

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Síntese e caracterização teórico-experimental das peroviskitas ABO_3
(A = Sm, Eu e Gd e B = Ti, Cr, Ni e Cu) por reação de estado sólido e
altas pressões**

Aercio Filipe Franklim de Figueiredo Pereira

MANAUS-AM

2024

Aercio Filipe Franklim de Figueiredo Pereira

**Síntese e caracterização teórico-experimental das peroviskitas ABO_3
(A = Sm, Eu e Gd e B = Ti, Cr, Ni e Cu) por reação de estado solido e
altas pressões**

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

Orientadora: Angsula Ghosh

Co-orientador: Sérgio Michielon de
Souza

MANAUS-AM

2024

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

P436s Pereira, Aercio Filipe Franklim de Figueiredo
Síntese e caracterização teórico-experimental das peroviskitas
ABO₃ (A = Sm, Eu e Gd e B = Ti, Cr, Ni e Cu) por reação de estado
solido e altas pressões / Aercio Filipe Franklim de Figueiredo
Pereira . 2024
146 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Angsula Ghosh
Coorientador: Sérgio Michielon de Souza
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do
Amazonas.

1. Alta pressão. 2. Teoria do funcional da densidade. 3.
Perovskita . 4. Moagem mecânica. I. Ghosh, Angsula. II.
Universidade Federal do Amazonas III. Título

1 Agradecimentos

Agradeço ao LabMat – Laboratório de Materiais da UFAM pelo fornecimento das técnicas e precursores necessários para a síntese e caracterização das amostras.

Agradeço ao LSMat - Laboratório de Simulação de Materiais da UFAM pelo acesso ao cluster, que foi essencial para a realização dos cálculos teóricos.

Sou grato pela orientação da Profª Dra. Angsula Ghosh e do Profº Dr. Sergio M. de Souza, cujo apoio foi fundamental nesta jornada acadêmica.

Agradeço também à minha mãe e parentes pelo apoio incondicional ao longo de todos esses anos.

Por fim, expresso minha gratidão às agências de fomento CAPES (código de financiamento 001), FAPEAM e CNPq pelo apoio recebido.

Resumo

Sistemas multicomponentes de alta e média entropia baseados em perovskitas possibilitam a incorporação de diferentes elementos, permitindo a customização de propriedades físicas e químicas. Os sistemas $\text{Sm}(\text{Ti}_{0.17}\text{Cr}_{0.23}\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{0.30})\text{O}_3$, $\text{Eu}(\text{Ti}_{0.18}\text{Cr}_{0.22}\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{0.30})\text{O}_3$ e $\text{Gd}(\text{Ti}_{0.18}\text{Cr}_{0.22}\text{Ni}_{0.26}\text{Cu}_{0.33})\text{O}_3$ foram sintetizados por moagem mecânica em atmosfera ambiente. A evolução da estrutura foi monitorada por difração de raios X (DRX), e o refinamento de Rietveld confirmou a formação de perovskitas ortorrômbicas (grupo espacial Pnma) com tamanho de cristalito nanométrico ($<20\text{nm}$). Após tratamento térmico a 500°C , não foram observadas novas fases.

Após a obtenção das perovskitas de média entropia, realizamos um estudo sistemático desses materiais multicomponentes utilizando cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Os cálculos teóricos empregaram parâmetros de rede e posições atômicas determinados experimentalmente. Devido à ocupação parcial de sítios e ao alto custo computacional associado ao uso de supercélulas muito grandes, selecionamos duas configurações com base no comportamento ferromagnético dos elementos Cr e Ni. Demonstramos, com base na energia de formação, que é viável obter perovskitas de média entropia.

Calculamos a estrutura de bandas e a densidade de estados projetada (PDOS) com e sem a inclusão do orbital 4f para avaliar seus efeitos. É importante notar que os compostos apresentam um comportamento semicondutor apenas no spin down, o qual não foi afetado pela inclusão do orbital 4f. Ambas as configurações foram submetidas a pressões hidrostáticas de até 30 GPa, e utilizamos a equação de estado de Birch-Murnaghan calculamos o módulo de compressibilidade. Sob pressão, observou-se que o gap no spin down desapareceu, e o valor dessa mudança nas características é dependente do sistema. O módulo de compressibilidade não apenas varia com o átomo de terra rara, mas também depende da configuração do sistema.

Palavras Chave: DFT, perovskite, difração de raio-x, altas pressões

Abstract

High- and medium-entropy multicomponent systems based on perovskites enable the incorporation of different elements, allowing the customization of physical and chemical properties. The systems $\text{Sm}(\text{Ti}_{0.17}\text{Cr}_{0.23}\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{0.30})\text{O}_3$, $\text{Eu}(\text{Ti}_{0.18}\text{Cr}_{0.22}\text{Ni}_{0.30}\text{Cu}_{0.30})\text{O}_3$, and $\text{Gd}(\text{Ti}_{0.18}\text{Cr}_{0.22}\text{Ni}_{0.26}\text{Cu}_{0.33})\text{O}_3$ were synthesized by mechanical milling under ambient atmosphere. The structural evolution was monitored by X-ray diffraction (XRD), and Rietveld refinement confirmed the formation of orthorhombic perovskites (space group *Pnma*) with nanometric crystallite sizes (<20nm). No new phases were observed after heat treatment at 500 °C.

After obtaining the medium-entropy perovskites, we conducted a systematic study of these multicomponent materials using Density Functional Theory (DFT) calculations. The theoretical calculations employed lattice parameters and atomic positions determined experimentally. Due to the partial site occupancy and the high computational cost associated with very large supercells, we selected two configurations based on the ferromagnetic behavior of Cr and Ni elements. Based on the formation energy, we demonstrated the feasibility of obtaining medium-entropy perovskites.

We calculated the band structure and the projected density of states (PDOS) with and without the inclusion of the 4f orbital to evaluate its effects. It is important to note that the compounds exhibit semiconducting behavior only in the spin-down state, which was not affected by the inclusion of the 4f orbital. Both configurations were subjected to hydrostatic pressures of up to 30 GPa, and the Birch-Murnaghan equation of state was used to calculate the compressibility modulus. Under pressure, the spin-down gap disappeared, with the extent of this change depending on the system. The compressibility modulus not only varies with the rare-earth element but also depends on the system configuration.

Keywords: DFT, perovskite, X-ray diffraction, high pressure

2 Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	8
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1	Parte Experimental.....	12
2.1.1	ReTiO ₃	13
2.1.2	ReCrO ₃	13
2.1.3	ReNiO ₃	15
2.2	Parte Teórica.....	15
2.2.1	ReTiO ₃	16
2.2.2	ReCrO ₃	19
2.2.3	ReNiO ₃	24
2.2.4	ReCuO ₃	27
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	28
3.1	Algumas considerações sobre moagem mecânica de alta energia.....	28
3.2	Método de Rietveld.....	30
3.2.1	Perfil da difração de pó: formas e posições dos picos:.....	30
3.2.2	Função de perfil de pico.....	32
3.2.3	Intensidade do pico.....	36
3.2.4	Figuras de Mérito.....	37
3.3	Teoria do funcional da densidade.....	39
3.3.1	Equação de Schrödinger.....	39
3.4	Os Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	43
3.5	Método de Kohn-Sham.....	45
3.6	Funcionais Aproximados de Troca e Correlação.....	46
3.7	Teorema de Bloch.....	47
3.8	Definição dos pontos k na Zona de Brillouin.....	49
3.9	Base para as funções de onda de Bloch (Energia de Corte).....	49

3.10	Tratamento da descontinuidade na superfície de Fermi.....	50
3.11	Pseudopotenciais	50
3.12	Solução das equações de Kohn-Sham.....	51
3.13	Otimização Geométrica.....	52
4	MATÉRIAS E MÉTODOS	53
4.1	Síntese da amostra.....	53
4.2	Difração de Raios x.....	54
4.3	Cálculos DFT	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1	Resultados experimentais.....	56
5.2	Resultados Teóricos	64
5.2.1	Cálculos sem 4f	65
5.2.2	Cálculos com 4f.....	80
5.2.3	Efeitos da pressão nos sistemas misturados	104
6	Conclusão	135
7	Referências	137

1 INTRODUÇÃO

As perovskitas são compostos estruturados a partir do mineral CaTiO_3 , derivando da fórmula geral ABX_3 , onde A e B representam cátions (sendo A de raio maior que B) e X é um ânion, geralmente um halogênio ou oxigênio (Tilley, 2016).

As diversas composições e estruturas das perovskitas conferem a esses materiais propriedades variadas e amplas aplicações em óptica, células solares, eletrônica, magnetismo, catálise e detecção. Eles são frequentemente utilizados como eletrodos em células de combustível, onde se requer alta condutividade iônica, eletrônica e mista (iônica/eletroeletrônica). Muitas fases de perovskita se destacam como catalisadores ou agentes redox, sendo sua eficácia frequentemente influenciada pela presença de defeitos químicos na estrutura cristalina (Tilley, 2016). Entretanto, deficiências como baixa eficiência (em conversão de energia e eficiência quântica externa) e baixa estabilidade (em relação à água, oxigênio e luz ultravioleta) limitam suas aplicações práticas (Zeng, et al., 2020).

A redução do tamanho dos materiais a nanoestruturas e a incorporação de íons de terras raras (TR) são estratégias eficazes para aprimorar suas propriedades e expandir suas aplicações. Os elementos TR, frequentemente referidos como "as vitaminas da indústria moderna", são amplamente utilizados como dopantes ou componentes para modular propriedades físicas e químicas específicas de diversos materiais. A modulação das propriedades dos óxidos de perovskita é frequentemente realizada por meio da substituição parcial de cátions, que ocorre em diferentes graus nos sítios A e B. Muitas das propriedades das perovskitas estão diretamente relacionadas à sua estrutura cristalina. (Chen, Xu, Xu, Luo, & Du, 2019).

