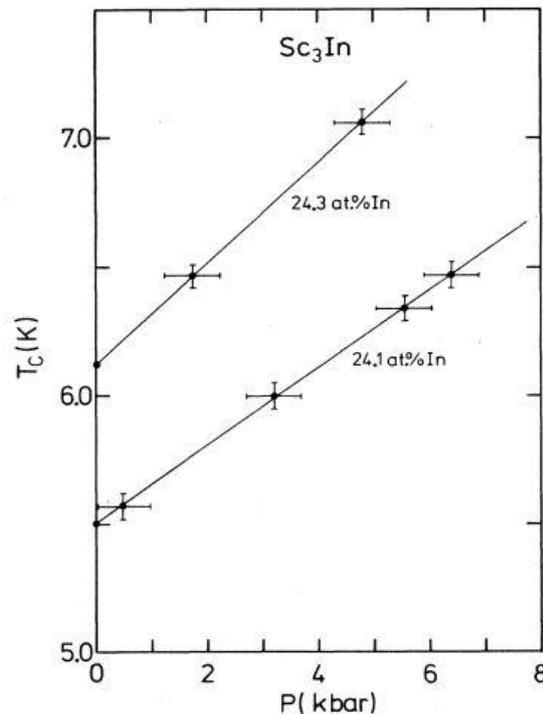


Figura 3.4: Variação da temperatura crítica  $T_c$  em função da pressão hidrostática das porcentagens de 24,3 e 24,1% de  $In$  do composto  $Sc_3In$  [17].

As taxas de variação de  $T_c$  sob pressão em função das porcentagens de  $In$  nas amostras do composto  $Sc_3In$  são mostradas logo abaixo:

$$\begin{array}{ll} 24,1\%: In & \frac{dT_c}{dP} \cong 0,15 \pm 0,01 \text{ K/kbar} \\ 24,3\%: In & \frac{dT_c}{dP} \cong 0,19 \pm 0,01 \text{ K/kbar} \end{array}$$

Através de medidas de susceptibilidade AC, Gardner [18] conseguiu detectar a emergência do ferromagnetismo em função da variação de pressão. Como podemos visualizar a figura abaixo, o aumento de pressão foi determinante para a emergência do ferromagnetismo em temperaturas por volta de 20K, confirmando os efeitos de pressão hidrostática nas propriedades magnéticas do composto  $Sc_3In$ . A taxa de variação da  $T_c$  em função da pressão dado por:

$$\frac{dT_c}{dP} = +0,16 \pm 0,01 \text{ K/kbar}$$

Como relatado anteriormente, os compostos ferromagnetos itinerantes fracos também são conhecidos pela sua baixa temperatura de ordenamento magnético, uma das razões é a grande sobreposição de seus orbitais próximos ao nível de Fermi, levando-o a uma transição para um estado não magnético. A aplicação de pressão hidrostática provoca esse mesmo efeito, levando não só compostos ferromagnetos tipo fraco a diminuir suas propriedades magnéticas, mas também ferromagnetos tipo forte. Essa expectativa é apoiada na expressão aproximada proposta por Wohlfarth [68] [69] [14] que mostra a dependência de  $T_c$  com a pressão [17]:

$$\frac{\partial \ln T_c}{\partial P} = -\frac{\alpha}{T_c^2} + \frac{5}{3}\tau \quad (3.14)$$

onde  $\alpha$  é uma quantidade de varia lentamente e  $\tau$  é a compressibilidade. Se  $\alpha$  e  $\tau$  são positivos,  $\frac{\partial \ln T_c}{\partial P}$  é negativo, com isso espera-se uma diminuição das propriedades magnéticas do composto estudado. Portanto, a teoria de Wohlfarth foi confirmada por uma série de experimentos feitos com compostos ferromagnéticos formados por ligas de Ni-Pt [70] [71] e Y-Fe [72].

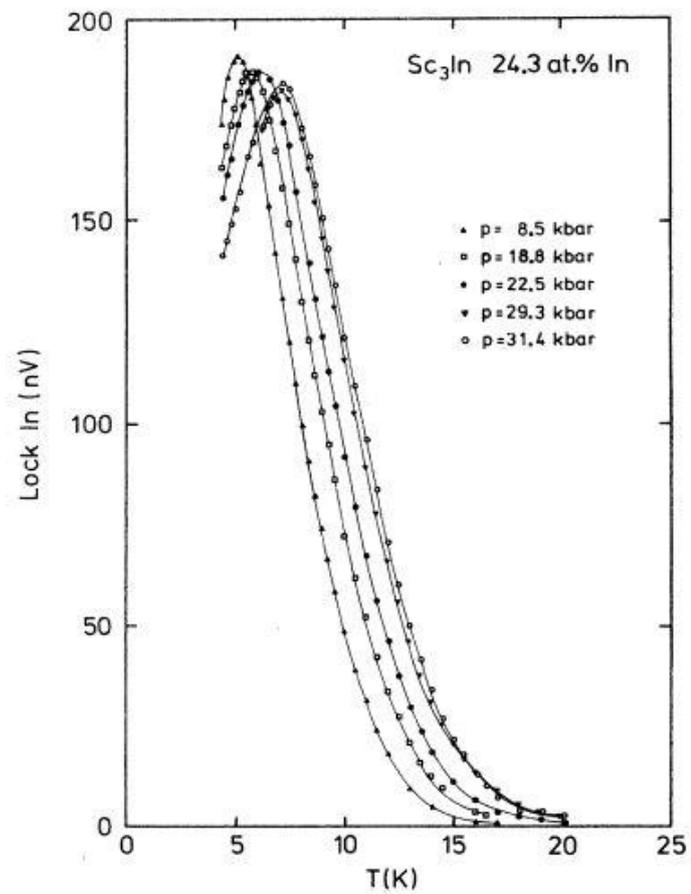


Figura 3.5: Medida de susceptibilidade AC de amostra de  $Sc_3In$  com 24,4% de  $In$  em função pressões hidrostáticas no intervalo de 8,5 – 31,4  $Kbar$  [17].

# Capítulo 4

## Fundamentos metodológicos

Neste capítulo trataremos dos fundamentos teóricos que servirão de base para o entendimento dos cálculos de estrutura eletrônica realizados neste trabalho de tese. Cálculos estes que serão abordados em essência a partir de métodos de primeiros princípios, com base na Teoria do Funcional Densidade (DFT). Este método parte do princípio que a densidade eletrônica de um sistema de muitos corpos detém todas as informações necessárias da função de onda de um conjunto grande de elétrons [80] [81] [82] [83] [84] [85].

Neste capítulo introduziremos as discussões sobre as dificuldades de se estudar sistemas complexos compostos por muitos corpos interagentes. A primeira vez que esse problema foi com os estudos da mecânica clássica celeste pré-relativística feita por Kepler (1571) e Newton (1643), se estendendo até os tempos contemporâneos com o nascimento da Mecânica Quântica, com a equação de Schrödinger (1926) [86] sendo a principal ferramenta utilizada para determina a função de onda de sistemas de muitos corpos interagentes, seja elas de átomos individuais ou moléculas. Contudo, poucos sistemas físicos compostos por muitos corpos estudados atualmente possuem soluções analíticas, e mesmo soluções numéricas se tornam inviáveis, mesmo utilizando métodos computacionais.

### 4.1 O problema de Muitos Corpos Interagentes

Determinar a hamiltoniana de um sistema é inicialmente a maneira mais simples de estudar as interações dinâmicas composto de muitos corpos, como núcleos atômicos ou elétrons, mesmo sobre influência de agentes externos, como campos magnéticos e elétricos. Ela também fornece uma conexão eficiente com a mecânica quântica através da equação de Schrödinger, servindo com um operador hamiltoniano  $\hat{H}$ , que atua sobre a função de onda total  $\Psi(r)$ , fornecendo as auto energias  $E$  do sistema, como vemos na equação abaixo.

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}). \quad (4.1)$$

A equação acima pode ser aplicada a um sistema hipotético formado por  $N$  elétrons nas posições  $\{\mathbf{r}_i\} = (r_1, r_2, \dots, r_N)$  e  $\mathbf{R}_\alpha = (R_1, R_2, \dots, R_M)$  são as posições dos núcleos. Neste caso particular, o operador  $\hat{H}$  será a soma de todas as contribuições da energia cinética e potencial dos corpos pertencentes ao sistema, como podemos ver na próxima equação:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne}. \quad (4.2)$$

O operador  $\hat{T}_e$  representa a energia cinética dos  $N$  elétrons do sistema, dado por:

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (4.4)$$

onde

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}. \quad (4.5)$$

O operador de energia cinética  $\hat{T}_N$  dos  $M$  núcleos é dado por:

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2. \quad (4.6)$$

O operador  $\hat{V}_{ee}$  representa a energia de repulsão elétron-eletron, dado por:

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}. \quad (4.7)$$

O operador  $\hat{V}_{NN}$  representa a energia de repulsão núcleo-núcleo, dado por:

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}. \quad (4.8)$$

E por último, temos o operador  $\hat{V}_{Ne}$  representando a atração elétron-núcleo, dado por:

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i>1}^N \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|}. \quad (4.9)$$

É fácil perceber que resolver a equação de Schrödinger utilizando todos os parâmetros contidos na equação (4.1) é extremamente complicado, pois depende de uma quantidade muito grande de interações, sendo sua solução analítica desconhecida, fazendo-se necessárias aproximações com o objetivo de torná-la mais simples e com resultados confiáveis que viabilizem sua aplicação em sistemas reais. Uma dessas aproximações será tratada na próxima

sessão, chamada Born-Oppenheimer [87], tendo como base os teoremas de P. Hohenberg e W. Kohn [88].

## 4.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Em 1917 Born-Oppenheimer [87] propôs uma aproximação ao movimento eletrônico de um conjunto de partículas formadas por átomos e elétrons, que parte da premissa que a velocidade dos núcleos atômicos em comparação aos elétrons é muito pequena. Portanto, podemos enxergar o sistema como se estivesse submetido a um campo nucleares fixos. Com base nesta aproximação, podemos afirmar que a energia cinética dos núcleos é zero ( $\hat{T}_N = 0$ ) e a energia potencial  $\hat{V}_{NN}$  de interação entre os núcleos é uma constante aditiva  $\hat{V}_{NN}$ . A nova hamiltoniana eletrônica  $\hat{H}_{ele}$  simplificada fica assim escrita:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}. \quad (4.10)$$

Assim, para a configuração espacial  $R_\alpha$  fixa, temos:

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i>1}^N \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_i|}. \quad (4.11)$$

Essa estratégia proporcionou o desacoplamento das equações de movimento eletrônico e nuclear (sua contribuição para a energia cinética é muito pequena). Portanto, a função de onda antes escrita como  $\psi(R_\alpha, r_i)$ , agora pode ser reescrita como um produto da função de onda eletrônica  $\psi^{ele}$  e nuclear  $\psi^N$ , como mostrado abaixo:

$$\phi(R_\alpha, r_i) = \psi^{ele}(R_\alpha, r_i) \psi^N(R_\alpha). \quad (4.12)$$

Em resumo, a aproximação de Born-Oppenheimer atenuou o problema original de muitos corpos, simplesmente reduzindo o número de iterações na hamiltoniana, fixando a localização dos núcleos atômicos e determinando que sua energia cinética é desprezível em relação ao dos elétrons. Porém, mesmo com essa aproximação, a solução da equação de Schrödinger utilizando operador  $\hat{H}_{ele}$  é complicada, e um dos métodos teóricos viáveis é utilizar a Teoria do Funcional Densidade (DFT), que tem como parâmetro base não a função de onda de cada elétron (representando um problema de  $3N$  variáveis), mas sim um funcional da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , sendo também uma função real de três variáveis de dimensão, tendo sua energia total dado por:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V[\rho(\mathbf{r})] + U_{ee}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.13)$$

A última equação mostra a dependência da energia cinética  $T[\rho]$ , potencial de interação elétron-núcleo  $V[\rho]$  e interação elétron-elétron com a densidade eletrônica  $U_{ee}[\rho]$ . Como veremos a seguir, a formalização teórica da Teoria do Funcional da Densidade só ocorreu em 1964, por meio de dois teoremas, formulados por Hohenberg & Kohn.

### 4.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Em 1964, Hohenberg & Kohn [88] provaram através de dois teoremas que é possível obterem através da densidade eletrônica do sistema todas as grandezas observáveis (grandezas físicas mensuráveis) com a possibilidade de definir um funcional de energia em função da densidade eletrônica, na qual, quando minimizado, fornece a energia do estado fundamental do sistema.

Em seu primeiro teorema, Hohenberg-Kohn (conhecido também como princípio básico) estabeleceram que em um sistema formado por muitos elétrons interagentes sobre a ação de um potencial externo  $v_{ext}(\mathbf{r})$ , a densidade de carga eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  do estado fundamental, é determinada univocamente, exceto por uma constante aditiva.

O teorema pode ser provado por uma suposição inversa, onde dois potenciais externos distintos  $v(r)$  e  $v'(r)$  com seus respectivos hamiltonianos  $H$  e  $H'$  resultam em uma mesma densidade de carga  $\rho(\mathbf{r})$  para o estado fundamental do sistema. Lembrando que associados aos dois últimos hamiltonianos fictícios, temos duas funções de onda  $\Psi$  e  $\Psi'$ , com suas respectivas energias  $E$  e  $E'$ , então temos que:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = E < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \widehat{H} - \widehat{V}' + \widehat{V} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \widehat{H} + \widehat{V} - \widehat{V}' | \Psi' \rangle = \\ &= E' + \langle \Psi' | \widehat{V} - \widehat{V}' | \Psi' \rangle = E' + \int \rho'(r) [v(r) - v'(r)] dr \\ E < E' + \int \rho'(r) [v(r) - v'(r)] dr. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Da mesma forma podemos fazer:

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = E' < \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \widehat{H} - \widehat{V} + \widehat{V}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \widehat{H} - (\widehat{V} - \widehat{V}') | \Psi \rangle = \\ &= E' + \langle \Psi | H - (\widehat{V} - \widehat{V}') | \Psi \rangle = E' + \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr \end{aligned}$$

$$E < E' - \int \rho(r)[v(r) - v'(r)]dr. \quad (4.15)$$

Somando as equações (4.14) e (4.15), temos:

$$E + E' < E + E'.$$

Foi constatado na última equação, que dois potenciais externos distintos não originam à mesma densidade eletrônica que levam ao estado fundamental, provando com isso que só existe uma única densidade eletrônica e potencial externo que fornecem a energia do estado fundamental do sistema formado por elétrons interagentes.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn afirma que a energia do estado fundamental de um sistema formado por elétrons interagentes é encontrada através da minimização do funcional de energia  $E[\rho(\mathbf{r})]$ . Este funcional de energia é encontrado (como provado no primeiro teorema) a partir da densidade eletrônica exata, que leva ao estado fundamental, pois qualquer variação na densidade  $\rho(\mathbf{r}) \neq \rho'(\mathbf{r})$  leva a uma energia  $E'[\rho'(\mathbf{r})]$  superior, onde  $E'[\rho'(\mathbf{r})] > E[\rho(\mathbf{r})]$ .

$$E[\rho(\mathbf{r})] \equiv \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.16)$$

O funcional universal  $F[\rho(\mathbf{r})]$  é válido para qualquer potencial externo. Em uma análise superficial do problema, encontrar a energia do estado fundamental do sistema submetido a um potencial externo seria aparentemente fácil, só precisaríamos minimizar a equação do funcional de energia, mas a dificuldade mora na determinação precisa de  $F[\rho(\mathbf{r})]$ . Para determinar  $F[\rho(\mathbf{r})]$  precisaremos desacoplar o termo colombiano como mostrado no trabalho de Hohenberg e Kohn [80]:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.17)$$

Agora temos outro funcional universal  $G[\rho(\mathbf{r})]$  gerando mais um complicador.

Mesmo o método de Hohenberg e Kohn gerando resultados exatos, sua aplicação em sistemas físicos reais se torna inviável, pois não fornece ferramentais simples para minimização do funcional de energia. Mas em 1965, Kohn e Sham [89] através de um método aproximativo derivados de equações auto consistentes semelhantes às equações de Hartree-Fock [90] [91] conseguiram contornar o problema, como veremos com detalhes na próxima sessão.

## 4.4 A equação de Kohn-Sham

Em consonância com a última sessão, com o objetivo de encontrar um método mais simples de minimizar o funcional de energia  $E[\rho(\mathbf{r})]$ , Kohn e Sham [89] propuseram um método aproximativo, definindo o funcional  $G[\rho(\mathbf{r})]$  como:

$$G[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.18)$$

O primeiro termo do lado direito da última equação representa o funcional de energia cinética  $T[\rho(\mathbf{r})]$  de um sistema de elétrons não interagentes em função da densidade eletrônica. O último termo representa o funcional de energia de troca e correção de um sistema formado por elétrons interagentes. Assim o novo funcional de energia é inscrito da forma:

$$E[\rho(\mathbf{r})] \equiv \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.19)$$

Para minimizar o funcional de energia mostrada na última equação, aplicaremos o teorema variacional (método dos multiplicadores de Lagrange) submetido ao vínculo de carga total fixa, como podemos ver abaixo:

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N.$$

Sabendo disso, a condição estática submetida ao vínculo é escrita como:

$$\delta \left\{ E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left( \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0. \quad (4.20)$$

Substituindo a equação (4.19) em (4.20) temos:

$$\delta \left\{ \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left( \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0$$

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left( v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta T[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} - \mu - \frac{\delta N}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right) = 0$$

Fazendo  $v_{xc} = \delta E_{xc}[\rho]/\delta\rho$ , temos:

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left( v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta T[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + v_{xc}(\mathbf{r}) - \mu - \frac{\delta N}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right) = 0 \quad (4.21)$$

Onde  $v_{xc}$  é o potencial de troca-correlação, que pode ser calculada a partir da derivada funcional de  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ .

A equação de Kohn-Sham é um tipo de equação de Schrödinger para um sistema fictício composto por elétrons não interagentes em termos de  $N$  auto estados  $\psi_i(\mathbf{r})$ , cuja densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  encontrada é idêntica a sistemas reais com elétrons interagentes. A densidade eletrônica proposta por Kohn-Sham é dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (4.22)$$

A solução da equação (4.21) satisfaz o vínculo de carga fixa e a equação (4.22) é obtida resolvendo a equação de Schrödinger modificada de partícula única, submetido a um potencial efetivo  $v^{KS}$  de Kohn-Sham, como podemos ver escrito abaixo.