Em uma perovskita ideal de ABX_3 (em que cátions com um raio maior ocupam o local A, enquanto íons menores ocupam o local B, e X é O ou um haleto), os raios de todos esses cátions e ânions devem atender ao fator de tolerância:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

e o fator octaédrico

$$\mu = \frac{r_A}{r_O}$$

onde r_A , r_B e r_O são os raios iônicos medidos dos cátions A, cátions B e ânions de oxigênio. O valor do fator de tolerância (t) geralmente varia de 0.81 a 1.11; fora dessa faixa, a estrutura cristalina cúbica pode se distorcer ou até mesmo ser destruída. Um valor de t menor resultaria em estruturas tetragonais ou ortorrômbicas com simetria inferior. Para uma estrutura cúbica ideal, o valor de t varia entre 0.89 e 1.0. O fator octaédrico (μ) varia entre 0.44 e 0.90, determinando a estabilidade do octaedro e, consequentemente, a estabilidade da estrutura da perovskita (Zeng, et al., 2020).

Em geral, a entropia configuracional em uma solução sólida multicomponente pode ser aumentada pela mistura de um grande número de cátions em proporções equiatômicas em uma única fase estrutural. Isso ocorre quando a contribuição da entropia supera a separação de fases conduzida pela entalpia (Meisenheimer & Heron, 2020; Jiang, et al., 2018).

Em sistemas multicomponentes altamente desordenados (Cantor, Chang, & Vincent, 2004; Feng, Liaw, & Widom, 2017; Gao, Gao, Hawk, Ouyang, & Widom, 2017; George, Raabe, & Ritchie, 2019; Miracle, 2019; Widom, 2018; Yeh, et al., 2004), a alta entropia resulta em qualidades atrativas, como uma tendência a formar soluções sólidas com estrutura cristalina simples, cinética lenta e alta densidade de distorções na rede. Isso induz o surgimento de uma gama de propriedades que superam as dos materiais que as compõem (Yeh J. W., 2006) (Krawczyk, et al., 2020).

Há várias décadas se sabe que sistemas desordenados podem estabilizar a entropia, mas foi somente em 2015, com o trabalho de Rost et al. (Rost, et al., 2015), que essa característica dos sistemas desordenados ganhou destaque. Isso levou ao surgimento de uma nova família de materiais: os óxidos de alta entropia. Desde então, os materiais de alta entropia têm se diversificado em várias direções, incluindo boretos (Gild, et al., 2016), carbetos (Castle, Csanadi, Grasso, & Reece, 2018; Sarker, et al., 2018; Yang, Wang, Gan, Shi, & Tang, 2018), nitretos (Jiang, et al., 2018), sulfetos (Zhang, Gucci, Zhu, Chen, & Reece, 2018) e silicetos (Gild, et al., 2019; Qin, et al., 2019). Esses materiais apresentam propriedades marcantes para aplicações em proteção térmica e ambiental, dispositivos termoeletrônicos, “water splitting” (decomposição da água em H_2 e O_2), catálise e armazenamento de energia.

Yeh et. al. (Yeh, et al., 2004) define sistemas desordenados com mesma proporção entre seus elementos (equiatômicos) como sistemas de média entropia (2 a 4 elementos)

ou alta entropia (mais de 5 elementos). A entropia devido à configuração em sistemas equiatômicos, no caso ideal, pode ser expressa como

$$S_{conf} = R \ln n$$

onde R é a constante universal dos gases e n é o número de elementos. Os valores de S_{conf} para sistemas com 2, 3, 4 e 5 elementos são $0.69R$, $1.10R$, $1.37R$ e $1.60R$, respectivamente.

As cerâmicas multicomponentes que permanecem monofásicas em condições extremas de temperatura (Chen, et al., 2019; Zhao, Xiang, Dai, Peng, & Zhou, 2019) e pressão (Chen, et al., 2019; Zheng, et al., 2019) demonstram estabilidade e resiliência estrutural. Quando sintetizadas a altas temperaturas, essas estruturas mantêm a estabilidade em temperatura ambiente, uma vantagem devida à cinética lenta. Tal propriedade pode resultar da difusão lenta, microestruturas amorfas ou nanocristalinas e da incorporação de elementos como Al e Si, que formam camadas de passivação que previnem a penetração de óxidos (Cheng, Tsai, Lin, & Yeh, 2011; Hsieh, Tsai, Shen, & Yeh, 2013).

A baixa condutividade térmica no sistemas de alta entropia, assim como nos materiais amorfos, está associada a distorções na rede, alta rigidez e proteção térmica e ambiental (Braun, et al., 2018). As propriedades mecânicas podem ser relacionadas à elevada distorção da rede causada por elementos de diferentes tamanhos (fortalecimento por solução sólida) (Lai, Lin, Yeh, & Chang, 2006; Lai, Lin, Yeh, & Chang, 2006; Yeh, et al., 2004), à presença de nano-grãos na microestrutura, que impede o movimento de deslocamento (fortalecimento Hall-Petch) (Huang & Yeh, 2010), e à mudança ou eliminação de sistemas de deslizamento na rede (Castle, Csanadi, Grasso, & Reece, 2018). A inibição do crescimento de grão a altas temperaturas tem sido atribuída às distorções da rede, que aumentam a energia cristalina, reduzindo assim a energia livre disponível na superfície livre do grão (Huang & Yeh, 2010).

Com o crescente interesse no desenvolvimento de nanotecnologias e em pesquisas multidisciplinares, os cientistas têm buscado manipular a estrutura das perovskitas em nanoescala, visando melhorar seu desempenho e expandir suas aplicações.

A técnica de moagem mecânica de alta energia reúne todas essas características, pois é comum obter amostras com alta densidade de defeitos e distorções na rede (Michielon De Souza, et al., 2016). Essa abordagem pode resultar em soluções sólidas supersaturadas (Rebello, de Souza, Trichês, de Figueiredo Pereira, & de Lima, 2017), estruturas amorfas

(Msetra, Khitouni, Suñol, Khitouni, & Chemingui, 2021) e cristais com dimensões nanométricas (Sang & Xu, 2020). O mundo dos materiais de alta entropia é versátil, onde novas propriedades podem emergir e ser controladas por meio do ajuste das concentrações químicas, das proporções entre os espécimes atômicos, da estrutura cristalina e da microestrutura.

Essa capacidade de modulação das propriedades torna a moagem mecânica uma técnica atraente para a síntese de perovskitas multicomponentes, permitindo a exploração de diferentes combinações e configurações que podem levar a inovações em aplicações em energia, eletrônica e catalítica. Ao criar materiais com alta entropia, podemos não apenas aumentar a estabilidade térmica e estrutural, mas também otimizar características como condutividade iônica e eletrônica, que são cruciais para o desempenho em dispositivos avançados.

Nesse trabalho sintetizou-se, por moagem mecânica, os sistemas $\text{Sm}(\text{Ti}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25})\text{O}_3$, $\text{Eu}(\text{Ti}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25})\text{O}_3$ e $\text{Gd}(\text{Ti}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25})\text{O}_3$. As amostras foram caracterizadas por difração de raio-x e métodos de Rietveld, em conjunto realizou-se cálculos DFT (Teoria do Funcional da Densidade) (Giannozzi, et al., 2009).

Uma breve síntese de como está organizada esta tese: o segundo capítulo apresentará uma revisão bibliográfica sobre os sistemas monometálicos teóricos e experimentais. O terceiro capítulo tratará da moagem mecânica, do método de Rietveld, da teoria do funcional da densidade e das aproximações necessárias para os cálculos. O quarto capítulo abordará os métodos e materiais utilizados tanto na síntese e caracterização por raios X quanto nos parâmetros teóricos dos cálculos com DFT. No quinto capítulo, apresentaremos os resultados e discussões, divididos em parte experimental e teórica, sendo esta última subdividida em três partes: sem 4f, com 4f e os efeitos da pressão nos sistemas mistos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica se concentrará nas perovskitas ortorrômbricas com um único metal, organizando os sistemas em grupos de acordo com o metal utilizado. Essa abordagem permitirá um melhor entendimento das características e comportamentos desses materiais em diversas composições.

2.1 Parte Experimental

Nesta seção, abordaremos as diferentes rotas de síntese empregadas para a produção de perovskitas, destacando as metodologias utilizadas para cada composto específico. As perovskitas são materiais de grande interesse devido às suas propriedades eletrônicas e magnéticas, que podem ser ajustadas através de técnicas de síntese variadas.

Para o sistema SmTiO_3 , a síntese foi realizada por meio de crescimento epitaxial molecular (MBE), utilizando o equipamento Veeco GEN 930, conforme descrito por Bjaalie et al. (Bjaalie, et al., 2015). O GdTiO_3 também foi sintetizado através do mesmo método, além da técnica de forno de zona óptica flutuante, conforme relatado por Omote et al. (Omote, et al., 2019).

No caso do SmCrO_3 , foram empregadas duas abordagens distintas: o método hidrotermal, conforme Sardar et al. (Sardar, Lees, Kashtiban, Sloan, & Walton, 2011), e a reação em estado sólido, descrita por Amrani et al. (Amrani, Zaghrioui, phuoc, Gervais, & Massa, 2014). O EuCrO_3 foi sintetizado por meio da técnica de combustão, conforme Taheri et al. (Taheri, et al., 2016), e também pela técnica de coprecipitação, conforme relatado por Singh, Pandit e Kumar (Singh, Pandit, & Kumar, 2018). O GdCrO_3 teve sua síntese realizada por diversas metodologias, incluindo o método hidrotermal (Sardar, Lees, Kashtiban, Sloan, & Walton, 2011), a técnica de coprecipitação (Singh, Pandit, & Kumar, 2018), um processo hidrotermal modificado (Jaiswal, et al., 2010) e o método sol-gel (Hu, et al., 2022).