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (4.23)$$

A última equação é chamada formalmente de equação de Kohn-Sham, com  $\psi_i(\mathbf{r})$  ainda fazendo o papel de função de onda com estado eletrônico  $i$ ,  $\epsilon_i$  é o autovalor de Kohn-Sham e  $v^{KS}(\mathbf{r})$  o potencial efetivo de Kohn-Sham. O hamiltoniano de Kohn-Sham dado por:

$$\hat{h}^{KS} = \left( -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v^{KS}[\rho(\mathbf{r})] \right). \quad (4.24)$$

O potencial efetivo de Kohn-Sham é escrito como:

$$v^{KS}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (4.25)$$

A principal característica da equação de Kohn-Sham é transformar um problema físico real formado por um sistema de  $N$  corpos em  $N$  sistemas fictícios idênticos formado de corpo único, em outras palavras, transforma um sistema formado por  $N$  elétrons interagentes em  $N$  sistemas formado por apenas um elétron se movendo sob um potencial efetivo criado pelos outros elétrons.

Em caminho para encontrar a energia total eletrônica  $E_{tot}(\rho)$  do sistema de  $N$  partículas, aplicaremos primeiramente o operador hamiltoniano em  $\psi_i$  que nos fornece soma dos autovalores de energia  $\epsilon_i$  dos orbitais das  $N$  partículas do sistema, como vemos na relação logo abaixo:

$$\sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{h}^{KS} | \psi_i \rangle = \sum_{i=1}^N \epsilon_i = T[\rho(\mathbf{r})] + \int v^{KS} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.26)$$

Assim temos que:

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = \int v_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}.$$

Temos que  $\int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = V[\rho(\mathbf{r})]$ , então a última equação fica:

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int v_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' = T[\rho(\mathbf{r})] + V[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.27)$$

A energia total do sistema é dada por:

$$E_{tot} = T[\rho(\mathbf{r})] + V[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.28)$$

Logo temos:

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int v_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (4.29)$$

Infelizmente não existe valores exatos para o funcional de energia de troca-correlação  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , caso contrário poderemos calcular facilmente o potencial de troca-correlação  $v_{xc}(\mathbf{r})$  através do cálculo de sua derivada funcional, como podemos ver na equação:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})}. \quad (4.30)$$

Mesmo  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  não tendo valor exato, algumas aproximações (como veremos na próxima sessão) podem levar a resultados bastante próximos ao experimentais.

Para resolver a equação de Kohn-Sham (4.23) será preciso um processo de interação até alcançar a auto consistência. Primeiramente devemos escolher  $E_{xc}[\rho]$  cuja densidade eletrônica inicial é dada por  $\rho^{ini}(\mathbf{r})$ , assim é possível calcular o potencial efetivo  $v^{KS}$ , podendo construir assim a equação de Kohn-Sham, fornecendo com isso  $\psi_i$ , que pode ser utilizada para encontrar uma nova densidade eletrônica de saída  $\rho^{out-1}(\mathbf{r})$  por meio da equação (4.22). Caso a nova densidade eletrônica  $\rho^{out-1}(\mathbf{r})$  não for consistente com  $\rho^{ini}(\mathbf{r})$ , um novo potencial efetivo  $v^{KS}$  é calculado e o processo é refeito, até que a auto consistência seja alcançada, como podemos ver no esquema desenhado na Figura 4.1.

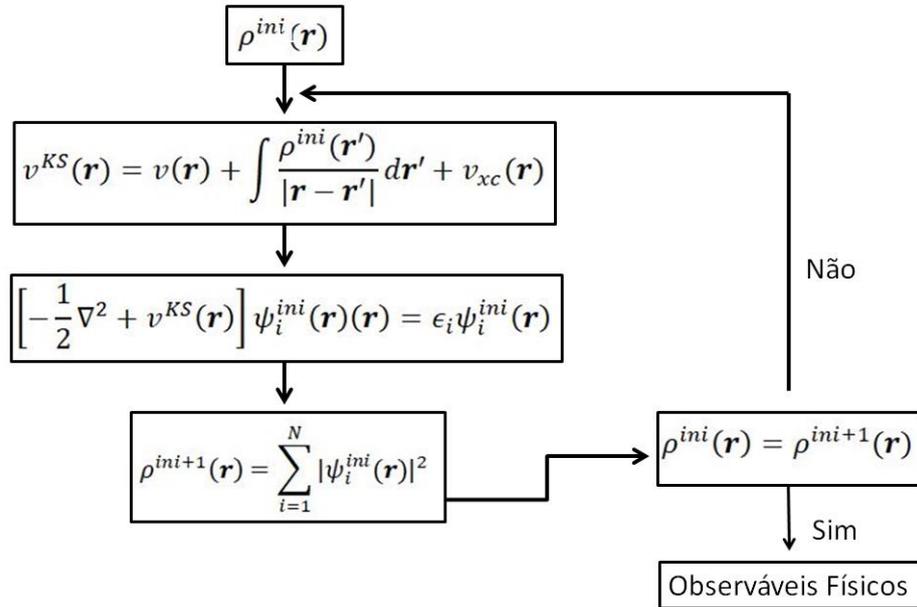


Figura 4.1: Etapas do ciclo auto consistente para solução da equação de Kohn-Sham.

## 4.5 Aproximações dos potenciais de troca e correlação

O termo de interpretação físico mais complicada do DFT é o funcional de troca-correlação  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  [92], pois não existe uma expressão exata para esse termo, portanto, aproximações se fazem necessárias, pois sem elas não é possível resolver a equação de Kohn-Sham. Para suprir essa deficiência, existe um grande esforço para se criar aproximações cada vez mais eficientes, sendo a Aproximação da Densidade Local (LDA) [93] [94] (ou sua variante (LSDA) com polarização de spins) ou sua forma aperfeiçoada, a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) [95] [96], sendo essa última a mais utilizadas atualmente na literatura.

### 4.5.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A ideia central da Aproximação LDA está na ideia de que a energia de troca-correlação de um sistema constituído de gás de elétrons não-homogêneos com densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  em um ponto  $\mathbf{r}$  é igual à energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo com mesma densidade no ponto  $\mathbf{r}$  ou podendo variar suavemente nos arredores de  $\mathbf{r}$ . A primeira tentativa de formalização dessa aproximação foi feita por Hohenberg e Kohn [87], mas formalizada por Ceperley e Alder [97] e parametrizada por Perdew e Zunger [98] e por J. P. Perdew e Y. Wang [99].

O funcional de energia de troca-correlação da aproximação LDA é dado por:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) d^3r. \quad (4.31)$$

Temos que  $\epsilon_{xc}^{LDA}$  representando a energia de troca-correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneos de densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , e subdividido em termo de energia troca  $\epsilon_x(\rho)$  e pelo termo de correlação eletrônica  $\epsilon_c(\rho)$ , como podemos ver na relação abaixo:

$$\epsilon_{xc}^{LDA}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho). \quad (4.32)$$

O termo de energia de troca é calculado através da equação:

$$\epsilon_x(\rho) = -\frac{0.458}{r_s}, \quad (4.33)$$

onde  $r_s$  é o raio da esfera cujo volume é igual ao volume por elétron de condução:

$$r_s = \left[ \left( \frac{4\pi}{3} \right) \rho \right]^{-1/3}. \quad (4.34)$$

O termo de correlação eletrônica  $\epsilon_c(\rho)$  foi estimado por Ceperley e Alder (1980), dado por:

$$\epsilon_c(\rho) = -\frac{0.44}{r_s + 7.8}. \quad (4.35)$$

A aproximação se ajusta muito bem a sistemas cuja densidade eletrônica variada muito pouco. Particularmente, essa aproximação fornece resultados muito bons para metais. Caso a densidade eletrônica varie muito ponto a ponto no espaço, será necessário à utilização de uma versão melhorada de aproximação, a aproximação GGA, como citada anteriormente e assunto da próxima sessão.

A principal propriedade do DFT foi criar um método teórico aplicável computacionalmente que proporcionou a introdução da interação elétrons-elétrons no estudo

de fenômenos físicos, que até então era desprezados por sua complexidade de aplicação. Com o avanço da tecnologia computacional e das aproximações, os resultados advindos do método DFT vêm se tornando cada vez mais precisos, proporcionando a possibilidade de estudos de efeitos de magnetização espontânea em materiais ferromagnéticos (principal tema deste trabalho), proporcionada pela interação elétron-elétron. Com o objetivo de estudar efeitos magnéticos, as aproximações LDA para o funcional de energia troca-correlação pode ser generalizado, introduzindo assim, polarização de spins, se tornando a Aproximação de Densidade de Spin Local (LSDA), como mostrado na equação abaixo:

$$\begin{aligned}
 E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] &= \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LSDA}(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})) d^3r \\
 &= \int \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_x^{LSDA}(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})) + \epsilon_x^{LSDA}(\rho^\downarrow(\mathbf{r}), \rho^\uparrow(\mathbf{r}))] d^3r. \quad (4.36)
 \end{aligned}$$

Os novos fatores introduzidos na equação de troca-correlação são as densidades  $\rho^\uparrow(\mathbf{r})$  e  $\rho^\downarrow(\mathbf{r})$ , sendo respectivamente as densidades eletrônicas com spin *up* e *down*. Para os estudos das propriedades magnéticas de materiais potencialmente magnéticos, o importante é a diferença entre as duas densidades polarizadas,

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\uparrow(\mathbf{r}) - \rho^\downarrow(\mathbf{r}). \quad (4.37)$$

Para materiais não magnéticos temos:

$$\frac{\rho(\mathbf{r})}{2} = \rho^\uparrow(\mathbf{r}) = \rho^\downarrow(\mathbf{r}) \quad (4.38)$$

## 4.5.2 Aproximação do Gradiente generalizado (GGA)

Como discutido na última sessão, a aproximação LDA descreve o comportamento eletrônico de sistemas onde a variação da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  é quase uniforme no espaço, caso contrário, é necessária uma aproximação que possa superar essa não uniformidade da densidade eletrônica no espaço. A aproximação que pode suprir essa deficiência é a chamada Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), pois, além de considerar  $\rho(\mathbf{r})$  em um ponto  $\mathbf{r}$  qualquer, considera também o gradiente da densidade eletrônica  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  neste ponto, onde está sendo calculada funcional de energia de troca-correlação. O método traz mais flexibilidade na descrição de materiais cuja densidade

eletrônica varia muito ponto a ponto. O termo de troca-correlação para esse caso é dado como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d^3r. \quad (4.39)$$

Com o objetivo de tornar os cálculos computacionais mais simples, a função  $f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$  deve ser parametrizada. Os métodos de parametrização encontrados na literatura são vários, entre eles temos o Lee-Yang-Parr-Becke [100], Perdew e Wang, de Perdew e de Becke, e a parametrização mais utilizada a de Perdew, Burke e Ernzerhof (GGA-PBE) [95].

### 4.5.3 Aproximação GGA com parametrização PBE (GGA-PBE)

A partir da aproximação GGA, foi criada a parametrização com sua energia de troca-correlação escrita genericamente como [82]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) F(s) d\mathbf{r}. \quad (4.40)$$

com

$$s = \frac{\|\nabla\rho(\mathbf{r})\|}{2k_F\rho(\mathbf{r})} \quad k_F = [3\pi\rho(\mathbf{r})]^{1/3}.$$

O fator de melhoramento  $F(s)$  nos fornece o aumento da energia de troca em relação ao valor da aproximação LDA, e sua equação para o caso Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [95] é escrita como:

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \left(\frac{\mu s^2}{\kappa}\right)},$$

onde  $\kappa$  e  $\mu$  são parâmetros não empírico, mas Becke [101] [102] propôs parâmetros empíricos para alguns casos especiais.

A aproximação GGA com parametrização PBE foi à escolhida para a realização dos cálculos da estrutura cristalina e magnéticos neste trabalho de tese. A escolha foi baseada nos seus bons resultados na modelagem dos parâmetros de rede experimentais do composto  $Sc_3In$ . Mais adiante faremos um estudo sobre a eficiência das aproximações GGA e LDA a

partir dos resultados experimentais e formalizaremos a escolha da aproximação GGA como a mais indicada para o nosso caso.

## 4.6 Método de ondas planas e pseudopotencial

Em 1928, em seu trabalho de tese, Bloch demonstrou que a introdução de um potencial em átomos pertencentes a uma rede periódica, modifica a solução de uma onda plana por um fator de fase e como consequência, modificando a periodicidade da função de onda [103]. Portanto, a função de onda de um sistema monoelétrônico onde o potencial de seu hamiltoniano detém propriedades periódicas tipo  $v(r) = v(r + R)$ , é dado por [104]:

$$\Psi_j(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f_j(\mathbf{r}). \quad (4.41)$$

Funções bem-comportadas com periodicidade de rede pode ser expandida como um conjunto discreto de bases de ondas planas,

$$f_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (4.42)$$

No espaço recíproco,  $\mathbf{G}$  representa um vetor de translação definido por  $\mathbf{R}\cdot\mathbf{G} = 2\pi\eta$ , com  $\eta$  sendo um número inteiro e  $\mathbf{R}$  o vetor de rede do cristal no espaço real. Assim, podemos escrever uma função de onda eletrônica no espaço recíproco, formado por uma soma discreta de ondas planas desta maneira:

$$\Psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (4.43)$$

onde temos os coeficientes de Fourier representadas por  $c_{j,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ .

Como podemos observar na última equação, precisamos de um número infinito de bases de ondas planas para formar a função de onda completa, tornando sua aplicação computacional inviável. Podemos trucar a expansão, levando em consideração que a energia cinética das ondas planas com coeficientes de Fourier menores que  $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$  são mais relevantes que aquelas com coeficientes mais elevados. Garantindo assim, que a função de onda expandida só tenha ondas planas com energia cinética inferior à energia de corte utilizada no arquivo de entrada pertencente ao pacote computacional utilizado para calcular as propriedades físicas no estado fundamental do material estudado. Com o truncamento, a

equação de Kohn-Sham (4.23) assume um formato matricial relativamente simples, como podemos mostrar abaixo:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[ \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'}. \quad (4.44)$$

O método de ondas planas é o mais utilizado para cálculos de propriedades físicas no estado fundamental dentro escopo da Teoria do Funcional Densidade [105], trazendo simplificações numéricas importantes. Por outro lado, a simplicidade do método de expansão da função de onda em um conjunto de ondas planas falha quando nos aproximamos do núcleo atômico, devido as grandes oscilações da função de onda, fazendo necessário um número muito grande de ondas planas para modelar o comportamento oscilatório, aumentando muito a energia de corte e como consequência, um custo computacional inviável. Para tentar contornar esse problema, Phillips e Kleinman [106] criaram um método teórico chamado método de aproximação de pseudopotencial. Esse método substitui o verdadeiro potencial da equação de Kohn-Sham por um pseudopotencial “suavizado”. A nova curva de potencial mais suave elimina as grandes oscilações das funções de onda dos elétrons de valência, reduzindo assim, os efeitos dos elétrons de caroço de maneira satisfatória.

Como podemos ver na Figura (4.2), em regiões distantes do núcleo ( $r > r_c$ ), em que o pseudopotencial se molda exatamente ao potencial real, com a função de onda seguindo essa mesma conjuntura. Em resumo, o método de pseudopotencial reduziu a necessidade de utilizar uma grande quantidade de ondas planas para modelar as oscilações da função de onda de elétrons de caroço, diminuindo assim a energia de corte, tornando viável o cálculo por meios computacionais.

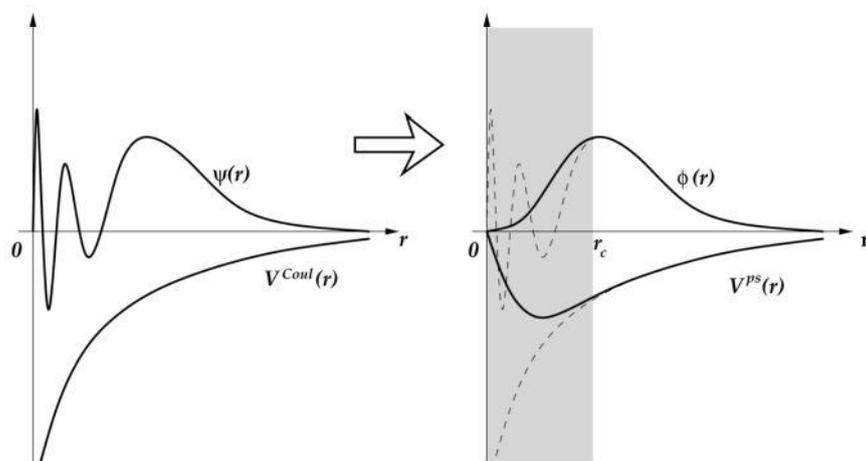


Figura 4.2: Representação esquemática do método do pseudopotencial [107].

# Capítulo 5

## Resultados

### 5.1 Determinação dos parâmetros de rede de equilíbrio teóricos em pressão ambiente.

Com o objetivo de encontrar os parâmetros de ordem de equilíbrio que mais se aproximam dos resultados obtidos experimentalmente, realizamos um estudo teórico via DFT utilizando os principais funcionais de energia (GGA e LSDA) implementado no pacote computacional Quantum Espresso [108] como veremos a seguir.

Primeiramente foi realizado cálculos com pseudopotencial tipo PAW (Projector-Augmented Wave) [76], aproximação do funcional de troca-correlação GGA [95] [109] e parametrização PBE. A rede de pontos-k utilizada foi de 6x6x6 e a energia de corte de 816 eV (os cálculos de convergência estão mostrados no apêndice A). O módulo volumétrico (*bulk modulus*) calculado foi de 62 GPa e os parâmetros de rede de equilíbrio encontrados foram:  $a = 6,43 \text{ \AA}$  e  $c/a = 0,80$ . O resultado do cálculo do momento magnético por átomo de Sc foi igual a  $0,33 \mu_B/Sc$ . Posteriormente foi realizado cálculos com pseudopotencial ultra suave USPP (*UltraSoft PseudoPotential*) [110] e funcional tipo LSDA, com resultados de parâmetros de rede de equilíbrio e momento magnético local respectivamente:  $a = 6,24 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,78$  e  $0,037 \mu_B$ .