Por fim, o SmNiO_3 foi sintetizado através de tratamento térmico, conforme descrito por Alonso et al. (Alonso, Martínez-Lope, & Rasines, 1995).

As perovskitas SmCuO_3 , EuCuO_3 e GdCuO_3 não são reportadas pela literatura. A perovskita EuTiO_3 , por outro lado, é observada somente na forma cúbica, não podendo ser vista na forma ortorrômbrica. Nesta seção, abordaremos em detalhes as rotas de síntese

para as perovskitas mencionadas, discutindo os métodos, condições e resultados obtidos em cada caso.

2.1.1 ReTiO₃

Bjaalie et al, em 2016, reportou um estudo teórico experimental do alinhamento entre o SmTiO₃, GdTiO₃ e SrTiO₃ em filmes. Os filmes de GdTiO₃ e SmTiO₃ foram crescidos por MBE (Veeco GEN 930) híbrido usando células de efusão de fonte sólida para Gd e Sm e um precursor metálica-orgânica para fornecer titânio e oxigênio [titanium tetraisopropoxide-TTIP] (Bjaalie, et al., 2016).

A síntese de GdTiO₃ realizada por Omote et al. (2019) envolveu a produção de um cristal único utilizando a técnica de forno de zona óptica flutuante. O processo começou com a preparação de uma mistura estequiométrica de Gd₂O₃, TiO₂ e Ti em pó, que foi completamente moída. Essa mistura foi moldada em uma haste cilíndrica por meio de prensagem hidráulica, que serviu como lingote para o crescimento do cristal. O crescimento do cristal foi conduzido em um fluxo de argônio a pressão atmosférica, utilizando um forno óptico de zona flutuante FZ-T-4000-H-VII-VPO-PC (Crystal Systems Corp., Japan) equipado com quatro lâmpadas halógenas de 1 kW. Inicialmente, o lingote foi pré-aquecido a uma velocidade de 15 mm/h, também em fluxo de argônio. Após o pré-aquecimento, a potência do forno foi aumentada para criar uma zona de derretimento homogênea. A taxa de crescimento do cristal foi estabelecida em 10 mm/h, com as hastes de alimentação e de sementes girando em sentido contrário a uma velocidade de 20-30 rpm. O resultado foi um cristal brilhante e preto, com algumas áreas cobertas por uma fina camada amarela, evidenciando a complexidade e a qualidade do material obtido (Omote, et al., 2019).

2.1.2 ReCrO₃

Sardar et al. (2010) sintetizaram os sistemas SmCrO₃ e GdCrO₃ utilizando o método hidrotermal, partindo de sais hidróxidos de terras raras e nitrito de cromo (III). Para garantir a formação do hidróxido metálico, uma solução aquosa clara foi ajustada com a adição de 10-12 M de KOH. A suspensão resultante, contendo os hidróxidos, foi

agitada por 10 minutos e, em seguida, filtrada por sucção. Após a filtração, os precipitados foram lavados com uma quantidade generosa de água deionizada e secos a 70 °C por 2-3 dias, resultando em um pó fino (Sardar, Lees, Kashtiban, Sloan, & Walton, 2011).

Amrani et al. (2014) também sintetizaram SmCrO_3 , mas através da reação de estado sólido, utilizando uma mistura de Cr_2O_3 e Sm_2O_3 dissolvidos em etanol. Após a evaporação do álcool, a mistura foi compactada e calcinada em um forno caixa a 1200 °C por 12 horas, resultando no material desejado (Amrani, Zaghrioui, phuoc, Gervais, & Massa, 2014).

Taheri et al. (2016) relataram a síntese de um pó de alta pureza de EuCrO_3 por meio do método de combustão, usando uma solução equimolar de nitrato de európio, nitrato de cromo e glicina. A mistura moída foi calcinada a 500 °C por 5 horas, após o que foi novamente moída e re-sinterizada a 950 °C por 12 horas, resultando em um produto com alta pureza (Taheri, et al., 2016).

Singh et al. (2018) reportaram a síntese de amostras policristalinas de EuCrO_3 e GdCrO_3 por meio da técnica de co-precipitação. Os reagentes utilizados foram nitrato de cromo [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] e óxido de terras raras [Eu_2O_3 e Gd_2O_3] na razão estequiométrica. Os óxidos de terras raras foram dissolvidos em ácido nítrico para convertê-los em nitrato, enquanto o nitrato de cromo foi diluído em água destilada. As soluções foram misturadas até atingir homogeneidade. Hidróxido de amônia (NH_4OH) foi adicionado cuidadosamente à mistura, levando à formação de precipitados. A solução foi então aquecida a 60 °C, resultando em um pó pastoso, que foi calcinado a 1000 °C por 12 horas (Singh, Pandit, & Kumar, 2018).

Jaiswal et al. (2010) sintetizaram GdCrO_3 com tamanho médio de 40-60 nm usando um processo hidrotermal modificado. A mistura inicial consistiu em $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, CrO_3 e ácido cítrico na razão molar metal/ácido cítrico de 1:1, dissolvidas em água deionizada para permitir a complexação dos íons metálicos. Em seguida, uma solução de amônia (28%) foi adicionada para neutralizar o ácido cítrico não reagido, aumentando o pH da solução para cerca de 9.2. Aproximadamente 150 ml do complexo de citrato metálico foi transferido para uma autoclave de 200 ml revestida de Teflon e aquecido a 150 °C por 20 horas. Após a reação, o precipitado foi filtrado, lavado com água deionizada, refiltrado e seco a 160 °C por 5 horas (Jaiswal, et al., 2010).

Hu et al. (2022) sintetizaram uma amostra policristalina de GdCrO_3 pelo método sol-gel. A mistura inicial incluiu $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ácido cítrico e etileno.

A razão estequiométrica dos reagentes foi dissolvida em água destilada, e a solução foi aquecida em um banho de água para formar um gel. O "gel molhado" foi secado a 180 °C por 10 horas, resultando em uma resina seca. Por fim, a amostra seca foi moída, prensada e calcinada por 2 horas (Hu, et al., 2022).

2.1.3 ReNiO₃

Alonso et al. (1999) sintetizaram SmNiO₃ e EuNiO₃ por meio de tratamento térmico a 1000 °C sob pressão de 200 bar de oxigênio, enquanto GdNiO₃ foi obtido a 850 °C sob 900 bar de O₂. O tempo de reação foi de até 12 horas para os três sistemas (Alonso J. , Martínez-Lope, Casais, Aranda, & Fernández-Díaz, 1999).

Serrano-Sánchez et al. (2021) relataram a síntese de EuNiO₃ e GdNiO₃ em condições de alta pressão. A mistura estequiométrica de Ni(OH)₂ e Eu₂O₃ (ou Gd₂O₃) foi moída em um jarro de ágata com 30% de KClO₄, que foi adicionado para fornecer oxigênio em alta pressão durante o processo de oxidação do níquel para Ni³⁺. A mistura precursora foi colocada em uma cápsula de ouro de 5 mm de diâmetro, que foi então inserida em um cilindro de grafite, usado como elemento aquecedor. Uma pressão hidrostática de 3,5 GPa foi aplicada usando um pistão cilíndrico de uma prensa Reckland Research, e a amostra foi aquecida a 900 °C por 20 minutos, seguido por um processo de tempera. O KCl resultante da decomposição do KClO₄, junto com traços de R₂O₃ e NiO, foram eliminados por lavagem. O pó resultante foi diluído em uma solução de HNO₃ a 60 °C e, em seguida, a amostra foi seca a 150 °C por 1 hora ao ar. Além disso, observou-se uma redução de volume devido à transição metal-isolante, ocorrendo em 463 K para EuNiO₃ e 510 K para GdNiO₃ (Serrano-Sánchez, Martínez, Fauth, & Alonso, 2021).

2.2 Parte Teórica

Nesta seção, apresentaremos uma visão geral dos sistemas de perovskitas que foram objeto de estudos teóricos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). O uso da DFT tem se mostrado uma ferramenta poderosa para investigar as propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas dessas composições, permitindo uma compreensão aprofundada de suas características e potenciais aplicações.

Os sistemas estudados incluem SmTiO_3 , conforme relatado por Bjaalie et al. (2016) (Bjaalie, et al., 2016), e GdTiO_3 , que também recebeu atenção em trabalhos anteriores (Bjaalie, et al., 2015; Bjaalie, et al., 2016). O SmCrO_3 foi analisado por Jain et al. (2013) (Jain, et al., 2013), enquanto o EuCrO_3 foi investigado em estudos recentes, incluindo as contribuições de Jebari et al. (2023) (Jebari, et al., 2023) e Bettir, Bekhti, Baira e Khenata (2022) (Bettir, Bekhti, Baira, & Khenata, 2022).

Além disso, o GdCrO_3 foi estudado por Kadim, Masrour e Jabar (2022) (Kadim, Masrour, & Jabar, 2022). Os compostos SmNiO_3 , EuNiO_3 e GdNiO_3 foram explorados na pesquisa de Yoo e Liao (2020) (Yoo & Liao, 2020), enquanto SmCuO_3 , EuCuO_3 e GdCuO_3 foram objeto de investigação por Jain et al. (2013) (Jain, et al., 2013). A diversidade desses sistemas evidencia a riqueza e a complexidade das perovskitas, bem como a importância das análises teóricas para desvendar suas propriedades e comportamento em diferentes contextos. Essa compreensão é fundamental para o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas, desde dispositivos eletrônicos até materiais para catálise.

O estudo teórico de materiais contendo terras raras, como Sm e Eu, apresenta desafios significativos devido à complexidade dos orbitais 4f semi-preenchidos. Esses orbitais têm um impacto profundo nas propriedades eletrônicas e magnéticas dos materiais, tornando a modelagem teórica mais complexa. Devido a essas dificuldades, muitos dos resultados apresentados aqui foram obtidos a partir do banco de dados do Materials Project (Jain, et al., 2013). Este repositório contém informações abrangentes sobre a estrutura e as propriedades de uma ampla gama de materiais, permitindo a comparação e validação de dados experimentais e teóricos.

2.2.1 ReTiO_3

Bjaalie et al. (2016) realizaram cálculos teóricos dos sistemas SmTiO_3 e GdTiO_3 utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) com o funcional híbrido Heyd, Scuseria e Ernzerhof (HSE), implementado no pacote Vienna *ab initio*. Esses cálculos mostraram-se cruciais, especialmente em relação aos titanatos de terras raras, onde o funcional HSE previu corretamente o gap nas bandas Hubbard. Isso contrasta com os funcionais GGA convencionais, que tendem a classificar esses compostos como metais. Os cálculos para as amostras bulk foram realizados utilizando uma grade de pontos k de

4×4×2, e a energia de corte para a expansão em ondas planas foi definida em 500 eV (36 Ry). Importante ressaltar que os cálculos foram realizados sem incluir os orbitais 4f dos elementos Sm e Gd, o que pode ter influenciado a interpretação dos resultados.

A análise da estrutura de bandas, conforme ilustrado na Figura 2-1, revelou que o SmTiO₃ praticamente não apresentava variações significativas entre os spins up e down, indicando uma natureza eletrônica relativamente uniforme. Por outro lado, o GdTiO₃ apresentou um comportamento distinto: enquanto o spin up era metálico, o spin down se comportava como um isolante.

A densidade de estados calculada indicou que a banda isolada no meio do gap era atribuída ao orbital 3d do Ti, com a banda de valência dominada pelo orbital 2p do oxigênio e a banda de condução dominada pelo orbital 3d do Ti. Esses resultados destacam a importância da escolha do funcional na previsão das propriedades eletrônicas de materiais complexos, especialmente aqueles que contêm terras raras.

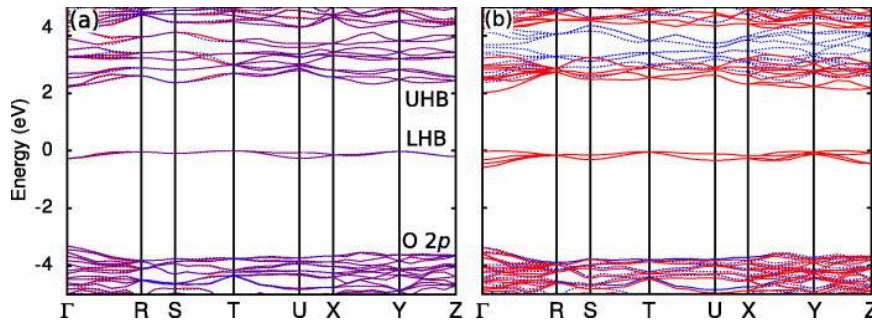


Figura 2-1: Estrutura de bandas do a) SmTiO₃ e b) GdTiO₃ calculados usando o funcional HSE. As bandas de acordo com a polarização é vermelho para o spin no spin up em vermelho e *spin down* em azul (Bjaalie, et al., 2016).

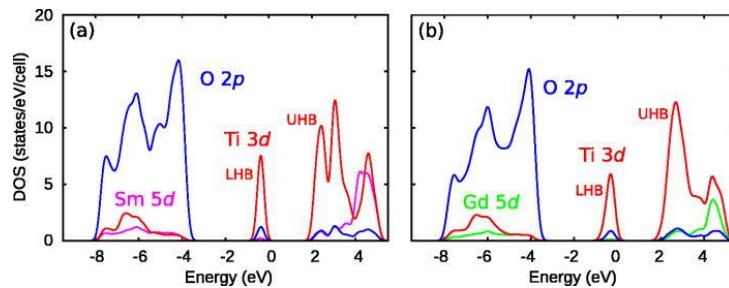


Figura 2-2: Densidade de estados do a) SmTiO₃ e b) GdTiO₃ calculado com o funcional HSE (Bjaalie, et al., 2016).

O Materials Project modela o sistema SmTiO₃ sem considerar o orbital 4f, enquanto o GdTiO₃ inclui esse orbital em suas análises. Essa diferença significativa resulta em comportamentos magnéticos distintos: o SmTiO₃ apresenta um momento magnético de 0.136 μ_B , indicando um sistema relativamente fraco em termos de

magnetismo. Em contrapartida, o GdTiO_3 demonstra um momento magnético muito mais robusto, de $6.000 \mu_B$.

A estrutura de bandas do SmTiO_3 revela uma natureza condutora, corroborada pela densidade de estados, que mostra que o nível de Fermi é dominado pelo orbital 3d do Ti. Isso sugere que a condução elétrica nesse material está fortemente relacionada ao comportamento dos elétrons nos orbitais de Ti.

Para o GdTiO_3 , a presença do orbital 4f é crucial. Na estrutura de bandas, observa-se que o orbital 4f do Gd aparece abaixo do nível de Fermi no spin up e acima no spin down, evidenciando um comportamento magnético significativo, como mostrado na Figura 2.3 (Jain, et al., 2013). Essa distinção entre os dois sistemas sublinha a importância dos orbitais 4f nas propriedades eletrônicas e magnéticas de perovskitas que contêm terras raras.

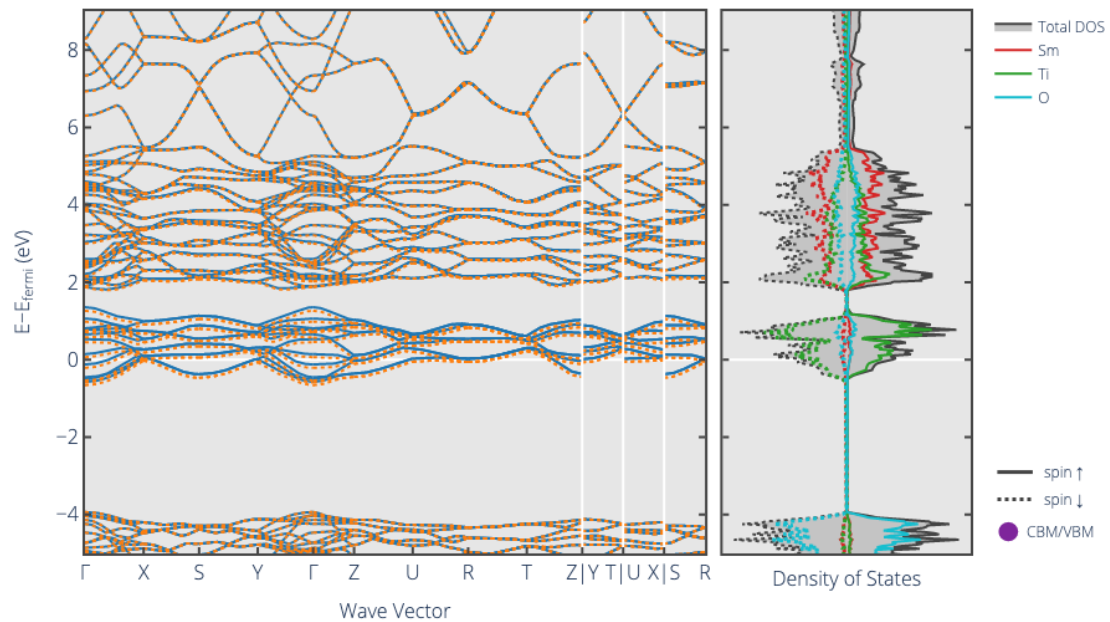


Figura 2-3: Estrutura de bandas e densidade de estados para o SmTiO_3 (Jain, et al., 2013).

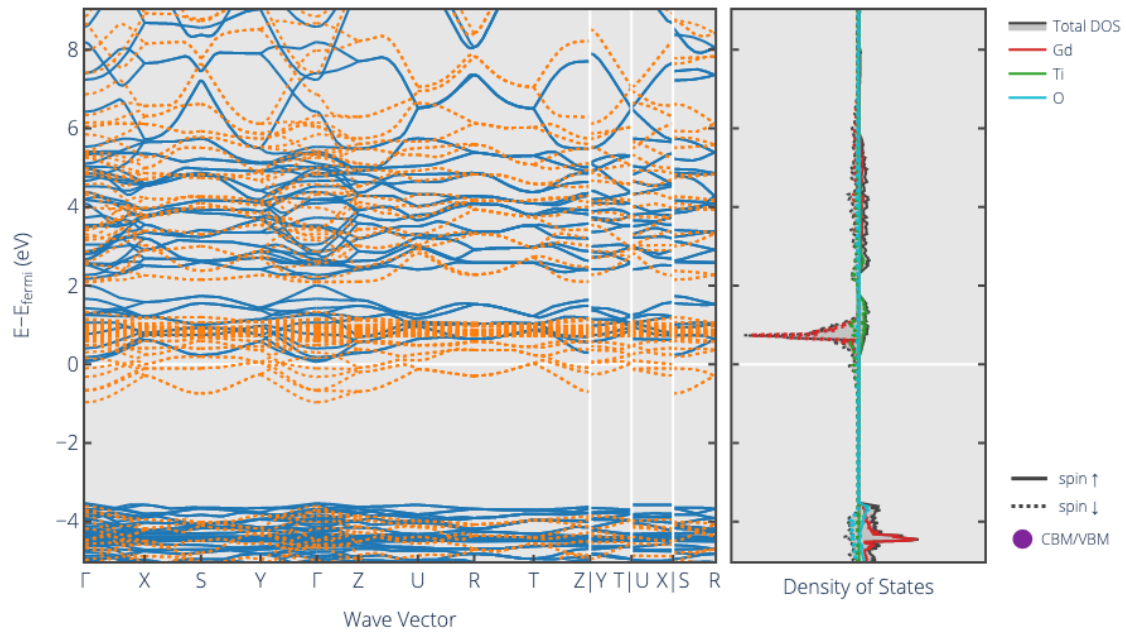


Figura 2-4: Estrutura de bandas e densidade de estados para o GdTiO₃ (Jain, et al., 2013).