Os resultados obtidos com o funcional tipo GGA, os parâmetros de rede de equilíbrio encontrados foram compatíveis com os resultados experimentais de Matthias [1], como podemos ver na Tabela 6.1, com uma pequena variação de 0,13%, por outro lado com resultados magnéticos divergentes daqueles entrados na literatura [1]. Analisando os resultados obtidos com o funcional LSDA, calculamos um erro de 2,4%, quando comparado aos resultados experimentais de Matthias [1]. Portanto, os resultados advindos do funcional GGA-PBE é o mais adequado para realizamos os cálculos de pressão pois modela com maior

aproximação a estrutura cristalina experimental do composto  $Sc_3In$ . Mesmo os cálculos com o funcional LSDA gere bons resultados magnéticos, o grande erro no seu parâmetro de rede inviabilizada a sua utilização pois se distancia da real estrutura cristalina do composto estudo.

Tabela 5.1: Compilação de todos os resultados experimentais e teóricos (DFT) dos parâmetros de ordem de equilíbrio e momento magnético local/ $Sc$  do composto  $Sc_3In$ .

Parâmetros	$a = b(\text{Å})$	$c/a$ ( <i>constante</i> )	$Mag */Sc (\mu_B)$
Experimental [1] [73]	$6,421 \pm 0,005$	$0,807 \pm 0,005$	0,035-0,038
Experimental [18]	$6,56 \pm 0,01$	$0,78 \pm 0,01$	0,056-0,066
Experimental [77]	6,401	0,808	0,04 – 0,05
GGA-PBE [39]	-	0,809	0,50
LSDA [39]	-	-	0,35
GGA [75]	-	-	0,19
LSDA [75]	-	-	0,175
GGA-PBE	6,430	0,807	0,33
LSDA-USP	6,243	0,787	0,037
GGA+U	6,568	0,848	0,51
LDA+U	6,397	0,819	0,50

Na literatura existem apenas dois trabalhos que estudam teoricamente a estrutura eletrônica e magnética o composto  $Sc_3In$  fazendo uso de DFT [75] [39]. O objetivo desses dois trabalhos foi tentar otimizar os dados experimentais, levando a bons resultados na determinação da estrutura cristalina, mas apresentando resultados magnéticos controversos quando comparada os resultados experimentais. A teoria do funcional densidade, em princípio, é uma teoria exata, que traz resultados teóricos bastante consistentes quando estuda compostos em seu estado fundamental de energia  $T = 0$ , com isso, resultados provenientes da densidade de estados de spins deveriam ser exatos, mas infelizmente os funcionais (GGA e LSDA) utilizados negligenciam correlações eletrônicas importantes no estudo de materiais que apresentam baixas temperaturas críticas de transições magnéticas. Fenômenos como flutuações quânticas de spins, detectadas próximas a transições de fase em baixas temperaturas são negligenciadas pelos funcionais de energia utilizados em DFT, pois esses funcionais são parametrizados com base na teoria de gás de elétrons cujo arcabouço teórico em sua forma clássica é ineficiente para modelar com eficiência flutuações de spins. Como relatada neste tese, ferromagnetos itinerantes fracos sofrem fortes influências de natureza quânticas ainda não totalmente formalizada na teoria de funcional densidade, mas existem estudo teóricos [111] [112] que tentam introduzir flutuações de spins no estudo de elementos

magnéticos (Fe, Co, Ni, Cr), mas estudos de sua aplicação em ferromagnetos itinerantes fracos são inexistentes.

A carência de estudos teóricos nos levou a testar algumas suposições teóricas [39] acerca da ineficiência do modelo de Hubbard no tratamento do composto  $Sc_3In$ . Os resultados da aplicação do DFT+U (DFT + modelo de Hubbard) na busca dos parâmetros de rede de equilíbrio e momento magnético foi mostrada na Tabela 6.1. Os resultados dessa aplicação não foram condizentes com os resultados experimentais.

## 5.2 Propriedades físicas e estruturais do $Sc_3In$ em pressão ambiente.

Os estudos da estrutura eletrônica do composto  $Sc_3In$  se iniciam no cálculo de sua estrutura eletrônica de bandas paramagnética (não magnética - NM), mostrada na esquerda da Figura 6.1 e densidade de estados parcial paramagnética (PDOS) especificada pelos orbitais  $d - Sc$  e  $p - In$  como está mostrada a direita, com resultados similares com aquelas reportados na literatura por Aguayo [39] e Jeong [75], nos dando sustentação teórica para continuarmos as análises do composto  $Sc_3In$  sobre pressão hidrostática.

Observando a estrutura de bandas, podemos observar a inexistência de gap de energia, isso mostra que o composto estudado é um condutor, com elétrons de condução pertencendo ao orbital  $d - Sc$ , confirmado pelo pico de densidade de estados deste orbital na região próxima ao nível de Fermi e pelo pico de densidade de estados nesta região.

Analisando com cuidado a participação dos orbitais em cada nível de dispersão de energia, notamos que no intervalo de energia entre  $-4,0 eV$  e  $-1,5 eV$  temos uma grande participação do orbital  $d - In$ , no intervalo de energia entre  $-1,5 eV$  e  $-0,5 eV$  é observado uma forte hibridização dos orbitais  $d - Sc$  e  $p - In$ . Na região próxima ao nível de Fermi, entre  $-0,5 eV$  e  $+0,5 eV$ , temos uma grande predominância de bandas (como citado no último parágrafo) pertencente ao orbital  $d - Sc$ . É importante enfatizar a importância das bandas do orbital  $d - Sc$  para o caráter ferromagnético itinerante do composto  $Sc_3In$ , indicando claramente a predominância dos estados acessíveis do orbital em questão. Também podemos ver esse mesmo pico na densidade de estados do orbital  $d$  nos compostos  $ZrZn_2$  [113] [78] e  $TiAu$  [114], como dito anteriormente, compartilham propriedades físicas semelhantes ao  $Sc_3In$  [39].

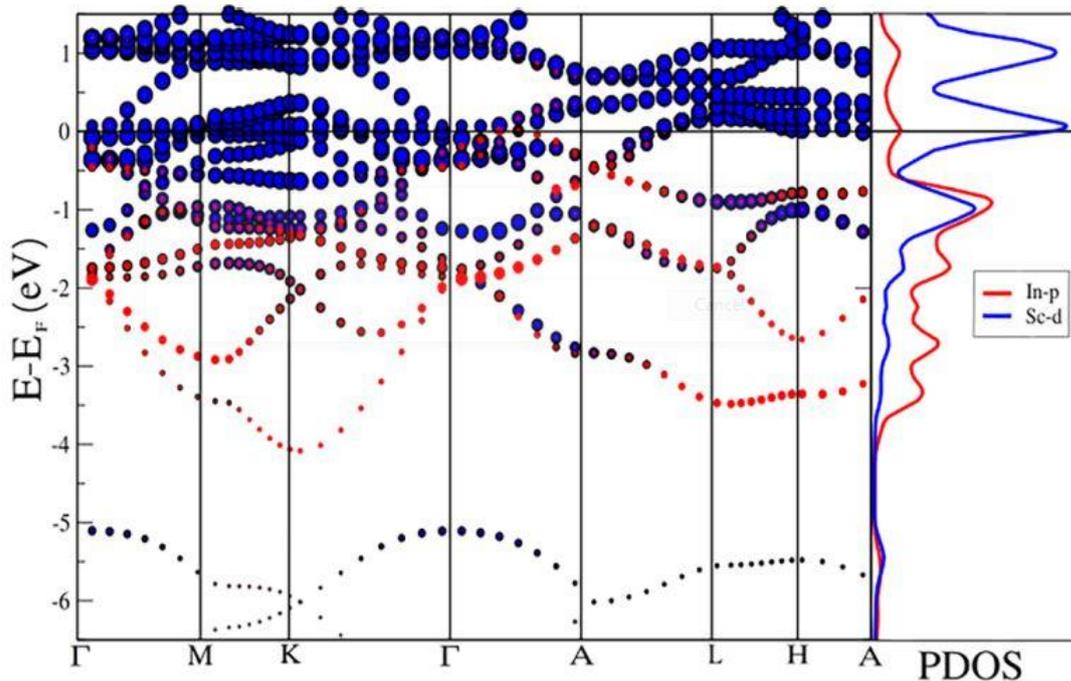


Figura 5.1: Estrutura de bandas em pressão ambiente  $P = P_0$  para um sistema NM de  $Sc_3In$ .

No estudo das propriedades magnéticas do  $Sc_3In$  em pressão ambiente, testamos as principais características magnéticas relatadas na literatura. Como relatado anteriormente, realizamos cálculos das propriedades magnéticas com polarização de spin para determinar ou não um suposto estado paramagnético (NM), ferromagnético (FM), antiferromagnético (AFM) através da terminação de sua energia total de equilíbrio. Os resultados foram postados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Resultados dos cálculos dos possíveis estados magnéticos do composto  $Sc_3In$  comparados com resultados relatados na literatura em condições de pressão ambiente.

Estado	Energia (meV)	Mag $\mu_B/Cell$	Mag $\mu_B/Sc$	Método	Referências
(NM)	68,6	-	-	DFT-GGA	
(FM)	0,0	2,76	0,33	DFT-GGA	
(AFM)	57,3	0,10	0,01	DFT-GGA	
(FM)	-	3,00	0,50	DFT-GGA	Ref.[5]
(FM)	-	2,10	0,34	DFT-LSDA	Ref.[6]
(FM)	-	-	0,05	Experimental	Ref.[7]
(FM)	-	-	0,04-0,05	Experimental	Ref.[8]

Podemos identificar na Tabela 5.2, que a menor energia total corresponde ao estado ferromagnético, corroborando com os resultados de Matthias [7], confirmando que o composto  $Sc_3In$  tem propriedades ferromagnéticas em condições de pressão ambiente. Por outro lado, temos mais uma comprovação de seu comportamento ferromagnético quando analisamos a grande diferença da população de elétrons das bandas de spins  $up$  e  $down$  ( $n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$ ) em torno do nível de Fermi no gráfico de densidade de estados de spin polarizado, mostrado na Figura 5.2, justificando assim a emergência de uma magnetização espontânea liderada quase totalmente pelas bandas desemparelhadas do orbital  $d - Sc$ . Podemos perceber pela linha preta na Figura 6.2 que a participação do orbital  $p - In$  na densidade total de spins polarizados é muito inferior, quando comparamos com o  $Sc$ . Mais tarde apresentaremos resultados que demonstra a variação do orbital  $p - In$  em função da pressão hidrostática e sua participação nas propriedades magnéticas do composto  $Sc_3In$ .

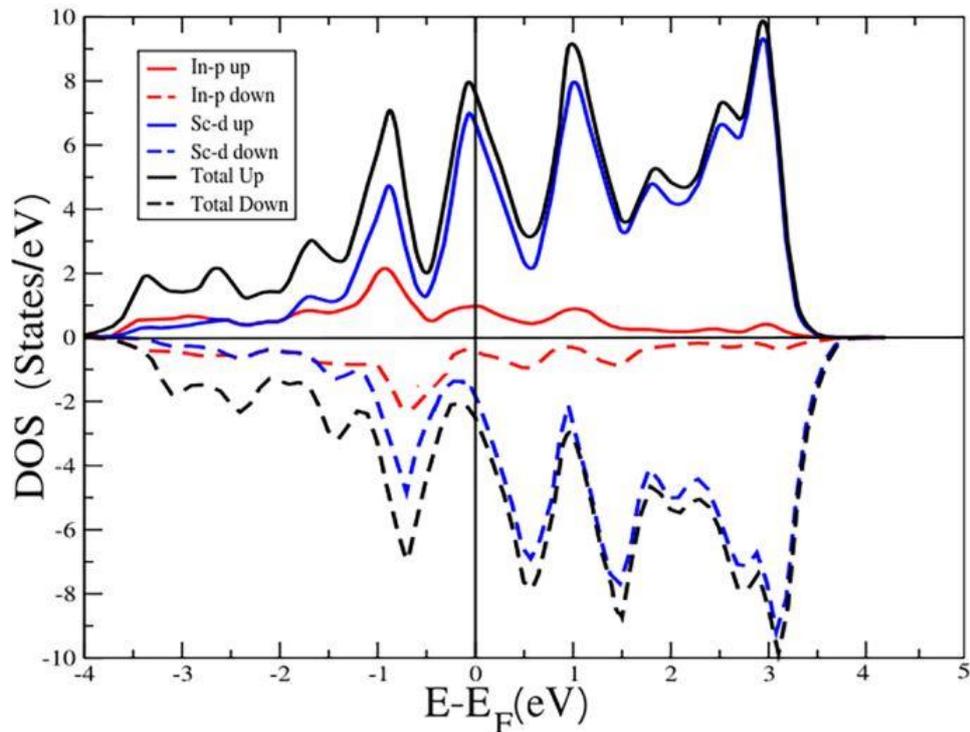


Figura 5.2: Densidade total (DOS) e parcial (PDOS) dos estados polarizados de spins  $up$  e  $down$  do composto  $Sc_3In$  em pressão ambiente.

### 5.3 Determinação da estrutura eletrônica do composto $Sc_3In$ sob efeito de Pressão hidrostática.

Vimos no capítulo anterior a importância da aplicação de pressões externas no estudo das propriedades físicas dos materiais no campo da matéria condensada. Uma das consequências diretas da aplicação de pressões externas é o aumento da densidade e diminuição das distâncias interatômicas a nível de células unitárias. Essas mudanças são peças-chaves na terminação das propriedades elétricas e magnéticas de uma infinidade de materiais. Podemos dar o exemplo do comportamento anômalo [17] dos valores da temperatura de Curie do composto  $Sc_3In$  quando é submetido a aplicação de pressão hidrostática ( $\frac{dT_c}{dP} > 0$ ). Abordaremos esse assunto com mais detalhes no decorrer do texto.

Para simular efeitos de pressão no cristal hexagonal de  $Sc_3In$ , nosso arquivo de entrada (*input*) utilizado para calcular a estrutura cristalina do composto em questão foi construído de tal forma que a simples variação do parâmetro  $a$  causa uma variação proporcional nos parâmetros  $b$  e  $c$ . Exemplo: diminuindo ou aumentando 1% no tamanho do parâmetro de ordem  $a$ , os parâmetros  $b$  e  $c$  são reduzidos na mesma porcentagem, mas mantendo constante a razão  $\frac{a}{c}$ , simulando assim o efeito de pressão hidrostática. Portanto, a simulação de pressão segue os seguintes passos:

- 1) Definição da pressão pretendida.
- 2) Volume da célula correspondente a determinada pressão escolhida.
- 3) Relaxar as posições atômicas com objetivo de diminuir as tensões e minimizar a energia total.
- 4) Após a determinação dos parâmetros de equilíbrio para determinada pressão, essa nova configuração servirá de base para determinar a próxima medida.
- 5) A cada variação de pressão novos parâmetros de volume e energia são colhidos para cálculos de equação de estado.

Em posse da variação do volume e energia, podemos calculando a relação  $P(V)$  a partir da equação de estado de Birch-Murnaghan. Lembrando que a pressão ambiente é dada pela nomenclatura  $P_0$ . O cálculo dos parâmetros de equilíbrio, como o volume  $V_0$  (pressão ambiente) da célula unitária do  $Sc_3In$  em  $P_0$  foram encontrados a partir de cálculo auto-

consistente com relaxamento total da estrutural cristalina, resultando em um volume  $V_0 = 186,17 \text{ \AA}^3$  (mantendo a razão  $c/a = 0,80$  constante), como podemos analisar na Figura 5.3. O módulo volumétrico encontrado foi de  $B_0 = 61,85 \text{ GPa}$ . Os resultados encontrados nesta tese estão de acordo com aqueles encontrados por Aguayo [2] em seu trabalho.

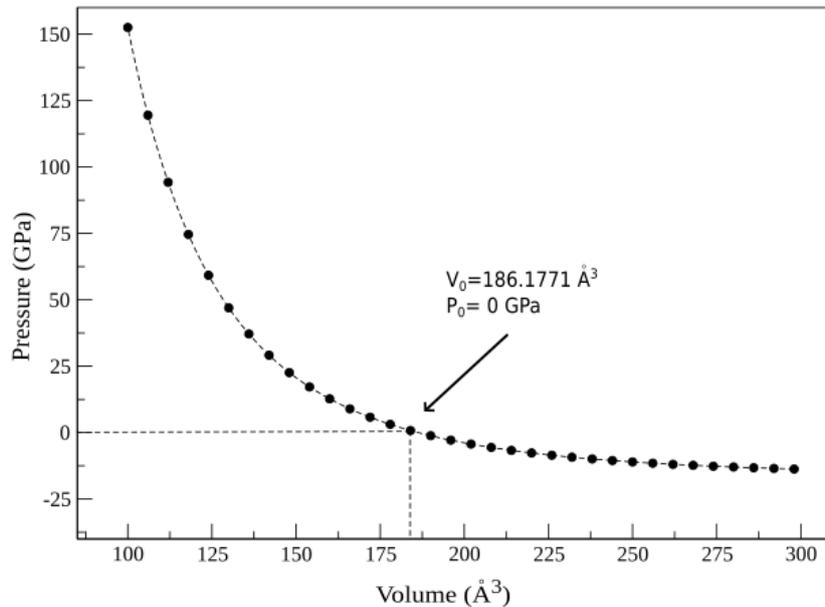


Figura 5.3: Variação do volume do cristal de  $Sc_3In$  em função da pressão hidrostática.

De posse do método de determinação do volume da célula unitária em função da pressão, foi possível calcular o momento magnético por átomo de  $Sc$  em função da pressão hidrostática através do método de primeiros princípios (DFT). Na Figura 5.4 apresenta o resultado do cálculo do momento magnético por átomo de  $Sc$  através do método DFT-GGA em função da pressão, onde foi observado um aumento do momento magnético no intervalo de 0 – 3,0 GPa e a posteriori uma queda, esse comportamento foi previsto por Aguayo [39]. Foi realizado o cálculo do momento magnético por átomo de  $Sc$  sob pressão utilizando o método DFT- LSDA. Como pode analisar na Figura 5.5, o momento magnético por átomo de  $Sc$  apresentou queda, com grandes flutuações, mostrando uma grande instabilidade magnética sob pressão, com resultados poucos precisos em comparação aos cálculos realizados com DFT-GGA.