2.2.2 ReCrO₃

Jebari et al. (2023) conduziram um estudo teórico do EuCrO₃ na forma ortorrômbica utilizando diferentes potenciais: PBE-GGA, PBE-GGA+U (onde U é a correção de Hubbard) e PBE-GGA+mBJ (modificada por Becke-Johnson) no pacote WIEN2K. Os resultados mostraram valores de gap eletrônico direto de 1.06 eV, 1.03 eV e 1.79 eV, respectivamente, para o caso antiferromagnético, conforme ilustrado na Figura 2-5.

A análise da densidade de estados, mostrado na Figura 2-6, revelou que o orbital 4f do európio (Eu) desempenha um papel predominante tanto na banda de valência quanto na banda de condução, destacando a influência significativa da contribuição eletrônica dos orbitais 4f nas propriedades eletrônicas do material.

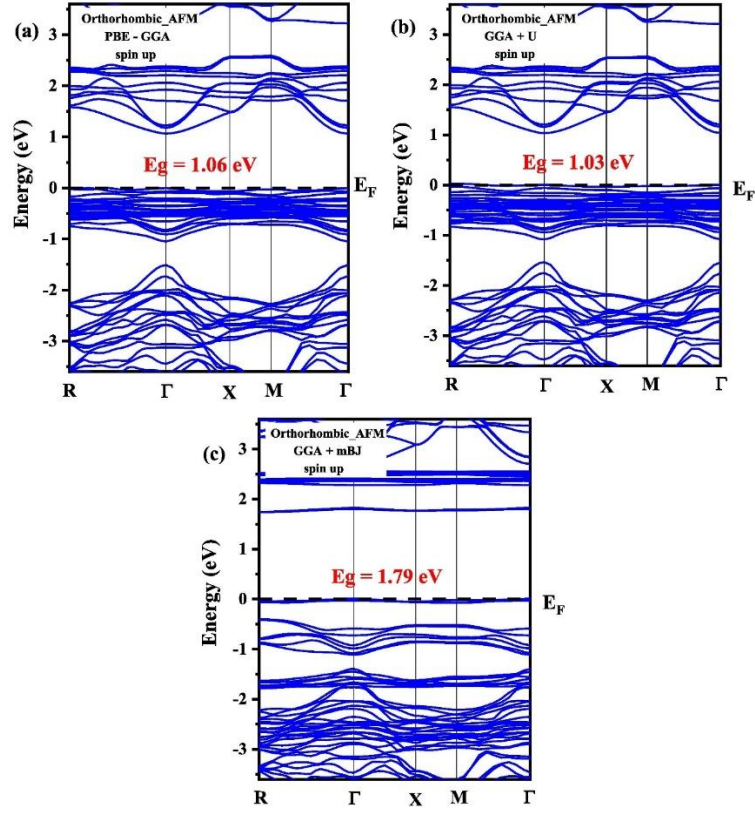


Figura 2-5: Estrutura de bandas do EuCrO_3 ortorrômbico calculado por a) PBE-GGA, b) PBE-GGA+U e c) PBE-GGA+mBJ (Jebari, et al., 2023).

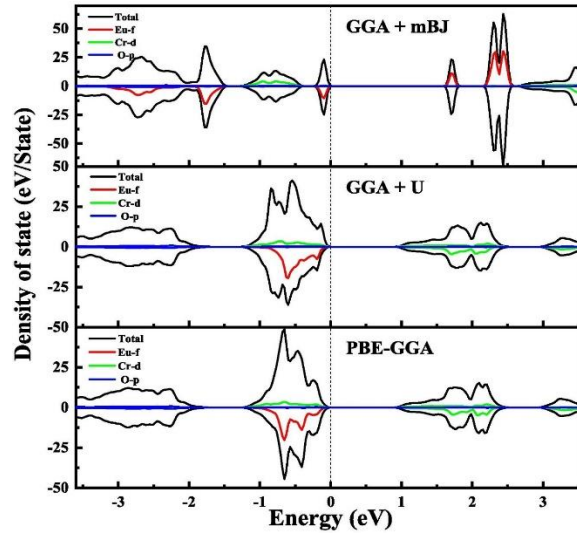


Figura 2-6: Estrutura de bandas do EuCrO_3 ortorrômbico calculado por PBE-GGA, PBE-GGA+U e PBE-GGA+mBJ (Jebari, et al., 2023).

Kadim et al. (2022) investigaram o GdCrO_3 na forma ortorrômbica utilizando a teoria do funcional da densidade, implementada no programa WIEN2k, com o potencial

tipo PBE-GGA. A energia de corte utilizada foi de -9 eV (-0,66 Ry), e a grade de k-points foi configurada em $11 \times 10 \times 7$.

A estrutura de bandas calculada, conforme mostrado na Figura 2-7, revelou um gap direto (Γ - Γ) de 1.26 eV. A análise da densidade de estados (Figura 2-8) indicou que tanto a banda de valência quanto a banda de condução são dominadas pelos orbitais 3d do cromo (Cr) e 2p do oxigênio (O).

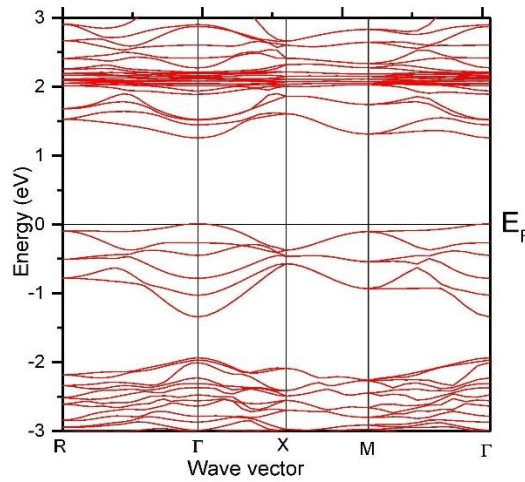


Figura 2-7: Estrutura de bandas do GdCrO_3 (Kadim, Masrour, & Jabar, 2022).

O Materials Project modela os sistemas SmCrO_3 , EuCrO_3 e GdCrO_3 na forma perovskita ortorrômbica, considerando a presença do orbital 4f apenas nos casos de Eu e Gd. Os momentos magnéticos calculados foram de $1.000 \mu_B$ para SmCrO_3 , $8.997 \mu_B$ para EuCrO_3 e $4.009 \mu_B$ para GdCrO_3 .

A estrutura de bandas do SmCrO_3 , conforme ilustrado na Figura 2-9, revela a existência de um gap indireto (S- Γ) de 2.481 eV. A análise da densidade de estados indica que a banda de valência possui contribuições significativas dos orbitais 3d do cromo (Cr) e 2p do oxigênio (O), enquanto a banda de condução é dominada exclusivamente pelo orbital 3d do Cr.

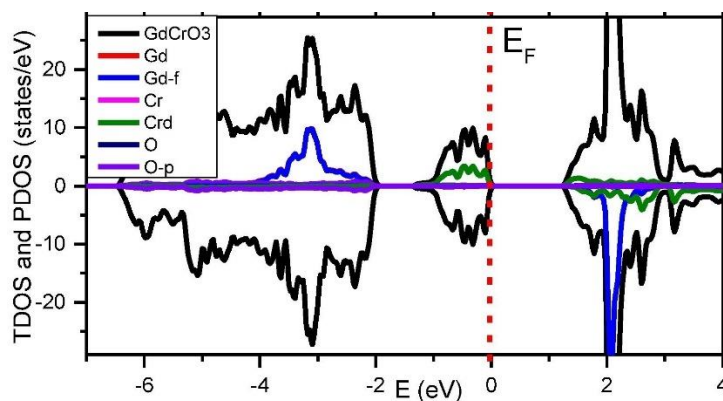


Figura 2-8: Densidade de estados do GdCrO_3 (Kadim, Masrour, & Jabar, 2022).

A estrutura de bandas do EuCrO_3 (Figura 2.10) revela um comportamento condutor no spin up e semicondutor no spin down. A análise da densidade de estados mostra que, no spin up, o nível de Fermi é dominado pelo orbital 4f do európio (Eu). No spin down, a banda de condução é composta principalmente pelo orbital 4f-Eu, com uma pequena contribuição do orbital 3d do cromo (Cr). A banda de valência, por sua vez, é dominada pelo orbital 2p do oxigênio (O).

Quanto ao GdCrO_3 (Figura 2-11), observa-se um comportamento semicondutor tanto no spin up quanto no spin down, apresentando um gap direto de 2.626 eV no spin down e 4.375 eV no spin up. Na densidade de estados, no spin up, a banda de condução é dominada pelo orbital 3d do Cr, enquanto a banda de valência é dominada pelo orbital 2p-O. No spin down, a banda de valência continua sendo dominada pelo orbital 2p-O, enquanto a banda de condução é dominada pelo orbital 4f do gadolínio (Gd).