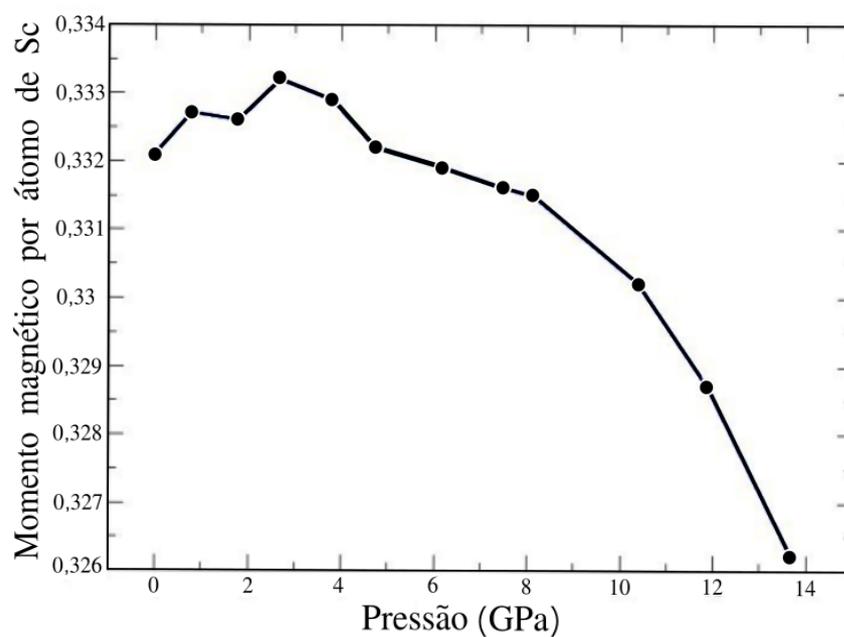


Figura 5.4: Momento magnético por átomo de *Sc* em função da pressão hidrostática utilizando método DFT-GGA.

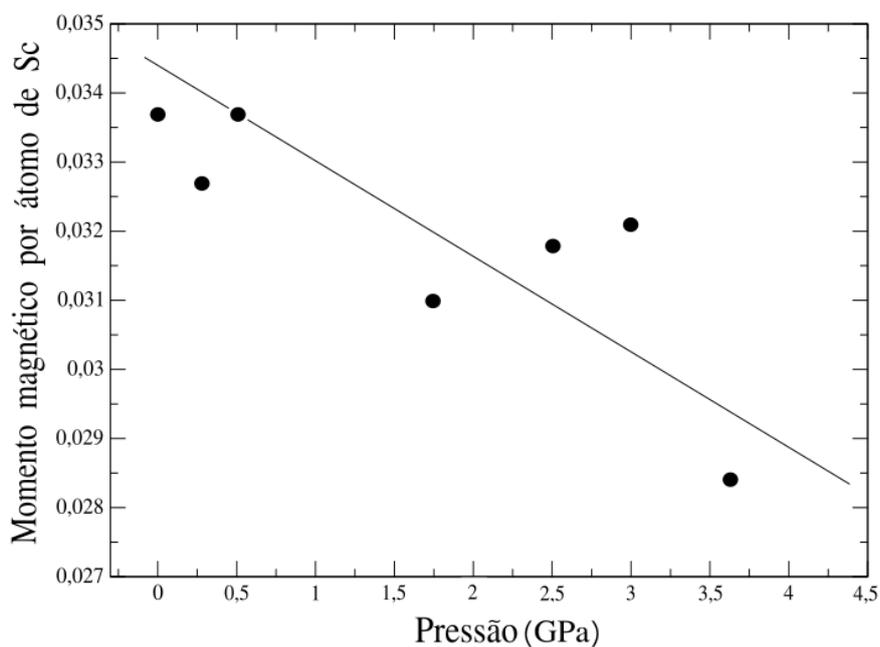


Figura 5.5: Momento magnético por átomo de *Sc* em função da pressão, utilizando o método DFT-LSDA.

Toda a construção da narrativa criada neste trabalho de tese foi em cima das propriedades magnéticas oriunda do sítio do orbital *d* – *Sc*, pois este orbital tem maior peso nas propriedades magnéticas do composto *Sc<sub>3</sub>In* sob alta pressão hidrostática e em pressão

ambiente, como podemos verificar nas Figura 5.6 e 5.7 que mostram os resultados obtidos do comportamento magnético sob pressão hidrostática do composto  $Sc_3In$  a partir da determinação da diferença de população dos elétrons de spins *up* e *down* ( $N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$ ) do orbital  $d - Sc$  e  $p - In$  no nível de Fermi, através de sua densidade de estados parcial (PDOS). Analisando a grande diferença entre a ordem de grandeza dos valores da densidade de estados nos dois orbitais, podemos verificar a grande dominância dos elétrons pertencentes ao orbital  $d - Sc$  próximo ao nível de Fermi, esse fato comprova a importância deste orbital na origem da ordem magnética do composto estudado.

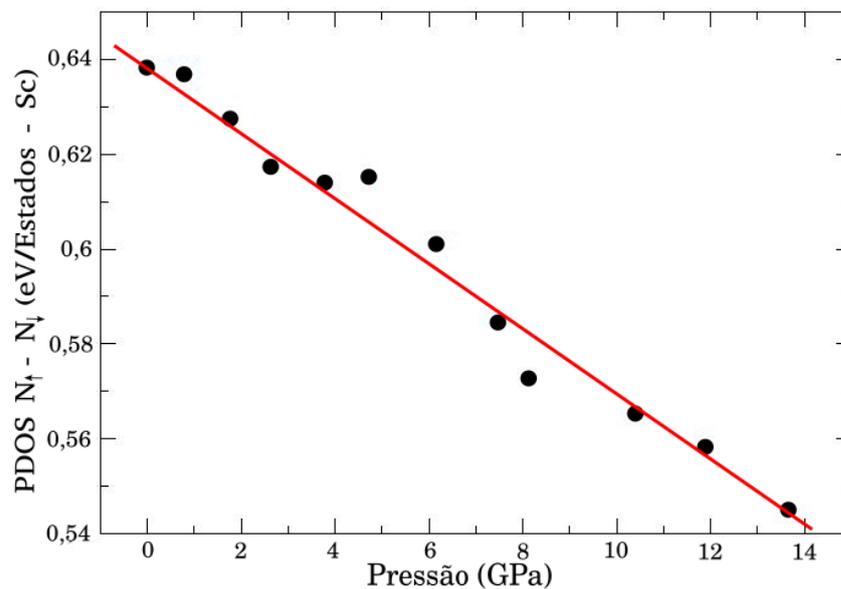


Figura 5.6: Diferença entre as densidades de estado *up* e *down* do orbital  $d - Sc$  em função da pressão no nível de Fermi.

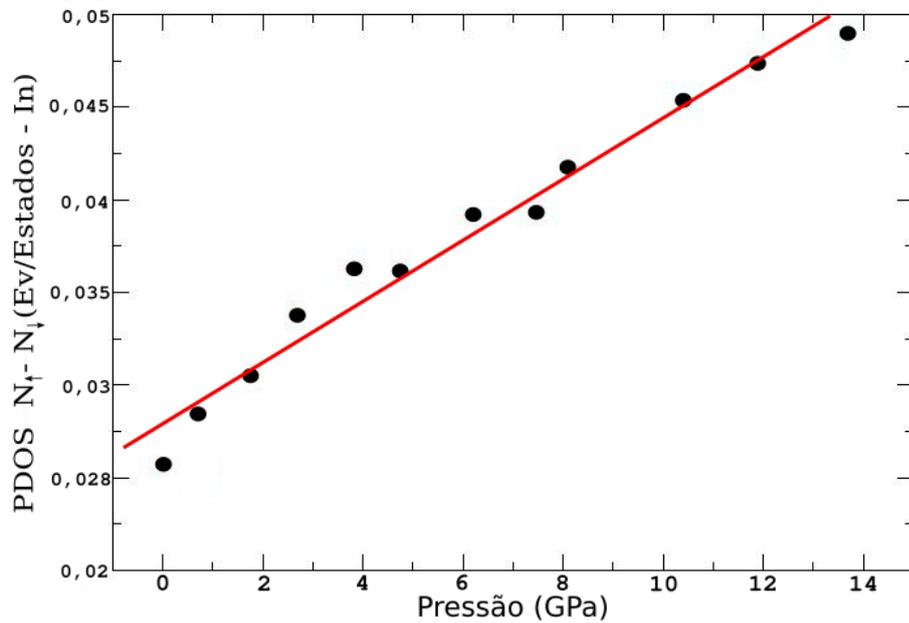


Figura 5.7: Diferença entre as densidades de estado polarizado  $up$  e  $down$  do orbital  $p - In$  em função da pressão no nível de Fermi.

Analisando o comportamento do orbital  $p - In$  na Figura 5.7, percebemos um leve aumento linear em sua densidade de estados sob pressão, e como consequência melhora em suas propriedades magnética. A explicação mais plausível deste fato seria a magnetização dos átomos de  $In$  pela diminuição de sua da distância dos átomos de  $Sc$ , lembrando que cada átomo de  $In$  tem 5 átomos de  $Sc$  como primeiros vizinhos. Realizando uma associação simplista da teoria de campo médio ao nosso caso, estamos diante de um sistema sem a influência de um campo magnético externo ( $\mathbf{H} = \mathbf{0}$ ) e temperatura abaixo da temperatura crítica de Curie  $T < T_c$  (lembrando que nossos cálculos são feitos a partir das equações auto consistente de Kohn-Sham que toma  $T = 0$ ). Portanto, os resultados preliminares mostram a grande importante dos elétrons itinerantes desemparelhados do orbital  $d - Sc$  no surgimento do ferromagnetismo espontâneo no composto  $Sc_3In$ , advindo de um momento magnético não-nulo, mesmo na ausência de campo externo (configurando assim, a propriedade ferromagnética). Em essência, com a diminuição da distância entre os átomos de  $Sc - In$ , cada átomo individual de  $In$  está sendo orientado sob a influência dos momentos magnéticos gerados pelos átomos de  $Sc$  (seus primeiros vizinhos) que agem em grupo como um campo

efetivo, ou em uma hipótese simplista, como um campo médio (baseado na teoria de Weiss), causando assim um aumento do momento magnético local do *In* sob pressão hidrostática.

Nas Figuras 5.6 e 5.7 analisamos o comportamento da densidade de estados polarizados focando na variação dos estados *up* e *down* do átomo de *Sc* e *In* individuais. Agora na Figura 5.8 e 5.9 podemos ter uma visão mais ampla analisando a densidade de estados total polarizados individuais das bandas *up* e *down* do composto *Sc<sub>3</sub>In*.

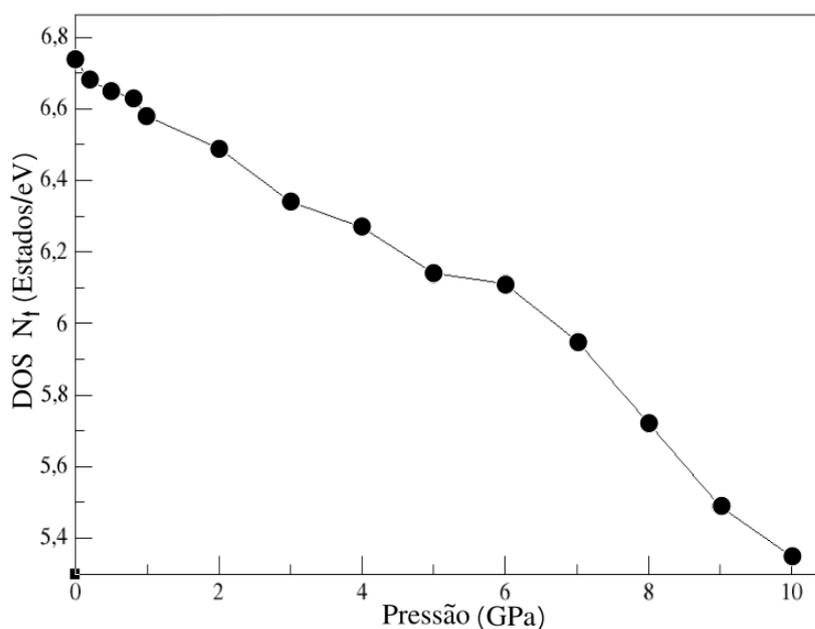


Figura 5.8: Densidade de estados total polarizado *up* em função da pressão hidrostática do composto *Sc<sub>3</sub>In*.

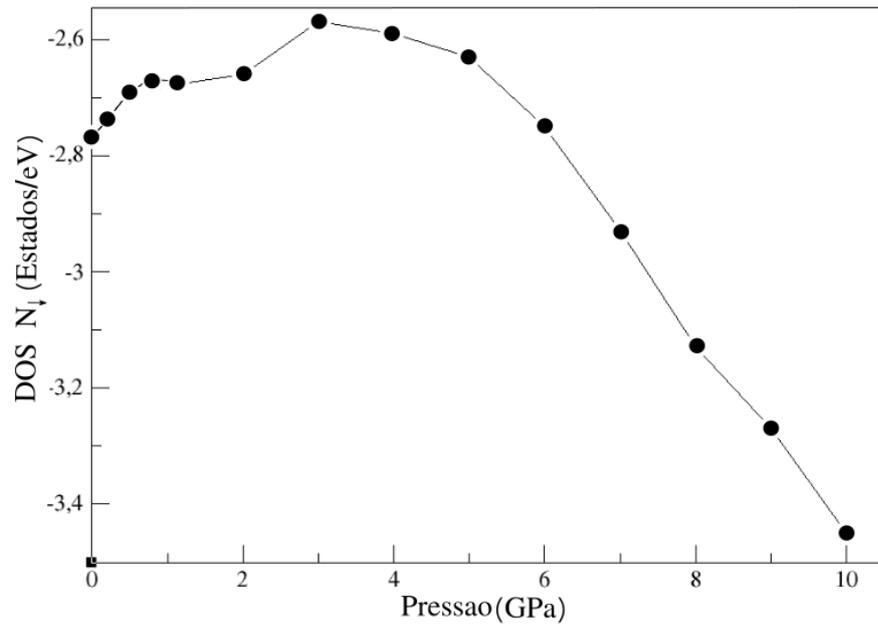


Figura 5.9: Densidade de estados total polarizado *down* em função da pressão hidrostática do composto  $Sc_3In$ .

Podemos observar na Figura 5.8 uma queda linear da densidade de estados de spin *up* sob pressão no nível de Fermi, causando assim uma diminuição nas propriedades magnéticas do composto  $Sc_3In$ . Podemos observar na Figura 5.9 o aumento da densidade de estados de spins *down* no intervalo de pressão entre 0 – 3,5 GPa, após esse intervalo de pressão ocorre uma queda linear da densidade de estados, confirmada pela densidade de estados parcial PDOS no nível de Fermi. Mais adiante vamos verificar que a diminuição de densidade de estados parcial só representa uma queda real nas propriedades magnéticas do composto apenas em altas pressões.

Na Figura 5.10 temos um conjunto de gráfico<sup>2</sup> que representam a variação da estrutura de bandas eletrônicas com polarização de spins em função da pressão hidrostática com suas respectivas densidades de estado total e parciais (PDOS) do orbital  $d - Sc$  com spins *up* (linha preta) e *down* (linha vermelha). Podemos observar que as bandas próximas ao nível de Fermi têm deslocamento vertical para cima com a aplicação de pressão, e como podemos ver na Figura 6.10, no intervalo de energia de  $-1,5 eV$  e  $-0,5 eV$  a população de elétrons da banda  $p - In$  se torna representativo, fazendo a propriedades magnéticas se

<sup>2</sup> O intervalo entre pressões foi extrapolado para altas pressões (0-25 GPa), pois o comportamento da estrutura de banda e densidade de estado em pressões moderadas não sofrem modificações visualizáveis para o estudo de seu comportamento.

enfraqueçam com o aumento da pressão. Essa tese também pode ser comprovada pela simples análise da densidade de estados de spin polarizado do orbital  $d - Sc$  quando é submetida a altas pressão hidrostáticas, podemos observar que no nível de Fermi as linhas das bandas  $up$  e  $down$  se aproximam, diminuindo a diferença  $(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})$ , causando assim a diminuição do momento magnético.

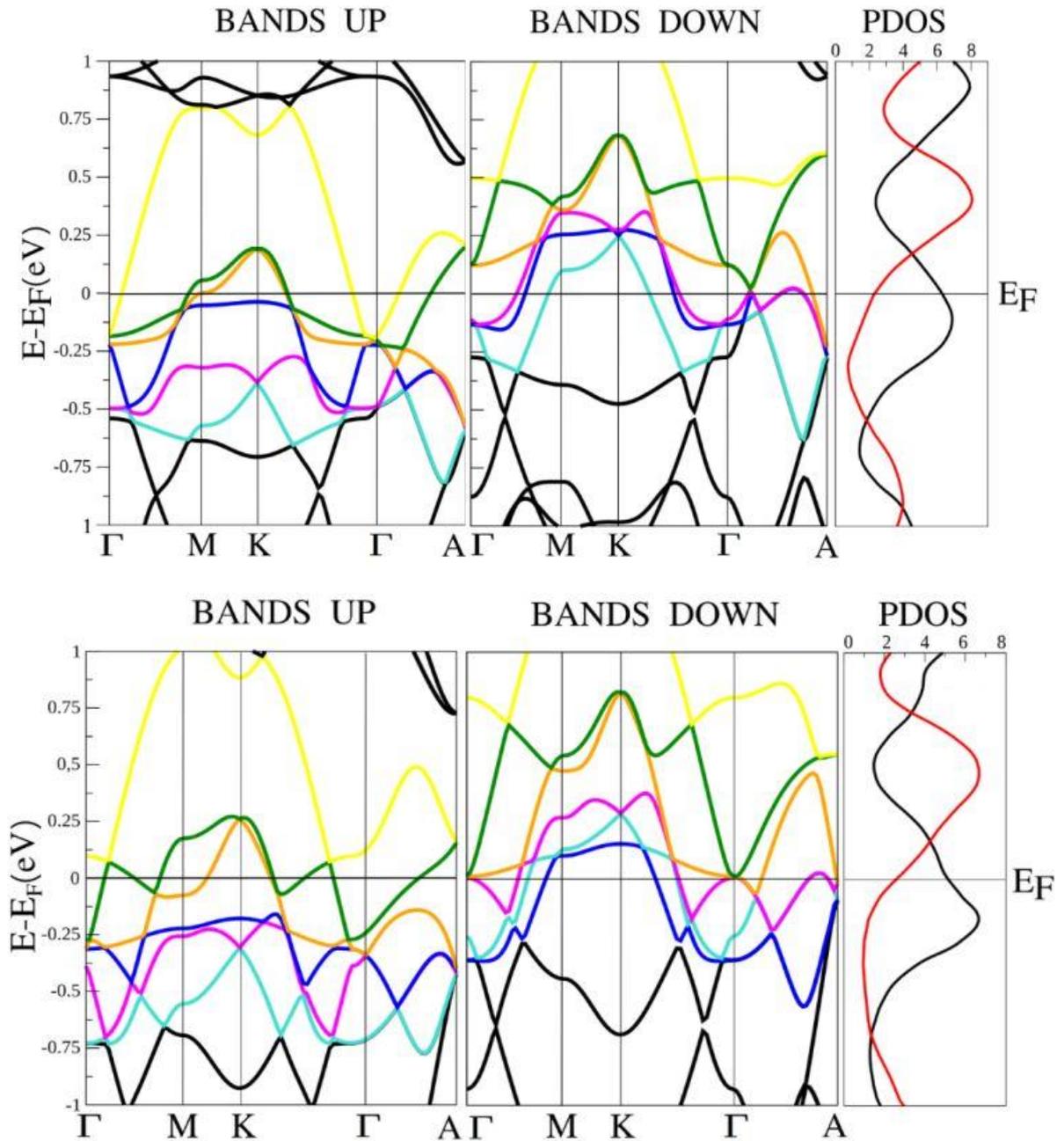


Figura 5.10: As figuras a direita e esquerda representam respectivamente a estrutura eletrônica de bandas paramagnética e densidade de estados polarizado submetida a pressão hidrostática no intervalo de 0 – 25 GPa do orbital  $d - Sc$ .

Os deslocamentos das bandas são acompanhados pelo deslocamento do nível de Fermi como podemos ver na Figura 5.11, onde foi detectado o aumento quase linear da energia de Fermi em função da pressão. A aplicação de pressão tira o composto do estado de equilíbrio de energia quando em pressões ambiente  $P_0 = 0$ , ocasionando um aumento da energia total do sistema. O sistema estudado via DFT se encontra em temperatura  $T = 0$ , mantida assim, o número  $N$  de partículas do sistema constante, esse aumento de energia total ocasiona um aumento linear da energia de Fermi através da relação  $E = \frac{3}{5}NE_F$ .

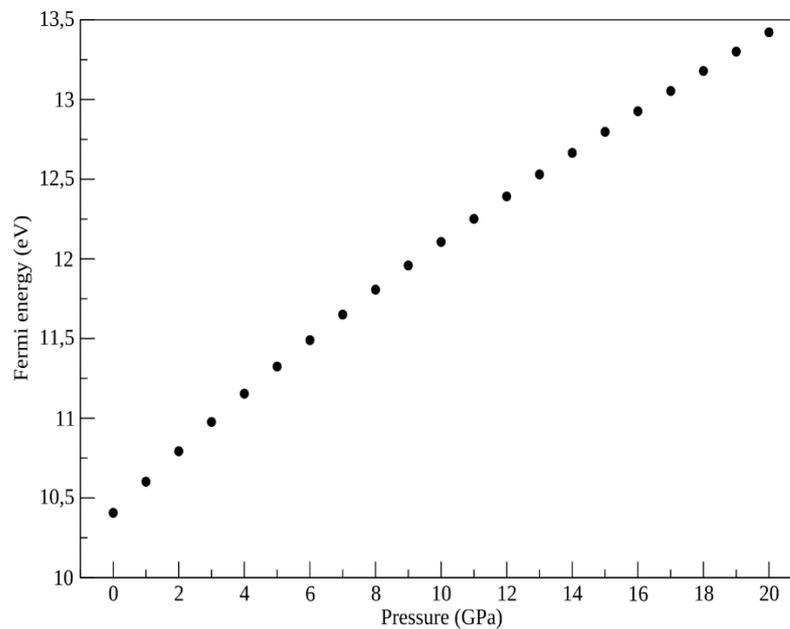


Figura 5.11: Energia de Fermi do composto  $Sc_3In$  em função da pressão hidrostática.

O resultado do cálculo da variação do momento magnético por sítio de  $Sc$  submetida a pressão hidrostática foi mostrada anteriormente para pressões até  $10\text{ GPa}$ . Na Figura 5.12, com o intuito de encontrar uma pressão crítica  $P_c$ , onde o momento magnético do composto se anula, alcançamos teoricamente altíssimas pressões hidrostáticas, até  $25\text{ GPa}$ , onde podemos observar o comportamento da curva, que a pressão crítica está longe de ser atingida teoricamente.

Como dito anteriormente, os resultados mostrados na Figura 5.6 e Figura 5.7 sugerem uma queda nas propriedades magnéticas do composto  $Sc_3In$  em altas pressões, comportamento já esperado para compostos ferromagnéticos, e confirmados nos resultados

mostrados na Figura 5.10, pois o aumento de pressão hidrostática causa além do deslocamento das bandas, também o seu alargamento e diminuição da densidade de estados  $D_{EF}$  próximos ao nível de Fermi. Em outras palavras, ele causa a expansão da rede recíproca  $\Delta k$  [77], reduzindo assim a densidade de estados no nível de Fermi, isso faz nosso sistema ficar fora das condições para existência de ferromagnetismo espontâneo modelado pelo critério de Stoner ( $D_{EF}I > 1$ ), comportamento semelhante foi observado nos compostos  $Mn_3(Ga,Al)C$  [115] [116] como veremos com mais detalhes no decorrer do texto.

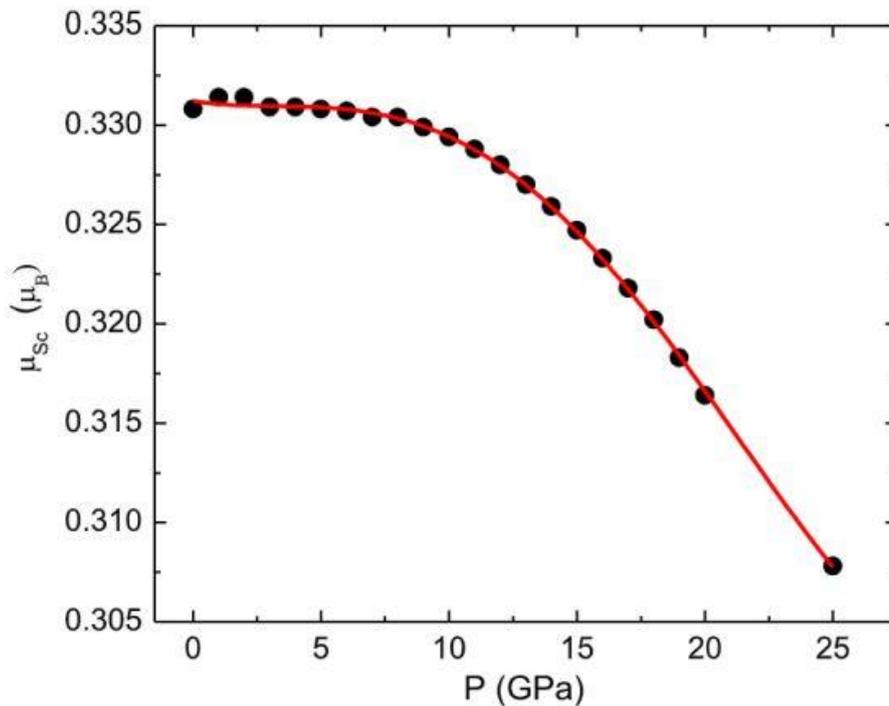


Figura 5.12: Momento magnético local por sítio de  $Sc$  do composto  $Sc_3In$  em função de altas pressões hidrostáticas. A linha vermelha ajuda a visualizar o comportamento dos resultados calculados.

No entanto, em baixas pressões, como introduzido anteriormente, é detectado pelos experimentos [17] [18] [77] um resultado contrário ao que se espera das propriedades magnéticas de um material ferromagneto quando submetido a compressão hidrostática: Houve uma variação positiva nas suas propriedades magnéticas do composto  $Sc_3In$ , representado pelo aumento de seu momento magnético e de sua temperatura crítica de transição magnética  $T_c$ , sendo detectados apenas pelos dados experimentais.

Analisando os últimos resultados advindos de cálculos via DFT mostradas neste capítulo, a diminuição da diferença de populações de spins  $Up$  e  $Down$  ( $N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$ ) no nível de Fermi indica uma queda nas propriedades magnéticas até  $5,0 GPa$ . No campo experimental,

nossos colaboradores liderados pela professora Magda B. Fontes, pesquisadora do CBPF (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas) conseguiram reproduzir e confirmaram os resultados encontrados por J. Grewe [17] e Gardner [18] e a relação de dependência das propriedades magnéticas com a pressão, quando foi detectado um aumento da temperatura de Curie em função da pressão hidrostática ( $\frac{dT_c}{dP} = 0,76 \frac{K}{GPa}$ ) no intervalo de 0 – 2,6 GPa, como podemos ver na Figura 5.13.

Sabemos por discussões anteriores que a fragilidade do magnetismo itinerante, com ordenamento magnético inferior a grande maioria dos compostos ferromagnéticos, é um dos responsáveis pelas transições de fase em baixíssimas temperaturas, dificultando seu estudo por ferramentas teóricas baseadas em magnetismo localizado, construído pela teoria de campo médio. A teoria de renormalização auto-consistente de flutuação de spins criada por Moriya [10] funcionou muito bem na tentativa de descrever as propriedades magnéticas detectadas experimentalmente em temperaturas finitas de composto ferromagnéticos sem elementos naturalmente magnéticos em sua composição, mas infelizmente, a teoria de renormalização de flutuação de spins para temperaturas  $T > 0$  ainda não está bem introduzida no arcabouço teórico do funcional densidade (DFT) para esse tipo de material. Essas limitações não foram empecilho para podermos encontrar alguns resultados importantes sobre o material estudado nesta tese, partindo da premissa que os elétrons itinerantes do orbital  $d - Sc$  são os responsáveis pelo comportamento magnético do composto  $Sc_3In$ , e o modelo de Stoner pode ser utilizado como ponto de partida para tentarmos entender o comportamento anômalo da temperatura de Curie quando submetida a baixas pressões.

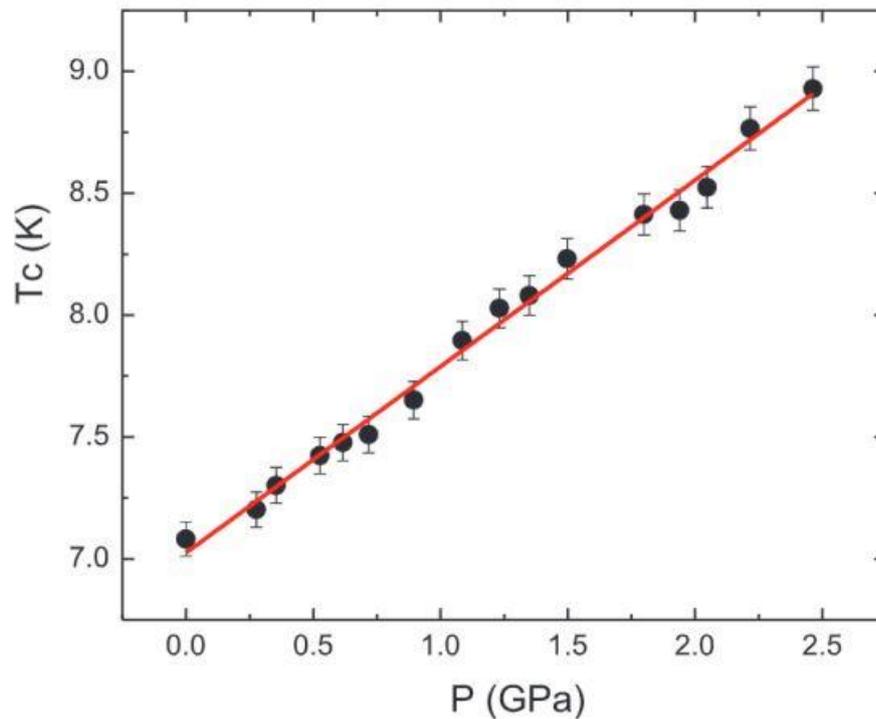


Figura 5.13: Temperatura de Curie em função da pressão hidrostática do composto  $Sc_3In$  [117].

Como sabemos, o mecanismo por trás do surgimento do magnetismo de elétrons itinerantes está diretamente ligada a interação de troca elétrons-elétrons [118] [119] em um universo de elétrons descentralizados, campo onde a clássica teoria de campo médio tem dificuldade de caminhar. Neste universo descentralizado, a formação e subdivisão de bandas de energia contínuas não funcionam apenas como uma consequência direta da formação dos metais a partir de átomos isolados, mas também como mediador para o surgimento de uma ordem magnética de longo alcance, que tem como principal protagonista, dentro do modelo de Stoner a constante de acoplamento  $I$ . Portanto, o estudo da variação de  $I$  em função da pressão torna-se essencial para entender o comportamento anômalo de  $T_c$  quando submetido a baixa pressão hidrostática a partir da relação mostrada na equação (6.1).

A partir da manipulação algébrica de equações de estado termodinâmicas, conseguimos encontrar uma expressão teórica que sintetizasse os principais parâmetros em função da variação de pressão hidrostática. Alguns destes parâmetros são oriundos de resultados encontrados na literatura por via experimental e teórica (resultante de cálculos de DFT) neste trabalho de tese. Portanto, a variação do parâmetro de Stoner em função da pressão fica assim expressa:

$$\frac{\partial \ln I}{\partial P} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{1 + |S|} \frac{d \ln T_c}{dP} - \frac{\partial \ln D_{EF}}{\partial P} \quad (5.1)$$

onde temos que:

$$|S| = \frac{1}{1 - ID_{EF}}$$

Como introduzido no capítulo 2,  $|S|$  é chamado de fator de aprimoramento de Stoner, que é relacionado a uma medida de proximidade de um material a uma instabilidade magnética e decorre diretamente do critério de Stoner  $ID_{EF} > 1$  [38]. Para o composto  $Sc_3In$   $|s| \approx 10$  [75]. Podemos notar facilmente que fazendo  $|S| \gg 1$  temos a seguinte aproximação:  $\frac{1}{1+|S|} \approx ID_{EF} - 1$ . Assim encontramos uma espécie de indicador do “potencial” ferromagnético do nosso sistema, quanto maior a diferença  $ID_{EF} - 1$ , maior a “força” do ferromagnetismo espontâneo (para resultados positivos). Essa diferença é essencial para obtermos uma noção mais clara da classificação do ferromagnetismo com tipos fracos e fortes. Ferromagnetos tipo forte em sua maioria são aqueles que contêm em sua composição elementos naturalmente magnéticos como o *Fe*, *Ni* e *Co*, e apresentam grande momento magnético e altos valores de  $T_c$ . Alguns exemplos que fogem essa regra são os compostos  $Ni_3Al$  [120] e  $NiPt$  [121] que contêm elementos naturalmente ferromagnéticos em sua composição, mas apresentam baixo momento magnético e baixa temperatura de transição  $T_c$  [11].

Podemos ver na Figura 5.14 que os elementos naturalmente ferromagnéticos apresentam maiores valores de  $ID_{EF}$ , e com consequência direta, compostos com propriedades ferromagnéticas que contêm em sua composição os elementos citados anteriormente, em sua maioria serão do tipo ferromagneto forte. No contexto deste trabalho de tese, podemos citar alguns exemplos de materiais magnéticos itinerantes tipo fracos sem conter elementos naturalmente magnéticos em sua composição: o  $ZrZn_2$ , com temperatura de Curie de  $T_c = 5,5 K$ , suscetibilidade magnética  $2,16 \times 10^{-6}$  e  $ID_{EF} = 1,01$  [36], o próprio  $Sc_3In$ , com  $T_c = 21,3 K$  e o antiferromagneto  $TiAu$  com temperatura de Néel de  $33 K$  [122].

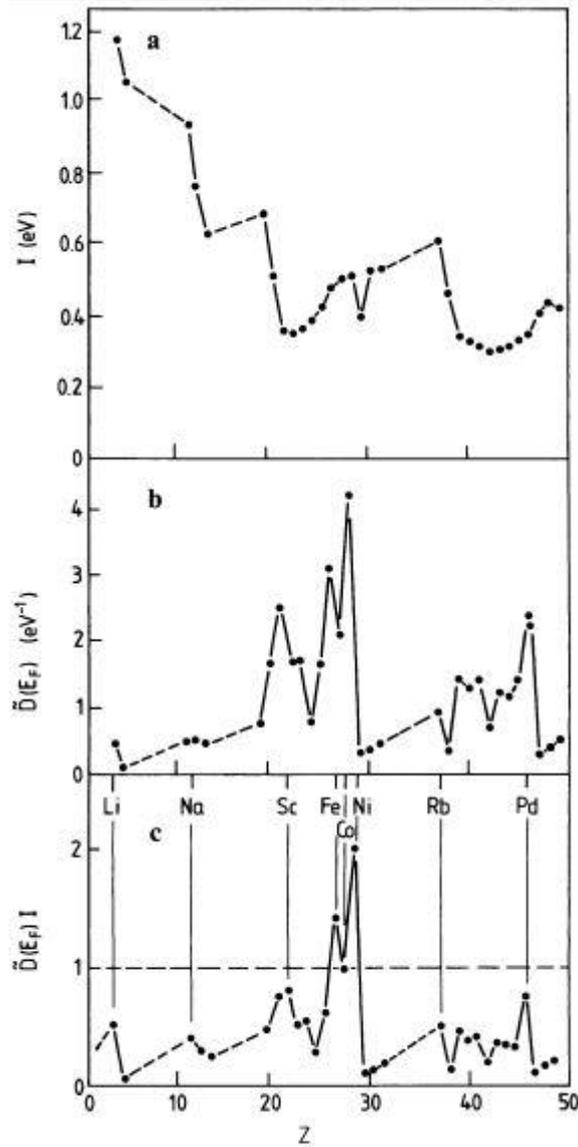


Figura 5.14: a) Interação elétrons-elétrons (parâmetro de Stoner)  $I$  em função do número atômico. b) Densidade de estado paramagnético por átomo  $D_{EF}$ . c) Produto da densidade de estados paramagnético com o parâmetro de Stoner  $I$  [123].