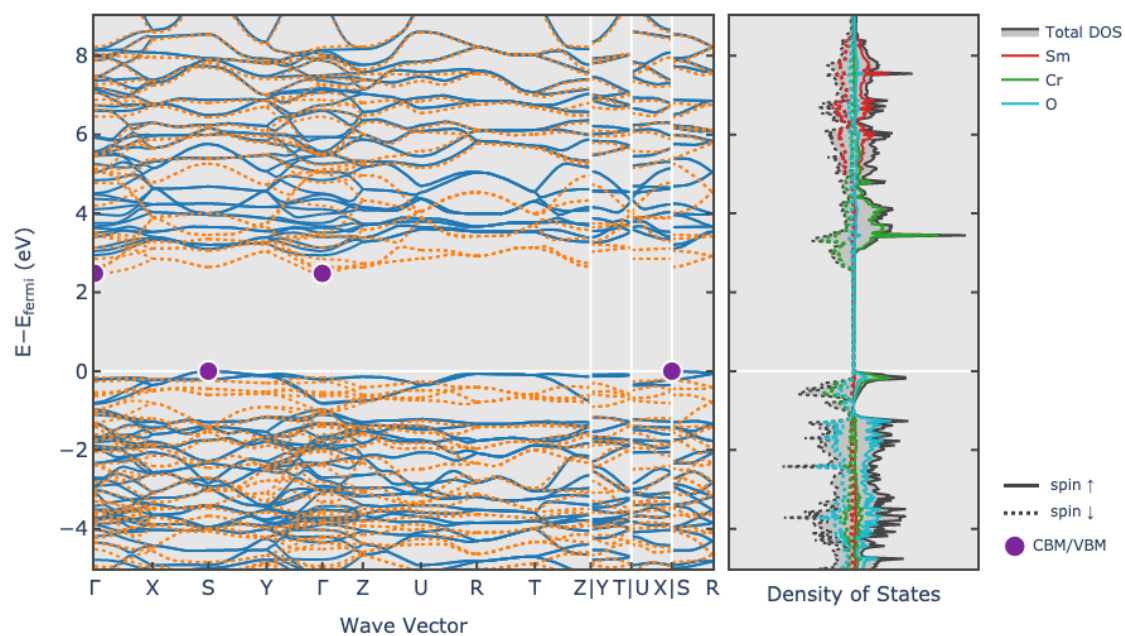


Figura 2-9: Estrutura de bandas e densidade de estados para o SmCrO_3 (Jain, et al., 2013).

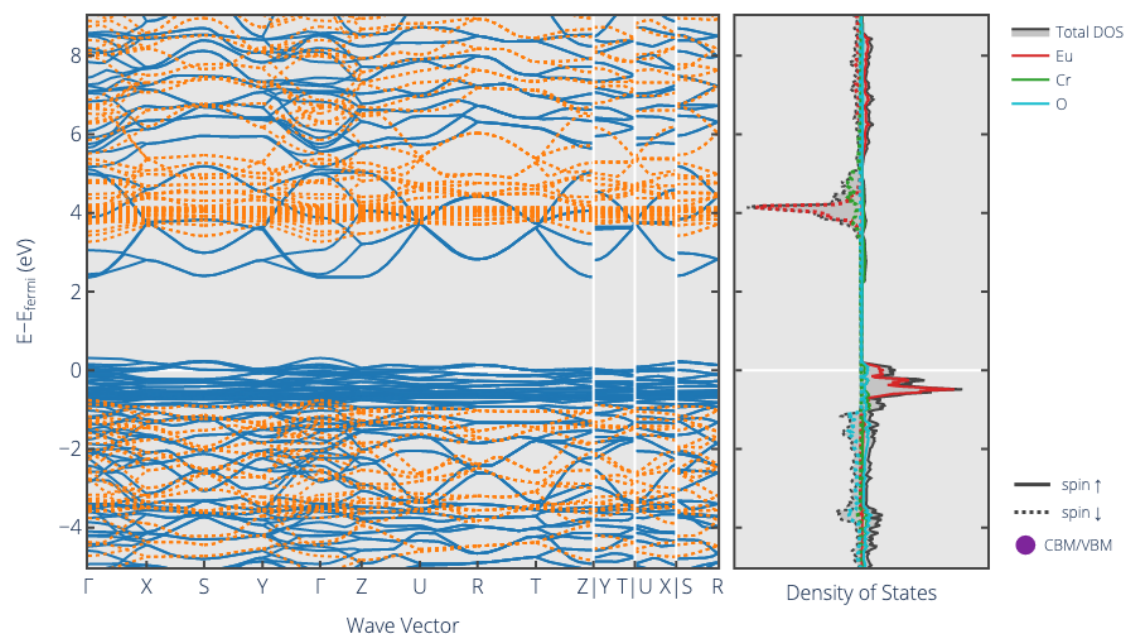


Figura 2-10: Estrutura de bandas e densidade de estados para o EuCrO_3 (Jain, et al., 2013).

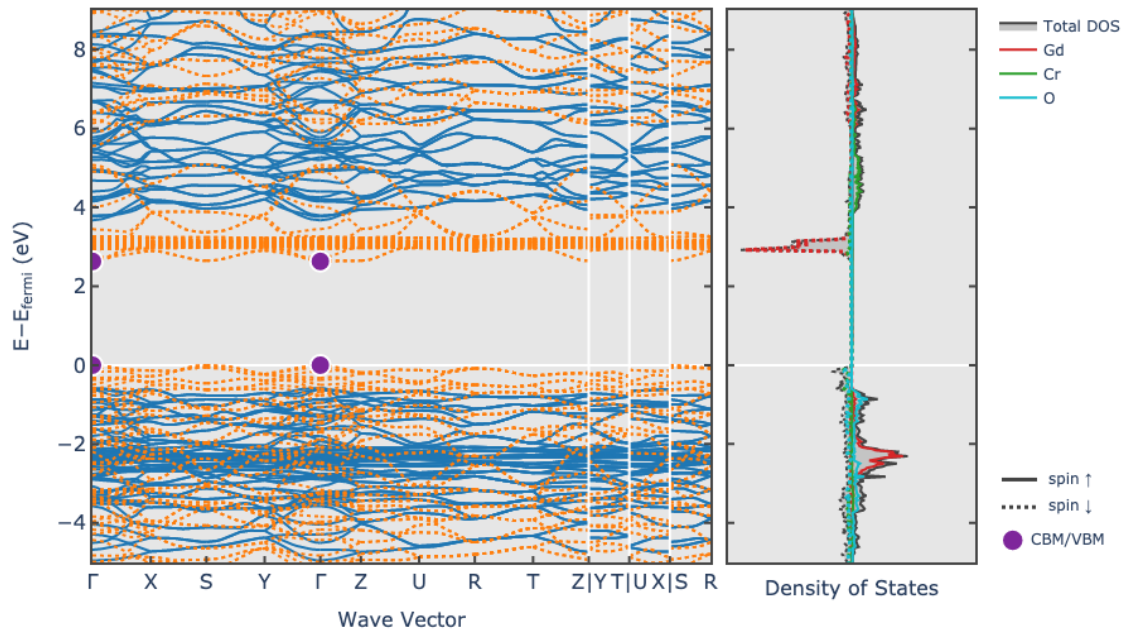


Figura 2-11: Estrutura de bandas e densidade de estados para o GdCrO_3 (Jain, et al., 2013).

2.2.3 ReNiO_3

Yoo et al. (2020) realizaram um estudo das estruturas tipo perovskita ReNiO_3 (onde Re = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy e Yb) utilizando o pacote de simulação ab initio VASP (versão 5.4.4). O estudo empregou o funcional de troca-correlação PBEsol, com um parâmetro de Hubbard efetivo de 2 eV, aplicando o método DFT+U. A energia de corte utilizada foi de 500 eV (36.7 Ry) para todos os sistemas, e o orbital 4f foi considerado congelado, não aparecendo na densidade de estados.

Na análise da densidade de estados (Figura 2-12), observou-se que, no spin up, os sistemas com Sm, Eu e Gd apresentam um comportamento metálico. Em contraste, no spin down, esses mesmos sistemas se comportam como semicondutores. Para o spin up, o nível de Fermi é dominado pelo orbital 3d do níquel (Ni), com uma pequena contribuição do orbital 2p do oxigênio (O). Já no spin down, tanto a banda de valência quanto a de condução são dominadas pelo orbital 3d-Ni.

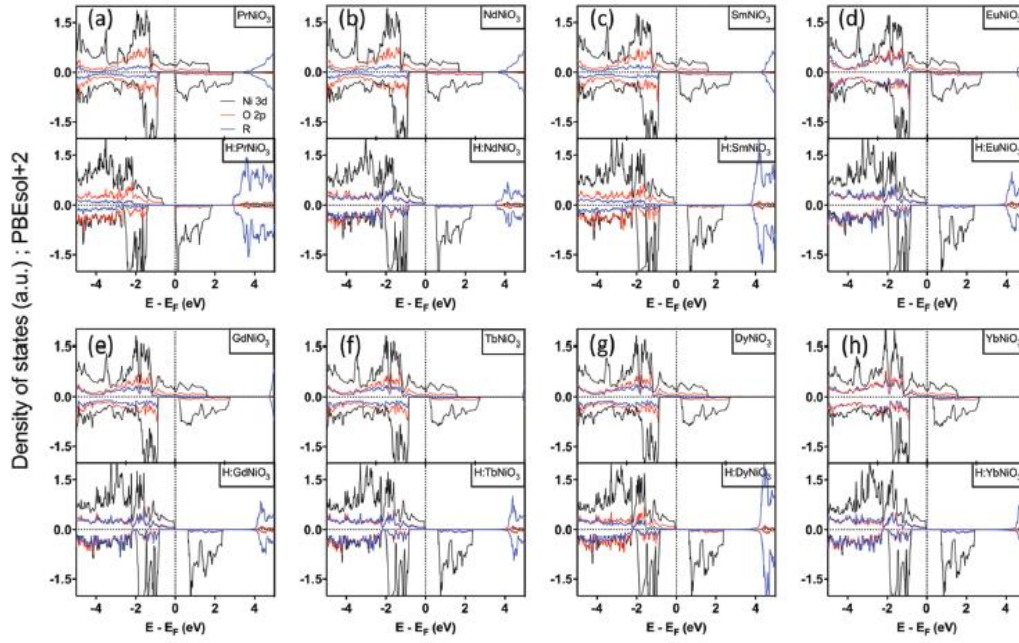


Figura 2-12: Densidade de estados calculada para os sistemas do RNiO₃ puros e dopados com H usando PBEsol+2: a) PrNiO₃, b) NdNiO₃, c) SmNiO₃, d) EuNiO₃, e) GdNiO₃, f) TbNiO₃, g) DyNiO₃ e h) YbNiO₃ com as linhas preta, vermelha e azul indicando os estados do Ni, O e R, respectivamente. (Yoo & Liao, 2020)

O Materials Project modela os sistemas SmNiO₃, EuNiO₃ e GdNiO₃ na forma perovskita ortorrômbica, considerando a ausência do orbital 4f em Sm e sua presença em Eu e Gd. Os momentos magnéticos calculados foram de 1.008 μ_B para SmNiO₃, 9.003 μ_B para EuNiO₃ e 6.988 μ_B para GdNiO₃.

A estrutura de bandas do SmNiO₃ (Figura 2-13) indica um estado condutor no spin up e um comportamento semicondutor no spin down, com um gap indireto (Γ -Z) de aproximadamente 3.4 eV. A densidade de estados no spin up mostra uma contribuição equilibrada entre os orbitais 2p-O e 3d-Ni no nível de Fermi. No spin down, a banda de valência é dominada pelo orbital 2p-O, enquanto a banda de condução é dominada pelo orbital 3d-Ni.

Para EuNiO₃ (Figura 2-14), a estrutura de bandas revela um estado condutor no spin up e um semicondutor no spin down, com um gap indireto (Γ -Z) de cerca de 0.8 eV. A densidade de estados no spin up é dominada pelo orbital 4f-Eu, seguido pelo orbital 2p-O.

No caso do GdNiO₃ (Figura 2-15), a estrutura de bandas mostra um caráter condutor tanto no spin up quanto no spin down, com as mesmas características para ambas

as orientações de spin. A densidade de estados revela que o nível de Fermi é dominado pelo orbital 3d-Ni.

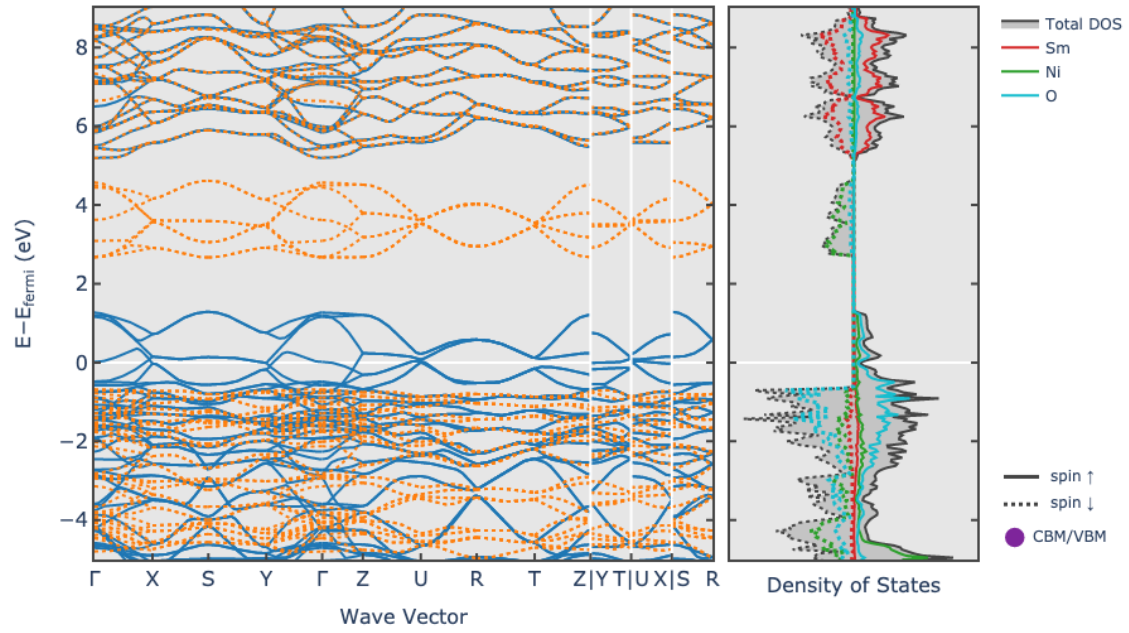


Figura 2-13: Estrutura de bandas e densidade de estados para o SmNiO₃ (Jain, et al., 2013).

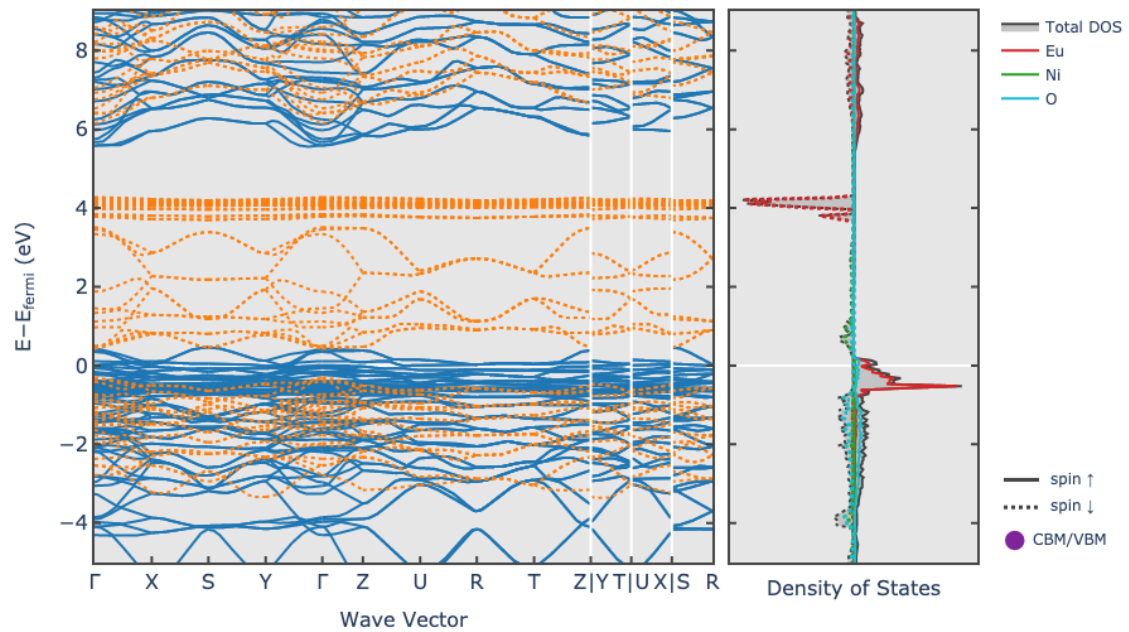


Figura 2-14: Estrutura de bandas e densidade de estados para o EuNiO₃ (Jain, et al., 2013).

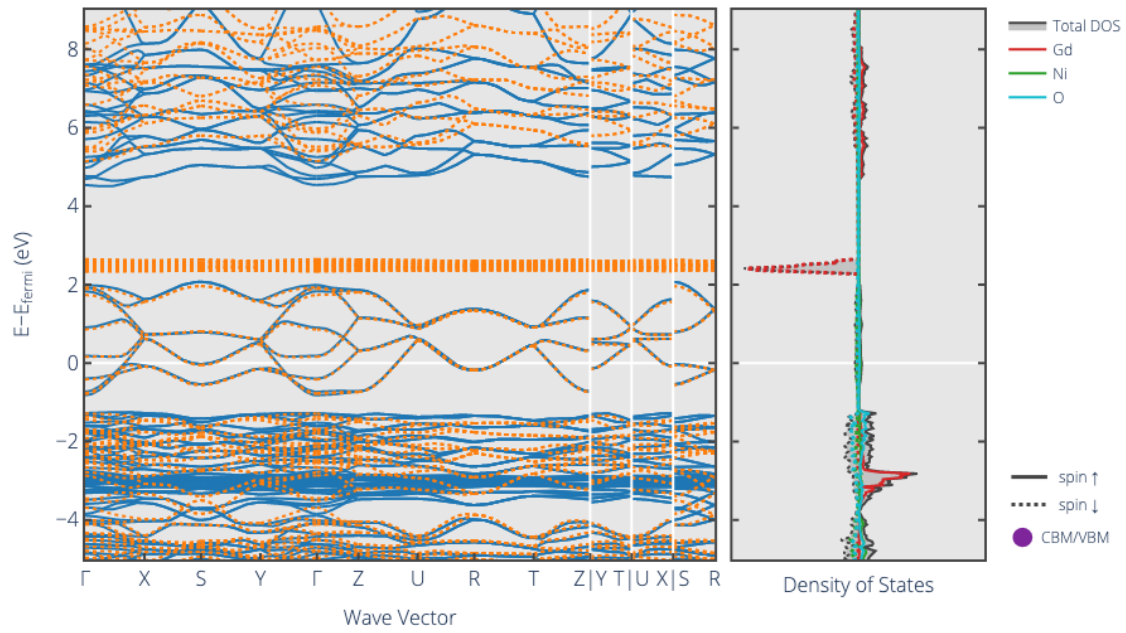


Figura 2-15: Estrutura de bandas e densidade de estados para o GdNiO_3 (Jain, et al., 2013).