A equação (5.1) tem o poder de determinar a variação do parâmetro de Stoner  $I$  em função da pressão hidrostática  $\left(\frac{\partial \ln I}{\partial P}\right)$ , informação que será determinante para compreendermos o mecanismo por trás do funcionamento da temperatura de Curie em função pressão, como veremos mais adiante. Contudo, alguns parâmetros precisam ser determinados, um deles é a densidade de estado paramagnética por átomo de  $Sc$   $\left(\frac{\partial \ln D_{EF}}{\partial P}\right)$  teórica no nível de Fermi. Este parâmetro foi facilmente encontrado através de cálculos utilizando DFT, e os resultados mostrados na Figura 5.15, onde podemos notar uma variação negativa (resultado já esperado,

como discutimos anteriormente) da densidade de estados paramagnética em função de um intervalo de pressão no intervalo de 0 – 4 GPa:

$$\frac{\partial \ln D_{EF}}{\partial P} = -3,591 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$$

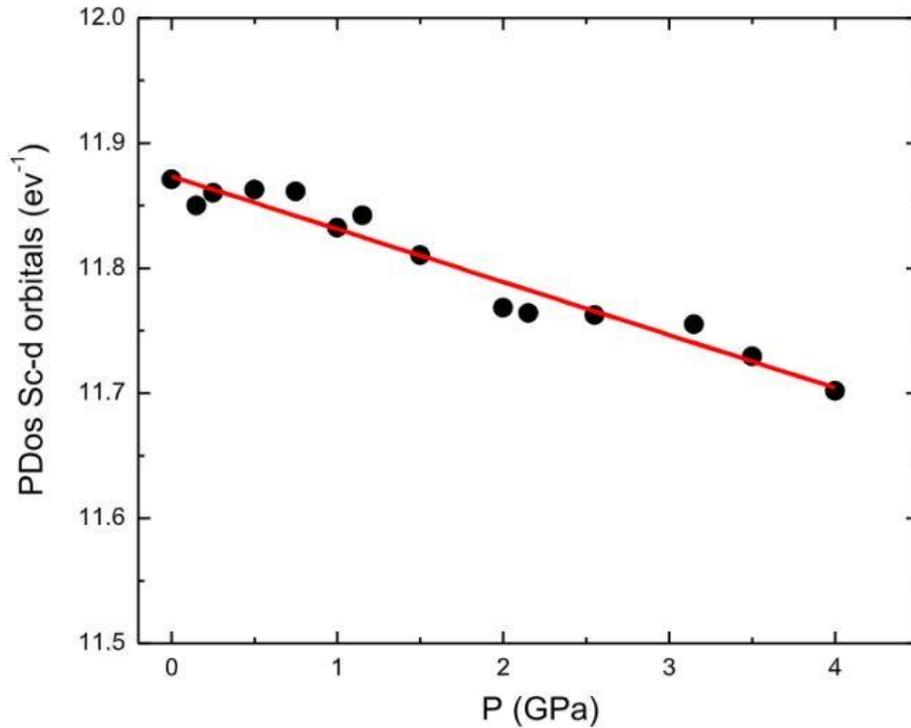


Figura 5.15: Densidade de estados parcial paramagnética do orbital  $d - Sc$  em função da pressão hidrostática.

Utilizando a equação de estado de Murnaghan, podemos facilmente encontrar a variação da densidade de estados paramagnética por sítio de  $Sc$  em função do volume da célula unitária, a partir da seguinte relação:

$$\frac{\partial \ln D_{EF}}{\partial \ln V} = -B \frac{\partial \ln D_{EF}}{\partial P} = 0,22$$

onde temos que  $B = 61,858 \text{ GPa}$ . Fazendo um ajuste linear no gráfico da variação da temperatura de Curie em função da pressão, obtemos a derivada total:

$$\frac{d \ln T_c}{dP} = (9,6 \mp 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}.$$

Agora que obtemos todos os parâmetros da equação (5.1), só precisamos realizar as substituições dos valores, lembrando que  $|S| = 10$  e  $\beta = 0,75$ . Por fim, encontramos a variação do parâmetro de Stoner em função da pressão hidrostática:

$$\frac{\partial \ln I}{\partial P} = 1,53 \cdot 10^{-2} \text{ GPa}^{-1}.$$

Utilizando novamente as equações de estados de Murnaghan e o módulo volumétrico correspondente, a variação do parâmetro de Stoner em relação ao volume da célula unitário é dada por:

$$\frac{\partial \ln I}{\partial \ln V} = -0,95.$$

Os resultados mostram um crescimento do parâmetro de Stoner em contraposição à diminuição da densidade de estados paramagnética em função da pressão hidrostática. Portanto, esse resultado sugere que o crescimento da interação elétron-elétron (parâmetro de Stoner  $I$ ) se sobrepõe a diminuição da densidade de estados no nível de Fermi e como consequência, levando ao aumento da temperatura crítica de Curie  $\frac{dT_c}{dP} > 0$ , como podemos ver na relação de proporcionalidade mostrada na equação (2.79), para  $\xi = \frac{3}{4}$ , mostra a dependência explícita entre o critério de Stoner ( $ID_{EF} > 1$ ) e  $T_c$ .

Devemos pontuar que o valor negativo de  $\frac{\partial \ln I}{\partial \ln V}$  está de acordo com os resultados experimentais estimados para metais de transição e suas ligas [124]. A equação (5.1) nos forneceu a variação da interação de troca dos elétrons do orbital  $d - Sc$  (mais conhecido como parâmetro de Stoner  $I$ ) em função da pressão hidrostática, a partir de resultados de nossos cálculos realizados via DFT ( $\frac{\partial \ln D_{EF}}{\partial P}$ ), bem como resultados colhidos na literatura ( $\beta e|S|$ ) [125] [75] e também resultados experimentais realizados por colaboradores ( $\frac{\partial \ln T_c}{\partial P}$ ) [4]. Toda essa junção de dados advindos de métodos diferentes tem como objetivo tornar nossos resultados mais confiáveis. Outra forma de comprovarmos a eficiência da equação (5.1) foi determinar  $\frac{d \ln I}{dP}$  de maneira puramente teóricas, via DFT (GGA-PBE), através da seguinte equação [126]:

$$\Delta_{EF} = IM \tag{5.2}$$

onde  $M$  é momento magnético local em unidade de magnéton de Bohr por átomo de  $Sc$  e  $\Delta_{EF}$  representa a diferença de energia da densidade de estados parcial polarizada (PDOS) do orbital  $d - Sc$  em relação ao nível Fermi  $(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})_{d-Sc}$ . Portanto, a equação (6.2) define  $I$ , em função da quantidade de estados polarizados, que pode ser definida em função da pressão hidrostática, como mostra o gráfico da Figura 5.16.

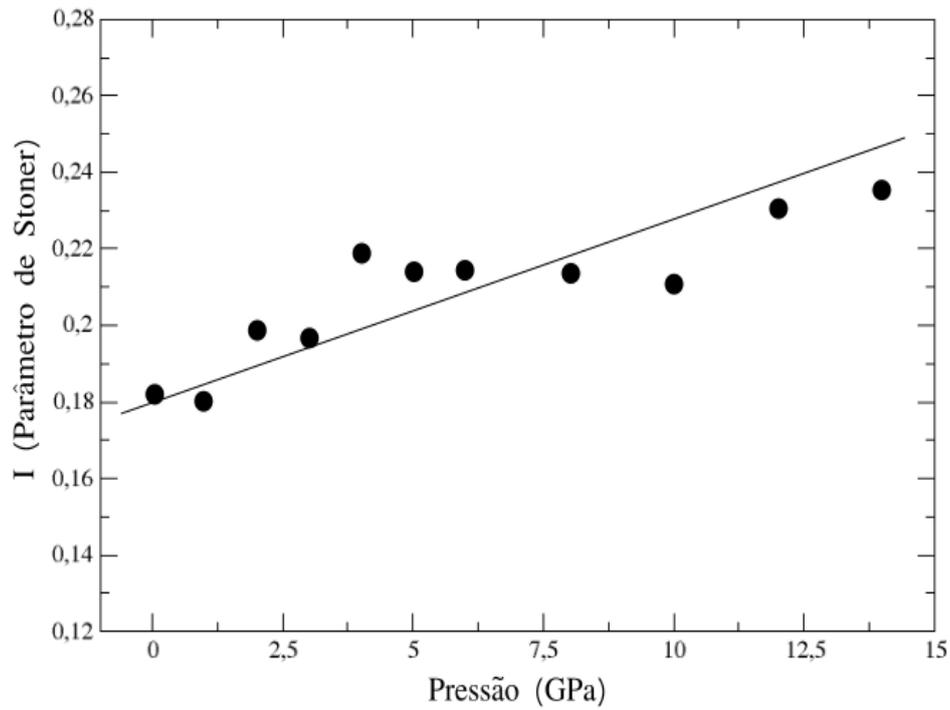


Figura 5.16: Parâmetro de Stoner  $I$  em função da pressão hidrostática encontra a partir de parâmetros puramente teóricos via DFT.

A partir de um ajuste linear podemos verificar variação positiva do parâmetro de Stoner  $I$  em função da pressão hidrostática:

$$\frac{\partial \ln I}{\partial P} = 1,27 \cdot 10^{-2} \text{GPa}^{-1}$$

Podemos notar facilmente que obtemos um resultado muito próximo e com a mesma ordem de magnitude do resultado advindo da equação 5.1, encontrada por um conjunto de resultados teóricos e experimentais.

# Capítulo 6

## Conclusões

- O estudo da otimização dos parâmetros de rede de equilíbrio a partir de métodos teóricos entrou na seara da determinação da melhor abordagem teórica no campo da teoria do funcional densidade (DFT) a ser adotada. Foi constatado que fazendo uso da aproximação de densidade local com polarização de spin (LSDA) e pseudopotencial ultra suave (USPP) obtivemos valores de momento magnéticos compatíveis com os dados experimentais, mas com parâmetros de rede com um erro de aproximadamente 2,4% em comparação com os resultados experimentais de Matthias [1], inviabilizando a utilização da aproximação LSDA para os cálculos de pressão. Entretanto, utilizando a aproximação do gradiente generalizado (GGA-PBE) com polarização de spin conseguimos um erro de apenas 0,13% na determinação dos parâmetros de rede, mas com um distanciamento grande dos resultados magnéticos experimentais. A disparidade entre os resultados teóricos e experimentais nos levaram a introdução do parâmetro de Hubbard (DFT+U), ocasionando um distanciamento ainda maior dos resultados experimentais magnéticos e estruturais. Por fim, constatamos que a aproximação GGA-PBE é o método teórico que nos levou a uma melhor aproximação dos parâmetros de rede de equilíbrio da estrutura cristalina experimental do composto  $Sc_3In$ . Não apenas na determinação da estrutura cristalina para também em sua estrutura eletrônica e na modelagem de um ambiente de altas pressões hidrostáticas, comprovada por T. Jeong [23] e A. Aguayo [24] em seus trabalhos teóricos via DFT.
- Resultados realizados em pressão ambiente confirmaram a existência de uma ordem magnética de longo alcance com propriedades ferromagnéticas. Medidas de densidade de estados parcial com polarização de spins identificaram um pico de densidade de estados acessíveis pertencentes ao orbital  $d - Sc$  próximo ao nível de Fermi, mostrando com clareza a predominância dos elétrons pertencentes aos orbitais  $d - Sc$

como o principal responsável pela origem da ordem magnética espontânea, com o orbital  $p - In$  participando muito pouco deste processo.

- Através do cálculo de estrutura de banda não magnético em pressão ambiente, e com especificação dos pesos dos orbitais em cada banda de dispersão de energia, observamos uma forte predominância da população de estados do orbital  $d - Sc$  dentro do intervalo de energia de Fermi ( $-0,5$  e  $0,5$  eV), confirmando a importância dos elétrons deste orbital no caráter metálico do composto e considerado como uma condição necessária, mas não suficiente para o surgimento do magnetismo espontâneo. A inexistência de gaps de energia no gráfico da estrutura de bandas e curva de densidade de estados paramagnética reforça a existência das propriedades de condução elétrica do composto  $Sc_3In$ .
- Simulando a aplicação de altas pressões hidrostáticas no composto  $Sc_3In$ , tivemos a possibilidade de estudar individualmente a participação dos orbitais  $d - Sc$  e  $p - In$  as propriedades magnéticas do composto. Foi observada uma diminuição quase linear da diferença de população com spins  $up$  e  $Down$  ( $n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$ ) do orbital  $d - Sc$  com o aumento da pressão. Por outro lado, a participação do orbital  $p - In$  aumentou linearmente, possivelmente causada pela diminuição da distância entre os átomos de  $Sc - In$ . Esse resultado evidenciou um comportamento natural das ligas intermetálicas ferromagnéticas quando submetidas a compressão hidrostática, causada pela diminuição dos estados acessíveis próximo ao nível de Fermi devido ao alargamento das bandas e aumento da população de elétrons do orbital  $p - In$  próximo ao nível de Fermi.
- A justificativa da diminuição das propriedades magnéticas do composto estudado fica evidente quando observamos o deslocamento das bandas em relação ao nível de Fermi no gráfico de estrutura de bandas eletrônica. Bandas com forte hibridização dos orbitais  $d - Sc$  e  $p - In$  ganham energia e aumentam sua influência próxima ao nível de Fermi, causando uma diminuição no pico de densidade de estados total nesta região e conseqüentemente uma diminuição das propriedades magnéticas, causada pela diminuição da quantidade de elétrons do orbital  $d - Sc$ . Esses fatos refletem também quando observamos o comportamento descendente do momento magnético por átomo de  $Sc$  em função da pressão.

- Como podemos observar na Figura 5.4, em pressões acima de 4 GPa a queda do momento magnético local por átomo de  $Sc$  se torna muito forte, isso indica uma queda considerável da densidade de estados, como consequência a quebra da fase ferromagnética definida pelo critério de Stoner. Esse comportamento provavelmente nos levará a um pico na curva de  $T_c$ , e posteriormente sua queda.
- Um dos principais objetivos deste trabalho de tese foi tentar elucidar o comportamento anômalo da temperatura de Curie do composto  $Sc_3In$ , como podemos ver na Figura 6.13, onde temos um aumento de  $T_c$  sobre pressão. Esse tipo de comportamento é incomum nos ferromagnéticos, por motivos já relatados no texto. A equação (2.79) mostra uma relação íntima entre o critério de Stoner  $I$  e a temperatura crítica  $T_c$ , abrindo uma brecha para tentar entender o mecanismo por trás desse fenômeno. Para isso, criamos uma equação de estado em função da pressão (mostrada de equação (5.1)) tendo como base o modelo de Stoner do ferromagnetismo e a teoria de renormalização auto consistente de flutuação de spins criada por Moriya. O objetivo foi tentar diminuir as falhas do modelo de Stoner, que apresenta dificuldades em prever com precisão o comportamento tipo Curie-Wiess em temperaturas  $T > 0$  em ferromagnetos itinerantes, gerando na maioria das vezes resultados de temperaturas críticas bem superiores àquelas relatadas em estudos experimentais. A equação (5.1) utilizou parâmetros experimentais e teóricos com o objetivo de encontrar o comportamento do parâmetro de Stoner  $I$ , que representa a interação elétrons-elétrons no nível de Fermi (onde se encontra a maior concentração de elétrons  $d - Sc$ ) em função da pressão. O parâmetro encontrado via DFT foi  $\frac{\partial \ln D_{EF}}{\partial P}$ , onde obtivemos um comportamento condizente com o esperado; uma queda linear da densidade de estados em função da pressão, tendo como causa o alargamento das bandas e aumento da participação do orbital  $p - In$  no nível de Fermi.
- Com todos os parâmetros em mãos, o resultado da equação (6.1) mostrou um aumento positivo da interação elétron-elétron (parâmetro de Stoner  $I$ ) sobre pressão hidrostática  $\frac{\partial \ln I}{\partial P} > 0$ , mostrando seu crescimento mais rápido que a diminuição da densidade de estados paramagnética, contribuindo para o aumento da temperatura de Curie a partir

da relação de proporcionalidade  $T_c \propto (ID_{EF} - 1)^{\frac{3}{4}}$  advindo a teoria de renormalização de flutuação de spin de Muriya.

## 6.1 Metas futuras

- Variação estequiométrica do composto, formando uma supercelula.
- estudo de defeitos e suas consequências nas propriedades magnéticas do composto  $Sc_3In$ .
- Variação da razão  $\frac{c}{a}$  e suas consequências nas propriedades magnéticas com composto  $Sc_3In$ .

# Apêndice A

## A.1 Teste de convergência da estrutura eletrônica do composto $Sc_3In$

Nesta sessão de apêndice trataremos dos testes de convergência iniciais, de fundamental importância no processo de simulação computacional de qualquer composto estudado via cálculos de DFT. Ela é responsável por determinar os parâmetros de equilíbrio, com boa aproximação e compatíveis com a realidade experimental dos materiais estudados. Também é responsável por minimizar os custos computacionais, tendo como objetivo a melhor modelagem possível dos dados experimentais no menor tempo de execução possível. Os passos básicos utilizados no processo de convergência é listado logo abaixo:

- 1) Primeiramente escolhemos o funcional de troca-correlação: Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) com parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE).
- 2) O próximo item é a escolha do pseudopotencial para o elemento escândio ( $Sc$ ): Pseudopotencial *Sc.pbe-spn-kjpaw.UPF*. Agora para o elemento índio ( $In$ ): Pseudopotencial *In.pbe-dn-kjpaw.UPF*.
- 3) Determinação da energia de corte
- 4) Determinação da malha de pontos K.
- 5) Para testar a veracidade dos critérios de convergências encontradas, os parâmetros de rede de equilíbrio são determinados e comparados com aqueles fornecidos por dados experimentais. Caso positivo, a estrutura encontrada via método auto consistente é confiável para seguir com os estudos de pressão.

Nas próximas sessões detalharemos todos os métodos listados acima com seus devidos resultados. Todos os resultados estão em função da energia total, cujo conjunto de parâmetros foram analisados via critério de convergência.

## A.1.1 Malha de pontos- $k$

Para encontrar um conjunto espacial de pontos- $k$ , utilizado para mapear a primeira zona de Brillouin, utilizaremos o método Monkhorst-Pack. O método é baseado na localização da quantidade de pontos- $k$  que uma rede tem que ter em cada direção do espaço recíproco para formar uma amostragem adequada de pontos  $k$  em uma rede tridimensional. Para construirmos uma supercélula com as mesmas dimensões ao longo de cada vetor da rede recíproca, utiliza-se o mesmo número de pontos- $k$  em todas as direções, como  $M \times M \times M$ , onde  $M$  é um número inteiro positivo. Para encontrarmos uma rede de pontos eficiente, utilizaremos o critério de convergência como podemos ver na próxima figura:

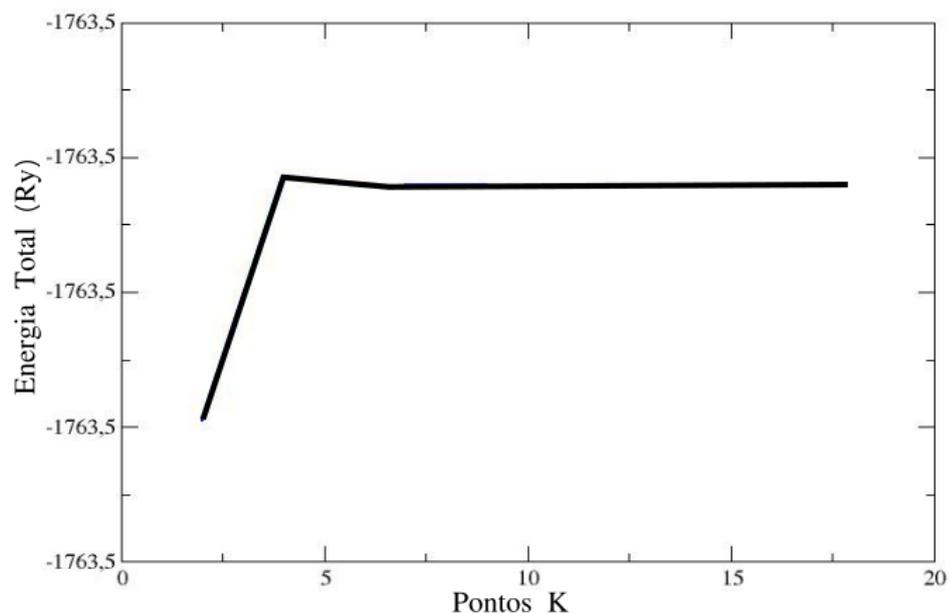


Figura A.1: Convergência da malha de pontos- $k$  em função da energia total

Estudando o resultado mostrada na última figura, nossa escolha da malha de ponto foi  $6 \times 6 \times 6$ . Lembrando que todos os parâmetros encontrados a partir de método de convergência foram encontrados em pressão ambiente. Foi notado que a introdução de pressão hidrostática, o tempo computacional para realização de cálculos magnéticos aumentava muito. A malha de pontos escolhida foi a melhor malha escolhido na qual os cálculos de altas pressões poderiam ser realizados. Caso escolhêssemos uma rede de pontos- $k$

maior, com o objetivo de melhorar o método aproximativo erros sucessivos ocorriam. Em resumo, rede de ponto- $k$  mais eficiente foi  $6 \times 6 \times 6$ .

### A.1.2 Energia de corte

Computacionalmente, precisamos encontrar formas para tornar possível os cálculos de estrutura eletrônica. Um dos métodos aproximativos mais utilizados é com o uso da teoria de Bloch, onde utilizada funções de ondas aplicadas em uma rede de pontos- $k$ , que podem ser expandidas em um conjunto discreto de bases de ondas planas, mas para sistema multieletrônico a base de ondas planas precisa ser infinita, tornando inviável computacionalmente. Um dos métodos utilizados para tentar contornar essa dificuldade técnica é truncar o conjunto de bases de ondas planas em um ponto onde a energia cinética das ondas é menor que a energia de corte escolhida. Na verdade, no programa Quantum Espresso, existem dois tipos de energia de corte ajustáveis via critério de convergência, a energia de corte da função de onda, definido pelo card *ecutwfc* e a densidade *ecutrho*. Quando se define o valor da energia de corte, a recomendação para potenciais *ultrasoft* de valores de densidade (*ecutrho*) é que seja 8 vezes maior que a energia de corte.

Para a escolha de uma energia de corte bem-sucedida foi realizada um estudo da variação da energia total em função da energia de corte a partir de critérios de convergência para minimizar o erro gerado na função de onda ocasionado com esse truncamento. O gráfico de convergência da energia de corte em função da energia total do composto ferromagneto itinerante fraco  $Sc_3In$  é mostrada na próxima figura, calculada a partir de uma rede de pontos- $k$   $6 \times 6 \times 6$  encontrada na última sessão por critérios de convergência.

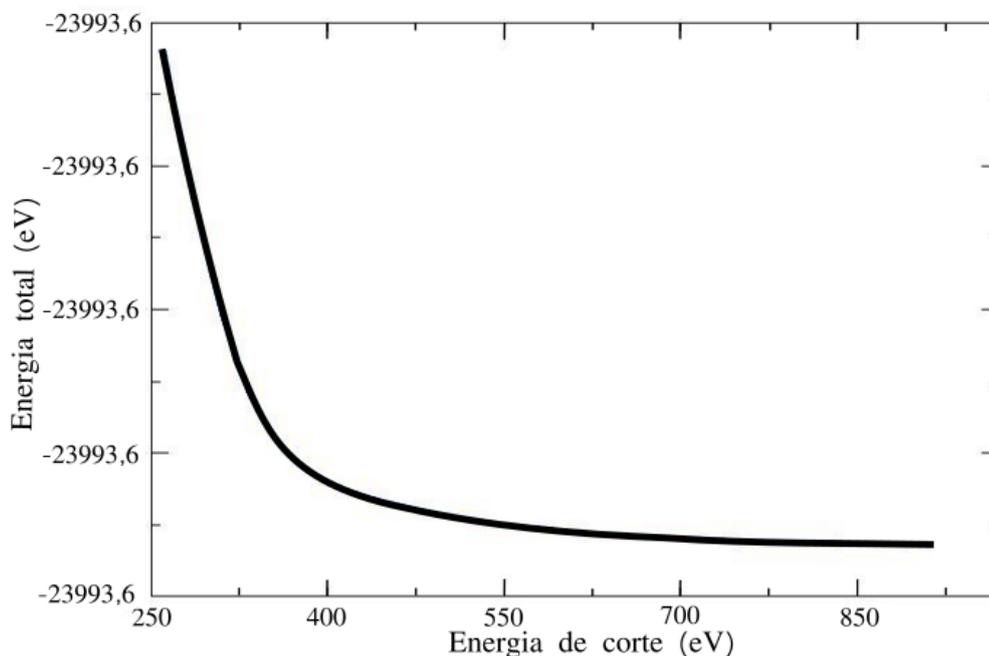


Figura A.2: Convergência da energia de corte em função da energia total do cristal de  $Sc_3In$ .

Com base na análise dos resultados de convergência mostradas na última figura, foi escolhida o valor de energia de corte com valor de 816 eV. Esse valor se mostrou competente para cálculos de parâmetro de ordem, como vemos nas próximas sessões deste apêndice.

### A.1.3 Parâmetros de rede de equilíbrio

Depois de acertados via método de convergência os últimos dois parâmetros, como energia de corte e malha de ponto  $k$ , agora podemos cálculo os parâmetros de rede de equilíbrio e compará-los com os dados experimentais. Essa é a melhor forma de comprovar a otimização da estrutura cristalina construída no programa Quantum Espresso.

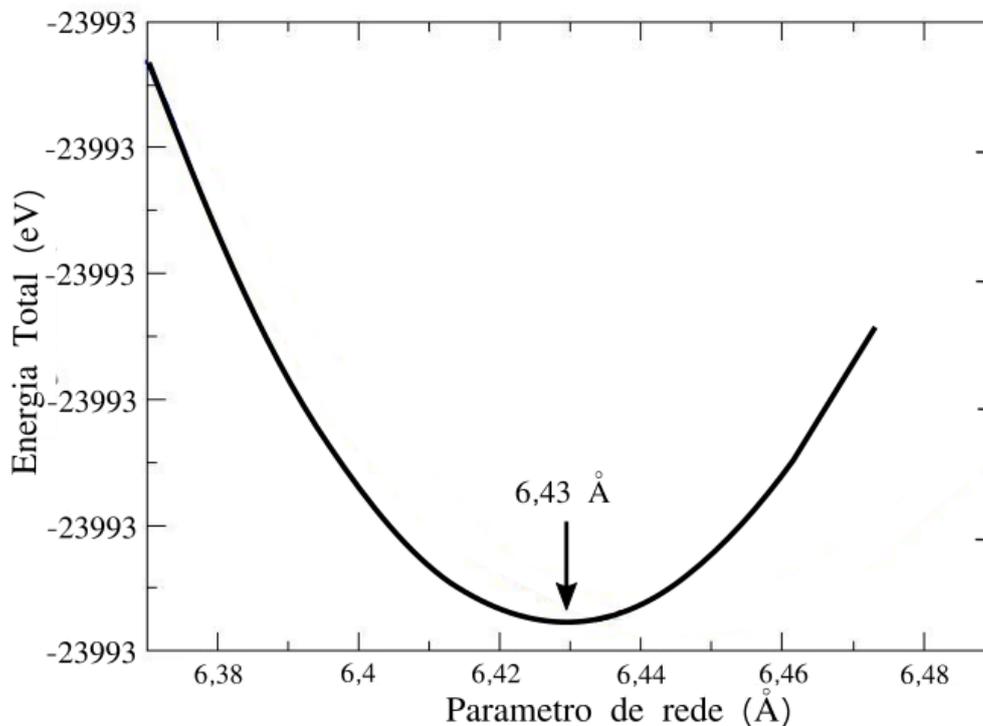


Figura A.3: Parâmetro de rede em função da energia total.

Como mostrado na última figura, o valor obtido do parâmetro de ordem foi  $a = 6,43 \text{ \AA}$ . O parâmetro de ordem reportado por Matthias [1] foi de  $a = 6,421 \pm 0,005$ . Podemos observar que o resultado teórico via DFT é muito próximo do resultado experimental. Como citado no capítulo de resultados, foi utilizando a aproximação LDA para tentar encontrar resultados melhores, mas a tentativa foi fracassada, como reportado anteriormente.

#### A.1.4 Estrutura de bandas não magnética

Utilizando os parâmetros de equilíbrio encontrados anteriormente via critério de convergência, podemos começar os estudos da estrutura eletrônica do composto  $Sc_3In$ . A figura abaixo apresenta a estrutura eletrônicas de bandas do composto estudado. Esse é mais uma forma de comparação e verificação da estrutura cristalina modelada computacionalmente.

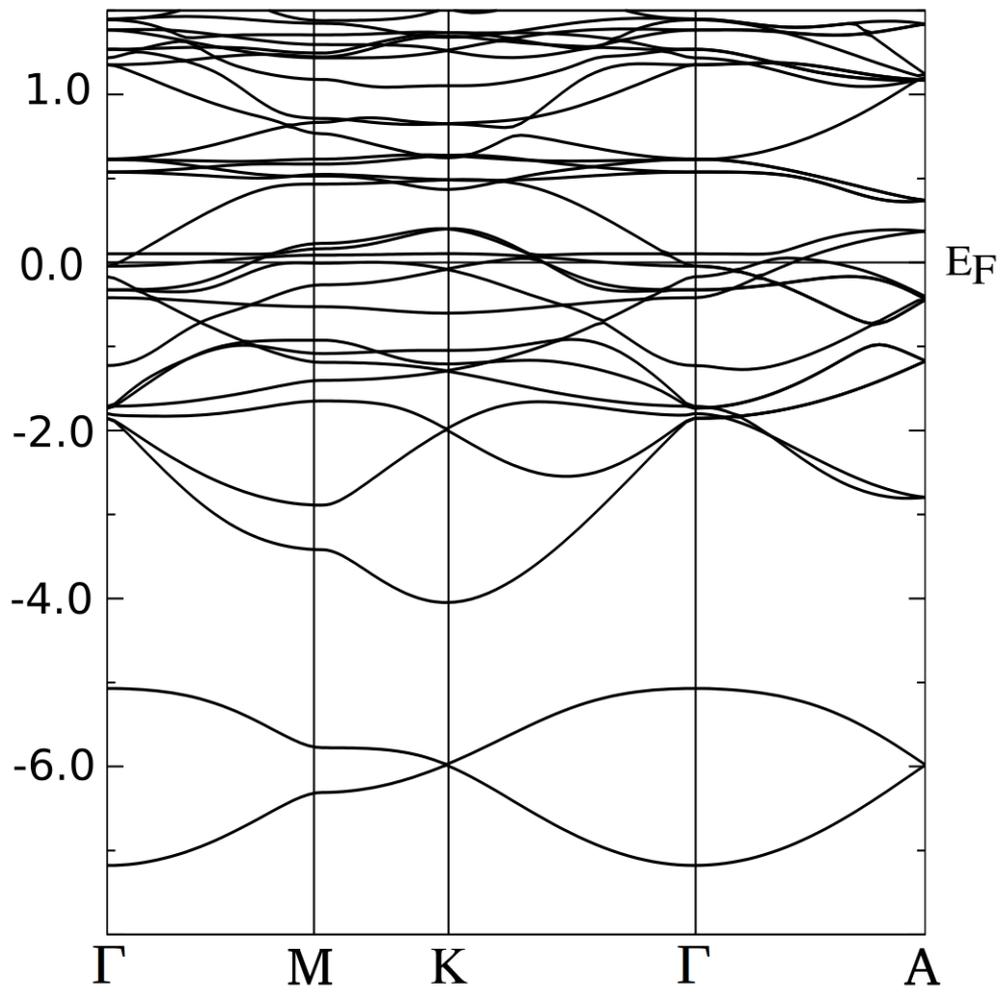


Figura A.4: Estrutura de bandas não magnética do composto Sc<sub>3</sub>In.

# Apêndice B

## B.1 Artigo publicado no período de doutoramento

D. W. Oliveira Santana, W. L. Scopel, A. Alí, M. B. Fontes, E. Scanidze, E. Morosan, E. B. Saitovitch e J. L. Gonzalez, "Theoretical study of the pressure effects on the electronic and magnetic properties of Sc<sub>3</sub>In," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 539, pp. 1-7, 2021 Julho 27

## Referências

- [1] MATTHIAS, B. T. *Ferromagnetism in solid solutions of scandium and indium*. Physical Review Letters, Murray Hill, **7**, 7-8 (1961).
- [2] HEINIGER, F. *Superconducting and Other Electronic Properties of La,In, La,Tl, and Some Related*. Physical Review b, Genova, **7**, 1, 3194-3205 (1973).
- [3] WU, M. K. et al. *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure*. Physical Review Letters, **58**, 6, (1987).
- [4] RASAILI, P. *Comparison of Ferromagnetic Materials: Past Work, Recent Trends, and Applications*. Condensed Matter, **12**, 24 Janeiro (2022).
- [5] MATTHIAS, B. T. *Ferromagnetism of a Zirconium-Zinc Compound*. Physical Review Journals Archive, Murray Hill, **109**, 2, 604-605 (1957).
- [6] SVANIDZE, E. *An itinerant antiferromagnetic metal without magnetic constituents*. Nature, Houston, **6**, 12, (2015).
- [7] WOHLFARTH, E. P. *Very Weak Itinerant Ferromagnets; Application to ZrZn<sub>2</sub>*. Journal of Applied Physics, **39**, (2003).
- [8] STONER, E. C. *Collective Electron Ferromagnetism In Metals And Alloys*. Journal De Physique Et Le Radium, **165**, 372-388, (1938).
- [9] MORIYA, T. *Spin Fluctuations In Itinerant Electron*. Journal de Physique Colloques, **39**, 1466-1471, (1978).
- [10] MORIYA, T. *Theory of itinerant electron magnetism*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Tokyo, **100**, 261-271, (1991)
- [11] J M SANTIAGO. *Itinerant magnetic metals*. Journal of Physics: Condensed Matter, Houston, **29**,1-21, (2017)
- [12] WOHLFARTH, E. P. *Forced magnetostriction in the band model of magnetism*. J. Phy S. C (Solid St. Phys), London, **2**, 68-74, (1986).
- [13] HUBER, J. G.; MAPLE, M. B.; WOHLLEBEN, D. *Magnetic properties of ZrZn<sub>2</sub> under pressure*. Solid State Commumcations, San Diego, **16**, 211- 216, (1974)
- [14] SMITH, T. F.; MYDOSH, J. A.; WOHLFARTH, P. E. *Destruction of Ferromagnetism*

- in ZrZn<sub>2</sub> at High Pressure*. Physical Review Letters , London, **27**. 1732 - 1735, (1971)
- [15] WAYNE, R. C.; EDWARDS, L. R. *Effect of Pressure on the Curie Temperature of Zr*. Physical Review Journals Archive, **188**, 1042, (1969).
- [16] HUBER, J. G. et al. *Magnetic properties of ZrZn<sub>2</sub> under pressure*. Solid State Communications, **16**, 211-216, (1975)
- [17] GREWE, J. et al. *Anomalous behavior of the weak itinerant ferromagnet Sc<sub>3</sub>In under hydrostatic pressure*. Physical Review, **8**, 13, (1989).
- [18] GARDNER, W. E.; SMITH, T. F. *Magnetization measurements and pressure dependence of the Curie point of the phase Sc<sub>3</sub>In*. Physical Review, **166**, 577-588, (1968)
- [19] MATERNE, P. et al. *Bandwidth controlled insulator-metal transition in BaFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: A Mossbauer study under pressure*. Physical Review B, **9**, 1-4, (2019)
- [20] STOLLHOFF, G.; OLES, I. A.; HEINE, V. *Stoner exchange interaction in transition metals*. Physical Review B, **4**, 7028-7041, (1990).
- [21] ARGAMAN, N. *Density functional theory: An introduction*. American Journal of Physics, Israel, **68**, 69-79, (2000).
- [22] OLIVEIRA SANTANA, D. W. et al. *Theoretical study of the pressure effects on the electronic and magnetic properties of Sc<sub>3</sub>In*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **27**. 1-7, (2021).
- [23] SIMONDS, J. L. *Magnetoelectronics today and tomorrow*. Physics Today, San Diego, **48**, (1995).
- [24] GUIMARÃES, A. P. *Magnetismo e ressonância Magnética*. 1. ed. São Paulo: Edusp, (2009).
- [25] SIMON, S. H. *The Oxford Solid State Basics*. 5. ed. [S.l.]: Oxford, (2013).
- [26] STEPHAN, R. M. et al. *Um Protótipo Brasileiro De Trem De Levitação Magnética*. Eletrônica de Potência, Rio de Janeiro, **8**, (2003).
- [27] PUREUR, P. *Supercondutividade e Materiais Supercondutores*. Parte I. Instituto de Física-UFRGS, Porto Alegre , (2004).
- [28] SCHRECK, M. ms.zneb. Disponível em: <<http://ms.zneb.at/research.html>>. Acesso em: 2022 Agosto (2022).

- [29] PATHRIA, R. K.; BEALE, P. D. *Statistical Mechanics*. 3<sup>o</sup>. ed. Oxford: Elsevier, (1996).
- [30] GREINER, W.; NEISE, L.; STOCKER, H. *Thermodynamics and Atatistical Mechaniscs*: Springer, (1935).
- [31] AQUINO, R.; BARCI, D. B. *An introduction to Landau's Theory of Fermi Liquids*. Revista Brasileira de Ensino de Física, **42**, (2020).
- [32] SALINAS, S. R. A. *Introdução à Física Estatística*. 2<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Universidade de São Paulo, (2005).
- [33] SLATER, J. C. *The Ferromagnetism of Nickel. II. Temperature Effects*. Physical Review Journals Archive, **49**, (1936).
- [34] STONER, E. C. *Collective Electron Ferromagnetism In Metals And Alloys*. Le Journal De Physique Et Le Radium, 372, (1951)
- [35] WOHLFARTH, E. P. *Chapter 1 Iron, cobalt and nickel*. Handbook of Ferromagnetic Materials, **1**, 1-70, (1980).
- [36] KNAPP, G. S. *Application of Stoner Theory to Ferromagnetic ZrZn<sub>2-x</sub> Alloys*. Journal of Applied Physics, **41**, 1073, (1973).
- [37] MOHN, P. *Magnetism in the Solid State: an Introduction*. Vienna : Springer, (2005).
- [38] SANTIAGO, J. M.; HUANG, C. L.; MOROSAN, E. *Itinerant magnetic metals*. J Phys Condens Matter, **37**,(2017).
- [39] AGUAYO, A.; SINGH, D. J. *Itinerant ferromagnetism and quantum criticality in Sc<sub>3</sub>In*. Physical Review B, **66**, (2002).
- [40] MASUDA, Y.; HIOKI, T.; OOTA, A. *Spin fluctuations in itinerant electron ferromagnet Sc<sub>3</sub>In*. Physica B+C, **91**, 291-297, (1977).
- [41] TAKAHISHI, Y.; MORIYA, T. *Quantitative Aspects of the Theory of Weak Itinerant Ferromagnetism*. Journal of the Physical Society of Japan, Tokyo, **54**, 1592-1598, (1985).
- [42] GUNNARSSON, O. *Journal of Physics F: Metal Physics*. Journal of Physics F: Metal Physics, **6**, 587, (1975).
- [43] KORENMAN, V.; MURRAY, J. L.; PRANGE, E. R. *Local-band theory of itinerant ferromagnetism. I. Fermi-liquid*. Physical Review B, **16**, 4032-47, (1977).

- [44] KORENMAN, V.; MURRAY, J. L.; PRANGE, R. E. *Local-band theory of itinerant ferromagnetism. II. Spin waves*. Physical Review B, **16**, (1977).
- [45] KORENMAN, V.; MURRAY, J. L.; PRANGE, R. E. *Local-band theory of itinerant ferromagnetism. III. Nonlinear Landau–Lifshitz equations*. Physical Review B, **16**, (1977).
- [46] Moriya, T. *Recent Developments In The Theory Of Spin Fluctuations In Itinerant*. Physica B+C, 356-362, (1977).
- [47] MORIYA, T.; KAWABATA, A. *Effect of Spin Fluctuations on Itinerant Electron Ferromagnetism. II*. Journal of the Physical Society of Japan, Tokyo, **35**, 669-676, (1973).
- [48] BÉAL-MONOD, M. T.; MA, S.-K.; FREDKIN, D. R. *Temperature Dependence of the Spin Susceptibility of a Nearly Ferromagnetic Fermi Liquid*, Physical Review Letters, **20**, 929, (1968).
- [49] MURATA, K. K.; DONIACH, S. *Theory of Magnetic Fluctuations in Itinerant Ferromagnets*, Physical Review Letters, **29**, 285, (1972).
- [50] JAYARAMAN, A. *The diamond-anvil high pressure cell*. Scientific American, New York, 250, 42-50, (1984).
- [51] BACKMAN, C. M.; JOHANNISSON, T.; TEGNÉS, T. *High pressure in research and industry*, **1**, (1982).
- [52] FARR, D. *High pressure technology in the food industry*. Trends in Food Science & Technology, 14-16, (1990).
- [53] JEANLOZ, R. *Physical Chemistry at Ultrahigh Pressures and Temperatures*. Annual Reviews, Berkeley, **40**, 237-259, (1989).
- [54] TAKEMURA, K. et al. *Structural phase transitions in iodine under high pressure*. Z. Kristallogr, Tokyo, **219**, 749-754, (2004).
- [55] VAN NESS, H. C. *Understanding Thermodynamics*. [S.l.]: Dover Publications , (1983).
- [56] MURNAGHAN, F. D. *The Compressibility of Media under Extreme Pressures*. Physical Sciences, **30**, (1944).
- [57] MURNAGHAN, F. D. *On the Theory of the Tension of an Elastic Cylinder*. Physical Sciences, **30**, 382-384, (1944).
- [58] MURNAGHAN, F. D. *Finite Deformations of an Elastic Solid*. American Journal of

Mathematics, **59**, (1937).

- [59] POIRIER, J. P. *Introduction To The Physics Of The Earth's Interior*. 2. ed. Paris: Cambridge University Press, (2000).
- [60] TYUTEREV, V. G. *Murnaghan's equation of state for the electronic ground state energy*. Computational Materials Science, Palaiseau, **38**, 35-353, (2006).
- [61] MALAKKAL, L. et al. *First principles calculation of thermo-mechanical properties of thoria using Quantum ESPRESSO*. International Journal of Computational Materials Science and Engineering, **5**, 1650008, (2016).
- [62] BIRCH, F. *Finite Elastic Strain of Cubic Crystals*. Physical Review Journals Archive, **71**, 809, (1947).
- [63] ARMERO, F.; LOVE, E. *An arbitrary Lagrangian–Eulerian finite element method for finite strain plasticity*. International Journal for Numerical Methods in Engineering, , 471-508, (2003).
- [64] DEMARCO, D.; DVORKIN, E. *An Eulerian finite element formulation for modelling stationary finite strain elastic deformation processes*. International Journal for Numerical Methods in Engineering, **62**, 1038-1063, (2004).
- [65] UHLARZ, M.; PFLEIDERER, C.; HAYDEN, S. M. *Quantum phase transitions in the itinerant ferromagnet ZrZn<sub>2</sub>*. Physical Review Letters, **93**, 256404, (2004).
- [66] MOHN, P. *Magnetismo in the Solid State, An Introduction*. 2<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: Apringer, (2005).
- [67] SAMARA, G. A.; PEERCY, P. S. *The Study of Soft-Mode Transitions*. Solid State Physics, Albuquerque, **36**, 1-118, (1982).
- [68] SHILLING, J. *Physics of Solids Under High Pressure*. [S.l.]: Elsevier Science, (1981).
- [69] WOHLFARTH, P. E. *Forced magnetostriction in the band model of magnetism*. Journal of Physics C: Solid State Physics, **2**, 68, (1969).
- [70] ALBERT, H. L. et al. *Ferromagnetic properties at high fields and high pressures of nickel-platinum alloys near the critical concentration for ferromagnetism*. Physical Review B, **9**, 9933, (1974).
- [71] BEILLE, J.; BLOCH, D.; BESNUS, M. J. *Itinerant ferromagnetism and susceptibility of nickel-platinum alloys*. Journal of Physics F: Metal Physics, **4**, (1974).
- [72] BUSCHOW, K. H. J. et al. *Crystalline and amorphous rare-earth transition metal*

- alloys*. *Physica B+C*, **91**, 261-270, (1977).
- [73] COMPTON, V. B.; MATTHIAS, B. T. *The crystal structure of Sc<sub>3</sub>In*. *Acta Crystallographica*, New Jersey, **15**, (1961).
- [74] LYUBIMTSEV, A. et al. *The structure and bonding of Ni<sub>3</sub>Sn*. *Journal of Alloys and Compounds*, **340**, 167-172, (2002).
- [75] JEONG, T.; KWON, Y. *Magnetism and Electronic Structure of Sc<sub>3</sub>In*. *Journal of the Korean Physical Society*, **51**, 629, (2007).
- [76] KRESSE, G.; JOUBER, D. *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. *Physical Review B*, **59**, 1758, (1999).
- [77] KAMISHIMA, K. et al. *Small ordered magnetic moment in a weak itinerant electron ferromagnet Sc<sub>3</sub>In*. *Journal of Alloys and Compounds*, Tokyo, **589**, 37-41, (2013).
- [78] HUANG, M. C.; JANSEN, H. J. F.; FREEMAN, A. J. *Self-consistent full-potential linearized-augmented-plane-wave local-density electronic-structure studies of magnetism and superconductivity in C15 compounds*. *Physical Review B*, **39**, 3489, (1988).
- [79] WIMMER, E. et al. *Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces*. *Physical Review B*, **24**, 864, (1981).
- [80] HOHENBERG, P.; KOHN, W. *Inhomogeneous Electron Gas*. *Physical Review Journals Archive*, 136, (1964).
- [81] KOHN, W.; SHAM, L. J. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. *Physical Review Journals Archive*, **140**, A1133–A1138, (1965).
- [82] PARR, R. G. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. [S.l.]: Springer, (1980).
- [83] KOHN, W. *Electronic structure of matter-wave functions and density functionals*. *Review of Modern Physics*, **71**, 1253-1266, (1999).
- [84] JONES, R. O.; GUNNARSSON, O. *The density functional formalism, its applications and prospects*. *Reviews Of Modern Physics*, **61**, (1989).
- [85] BURKE, K. *Perspective on density functional theory*. *The Journal of Chemical Physics*, **136**, (2012).
- [86] SCHRODINGER, E. *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*.

- Physical Review Journals Archive, **28**, 1049, (1929).
- [87] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen Der Physik, **84**, 457-484, (1924).
- [88] HOHERBERG, P.; KOHN, W. *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review Journals Archive, **136**, 964, (1964).
- [89] KOHN, W. A. S. L. J. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review Journals Archive, **140**, 1133, (1965).
- [90] SLATER, J. C. *A simplification of the Hartree-Fock method*. Physical Review Journals Archive, **81**, (1951).
- [91] LYKOS, P.; PRATT, W. G. *Discussion on the Hartree-Fock approximation*. Reviews Of Modern Physics, **35**, 496, (1963).
- [92] BARTLETT, R. J. *The exchange-correlation potential in ab initio density functional theory*. The Journal of Chemical Physics, Gainesville, **122**, 034104, (2004).
- [93] SAHNI, V.; BOHNEN, K. P.; HARBOLA, M. K. *Analysis of the local-density approximation of density-functional theory*. Physical Review A, **37**, 1895, (1988).
- [94] ZHAO, G. L.; BAGAYOKO, D.; WILLIAMS, T. D. *Local-density approximation prediction of electronic properties of GaN, Si, C, and RuO<sub>2</sub>*. Physical Review B, **60**, 1563, (1999).
- [95] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters, New Orleans, **17**, 3865-68, (1996).
- [96] ALBAVERA-MATA, A. et al. *Generalized gradient approximations with local parameters*. Physical Review B, **102**, 035129, (2020).
- [97] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. Physical Review Letters, **45**, 566, (1980).
- [98] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Physical Review B, **23**, 5048, (1981).
- [99] PERDEW, J. P.; WANG, Y. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical Review B, **45**, 13244, (1992).
- [100] GILL, P. M. W. et al. *The performance of the Becke—Lee—Yang—Parr (B—LYP) density functional theory with various basis sets*. Chemical Ohysics Letters, **197**, 499-505, (1992).

- [101] BECKE, A. D. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Physical Review A, **38**, 3098, (1988).
- [102] BECKE, A. D. *Density functional calculations of molecular bond energies*. The Journal of Chemical Physics, **84**, 4524, (1998).
- [103] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. New York: Wiley, (1996).
- [104] IBACH, H.; LUTH, H. *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*. 2. ed. [S.l.]: Springer, (1995).
- [105] PEDROZA, A. C. *Teoria Do Funcional Da Densidade. Uma Possível Solução Para O Problema De Muios Elétrons Da Mecânica Quântica*. Physicae Organum, Brasília , **2**, (2016).
- [106] PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. *New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules*, Physical Review Journals Archive, **116**, 287, (1959).
- [107] IBACH, H.; LUTH, H. *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*. 2. ed. [S.l.]: Springer, (1995).
- [108] GIANNOZZI, P.; CAVAZZONI, C. *Large-Scale Computing With Quantum ESPRESSO*. Il nuovo cimento C, **32**, (2009).
- [109] PERDEW, J. P. *Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward*. Physica B: Condensed Matter, **172**, 1-6, (1991).
- [110] MORONI, E. G. et al. *Ultrasoft pseudopotentials applied to magnetic Fe, Co, and Ni: From atoms to solids*. Physical Review B, **56**, 15629, (1997).
- [111] CAO, K. et al. *Ab initio calculation of spin fluctuation spectra using time dependent density functional perturbation theory, planewaves, and pseudopotentials*. Physical Review B, **97**, 024420, (2018).
- [112] SAVRASOV, S. Y. *Linear Response Calculations of Spin Fluctuations*. Physical Review Letters, **81**, 2570, (1998).
- [113] KUBLER, J. *Spin fluctuations in ferromagnetic ZrZn<sub>2</sub>*. Physical Review B, **70**, 064427, (2004).
- [114] ZI-ZHONG, Z.; YING-YI, Y. *Structure-Dependent Electronic and Optical Properties of the Martensitic Alloys TiAu*. Chinese Physics Letters, **19**, 425, (2001).
- [115] GOTO, T. et al. *Pressure Induced Magnetic Transition of Mn<sub>3</sub>Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C*. Journal of the Physical Society of Japan, **71**, 922-926, (2001).

- [116] BARTASHEVICH, M. I. et al. *Magnetic behavior of Mn<sub>3</sub>GaC under high magnetic field and high pressure*. Journal of the Physical Society of Japan, **67**, 1748-1754, (1998).
- [117] P. ALÍ, A. C. *Estudo do ferromagneto itinerante Sc<sub>3</sub>In sob pressão hidrostática*. Rio de Janeiro: [s.n.], (2017).
- [118] GUTZWILLER, M. C. *Effect of Correlation on the Ferromagnetism of Transition Metals*. Physical Review Letters, **10**, 159, (1963).
- [119] KANAMORI, J. *Electron Correlation and Ferromagnetism of Transition Metals*. Progress of Theoretical Physics, **30**, 275-289, (1963).
- [120] BUIS, N.; FRANSE, J. J. M.; BROMMER, P. E. *The magnetic properties of Ni<sub>3</sub>Al under high pressures*. Physica B+C, **106**, 1-8, (1981).
- [121] FRANSE, J. J. M.; BROMMER, P. E. *Magnetic properties of ordered NiPt*. Physica B+C, **149**, 221-225, (1988).
- [122] WOLOWIEC, C. T. et al. *Pressure effects in the itinerant antiferromagnetic metal TiAu*. Physical Review B, **95**, 214403, (2017).
- [123] IBACH, H.; LUTH, H. *An Introduction to Principles of Materials Science*. 4<sup>o</sup>. ed. London: Springer, (2009).
- [124] KAISER, A. B.; OLES, A. M.; STOLLHOFF, G. *Volume dependence of the Stoner parameter in transition metals*. Physica Scripta, **37**, 935, (1998).
- [125] MORIYA, T. *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*. Tokyo: Springer, (1990).
- [126] STOLLHOFF, G.; OLES, A. M.; HEINE, V. *Stoner exchange interaction in transition metals*. Physical Review B, **41**, 7028, (1990).
- [129] SIMONDS, J. L. *Magnetoelectronics today and tomorrow*. Physics Today, San Diego, **84**, 26, (1995).
- [130] MORIYA, T. *Spin fluctuations in ferromagnetic metals—temperature variation of local moment and short range order*. Journal of Physical Society of Japan, Tokyo, **51**, 420-434, (1982).
- [131] GELL-MANN, M.; BRUECKNER, K. A. *Correlation Energy of an Electron Gas at High Density*. Physical Review Journals Archive, **106**, 364, (1957).
- [132] KRESSE, G.; JOUBERT, D. *From ultrasoft pseudopotentials to the projector*

*augmented-wave method*. Physical Review B, **59**, 1758, (1999).

- [133] HUANG, M.-C.; JANSEN, H. J. F.; FREEMAN, A. J. *Self-consistent full-potential linearized-augmented-plane-wave local-density electronic-structure studies of magnetism and superconductivity in C15 compounds: ZrZn<sub>2</sub> and ZrV<sub>2</sub>*. Physical Review B, **37**, 3489, (1988).
- [134] MURATA, K. K.; DONIACH, S. *Theory of Magnetic Fluctuations in Itinerant Ferromagnets*. Physical Review Letters, **29**, 285, (1972).
- [135] SLATER, J. C. *The Ferromagnetism of Nickel. II. Temperature Effects*. Physical Review Journals Archive, **49**, 931, (1936).
- [136] PARRA, R. E.; CABLE, J. W. *Magnetic moment distribution in Ni-Pt alloys*. Journal of Applied Physics, **50**, 7522, (1979).