2.2.4 ReCuO_3

A perovskita SmCuO_3 apresenta uma estrutura ortorrômbica e, ao contrário de sistemas com terras raras como Eu e Gd, que são modelados na fase cúbica, o foco aqui será exclusivamente em SmCuO_3 .

De acordo com o Materials Project, SmCuO_3 é modelada como uma perovskita ortorrômbica sem o orbital 4f do samário, o que resulta na ausência de momento magnético, devido também à natureza não magnética do cobre.

A estrutura de bandas de SmCuO_3 (Figura 2-16) indica que o sistema possui uma natureza semicondutora, apresentando um gap indireto que se estende do ponto S até o ponto mais baixo da banda de condução, localizado entre os pontos Γ e X. O valor do gap é de 0.132 eV.

A análise da densidade de estados revela que a banda de valência é dominada pelo orbital 2p-O, com uma contribuição adicional do orbital 3d-Cu. Por outro lado, a banda

de condução demonstra uma contribuição equilibrada entre os orbitais 2p-O e 3d-Cu. Essa configuração sugere que, apesar de ser semiconductor, o comportamento eletrônico de SmCuO_3 pode ser influenciado pela interação entre os orbitais de oxigênio e cobre, o que pode ter implicações para suas aplicações em dispositivos eletrônicos.

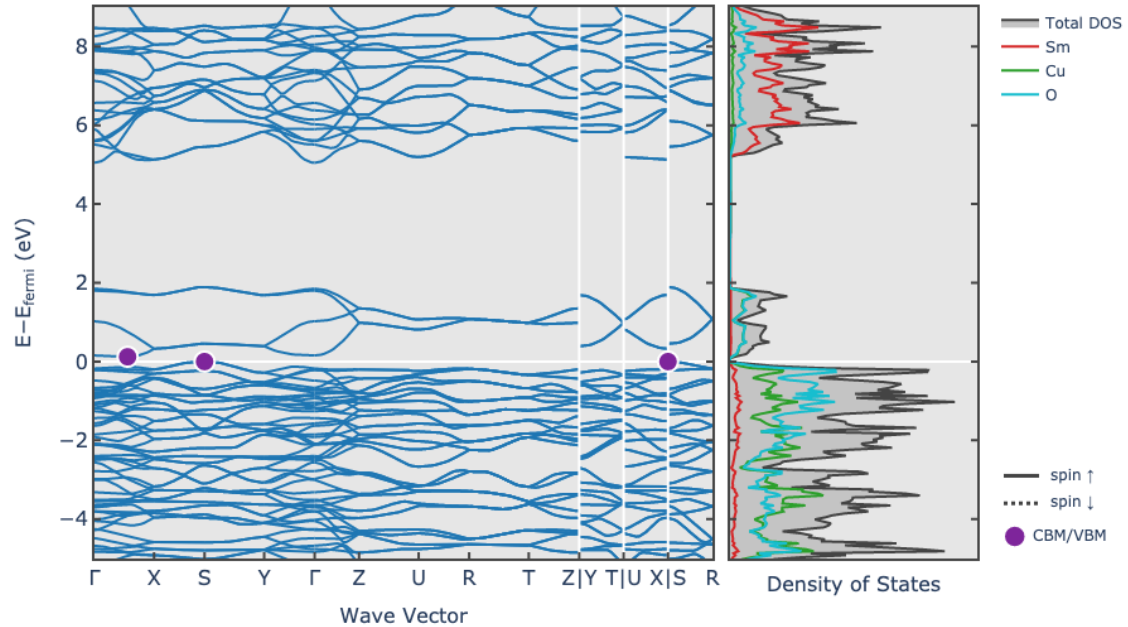


Figura 2-16: Estrutura de bandas e densidade de estados para o SmCuO_3 (Jain, et al., 2013).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nessa sessão descrever-se-á a teoria por trás dos métodos experimentais e teóricos utilizados neste trabalho. A parte experimental abordará a técnica de moagem mecânica e o refinamento de Rietveld. A parte teórica, por sua vez, abordará a teoria do funcional da densidade e suas aproximações no estudo da matéria condensada.

3.1 Algumas considerações sobre moagem mecânica de alta energia

A moagem mecânica (MM) é uma técnica eficaz para a síntese de pós de alta qualidade, sendo amplamente utilizada para a produção de compostos e ligas, além de permitir o controle microestrutural e morfológico dos materiais (Gogebakan, Kursun, & Eckert, 2013). Este método é especialmente vantajoso por possibilitar a transformação de materiais em pó, que podem ser facilmente compactados em formas e dimensões específicas para diversas aplicações práticas.

O funcionamento da moagem mecânica é relativamente simples. Os pós precursores são colocados em um jarro juntamente com esferas de moagem e um meio atmosférico. A escolha do material para as esferas e o jarro depende do tipo de amostra a ser produzida. Os materiais mais comuns utilizados incluem aço, carbeto de tungstênio e ágata. A atmosfera dentro do jarro pode ser inerte ou reativa, dependendo da natureza da reação desejada.

Durante o processo de moagem, ocorre uma série de mudanças estruturais nos pós devido às colisões entre as esferas e as partículas. Essas mudanças podem ser visualizadas nas ilustrações da Figura 3-1. Inicialmente, os pós apresentam diferentes distribuições de tamanho e forma (Figura 3-1 a). Com o aumento do tempo de moagem, as partículas começam a se fundir por meio de soldagem a frio e fraturação, resultando em alterações em seu tamanho e forma (Figura 3-1 b e c).

Com a continuação do processo de moagem por longos períodos, as partículas tendem a se tornar menores e a adquirir uma forma aproximadamente esférica (Kursun, Gogebakan, Uludag, Bozgeyik, & Uludag, 2018). Este controle sobre a morfologia das partículas é crucial para otimizar as propriedades dos materiais, como reatividade, densidade e uniformidade, que são determinantes em várias aplicações, desde eletrônica até cerâmicas avançadas.

A moagem mecânica, portanto, não só facilita a preparação de materiais em escala nano e micro, mas também é um passo fundamental na produção de novos compostos com características desejadas, contribuindo significativamente para a inovação em materiais.

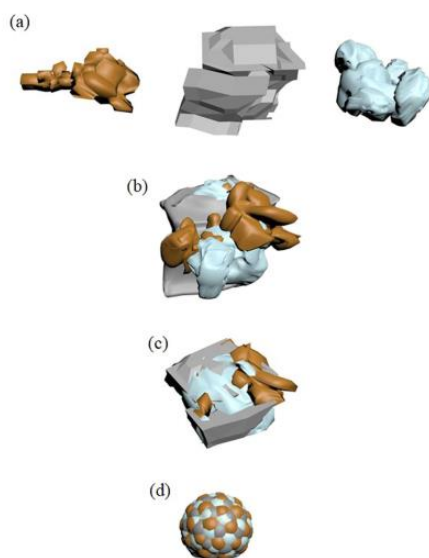


Figura 3-1: Diagrama esquemático da evolução dos pós durante o processo de moagem mecânica (Kursun, Gogebakan, Uludag, Bozgeyik, & Uludag, 2018).

3.2 Método de Rietveld

A técnica de refinamento da difração de raio-x (DRX) de pós mais utilizada na atualidade é baseada no método proposto por Hugo Rietveld nos anos de 1960 (Rietveld H. M., 1969). O método Rietveld ajusta um perfil calculado, incluindo todos os parâmetros estruturais e instrumentais aos dados experimentais, para verificar a qualidade do refinamento usamos o método de mínimos quadrados.

O método de Rietveld é muitas vezes chamado de *refinamento*, devido a necessidade de uma aproximação inicial para muitos dos parâmetros livres, que incluem forma do pico, dimensões e coordenada de todos os átomos dentro da célula unitária. Outros parâmetros podem ser necessários para se obter um refinamento satisfatório. O resultado obtido no refinamento depende diretamente da qualidade dos dados, da qualidade dos modelos (aproximações iniciais) e da experiência do usuário.

3.2.1 Perfil da difração de pó: formas e posições dos picos

Antes de explorar o refinamento Rietveld, é necessário entender quais informações estão codificados no padrão de difração de pó para que seja possível modelar um padrão de difração, que é necessário para o refinamento Rietveld. Um padrão de difração típico é composto pelas múltiplas reflexões de Bragg e um background. Uma reflexão de Bragg

é caracterizada por uma posição 2θ , uma intensidade e uma largura a meia altura (do inglês *Full Width at Half Maximum-FWHM*). Cada uma dessas características codifica alguma informação relacionada a estrutura cristalina, as propriedades da amostra, e as características de como foi feita a medida. Algumas dessas contribuições são mostradas na Tabela 3-1

Tabela 3-1: Padrão de difração de pó como uma função das variáveis estrutura cristalina, amostra e parâmetros instrumentais. (Pecharsky & Zavalij, 2009)

Componentes do Padrão	Estrutura do cristal	Propriedades da amostra	Parâmetros instrumentais
Posição do pico	Parâmetros da célula unitária (a, b, c, α , β , γ)	• Absorção • Porosidade	• Radiação (comprimento de onda) • Alinhamento do instrumento-amostra • Divergência axial do feixe
Intensidade do pico	Parâmetros atômicos (x, y, z, B, etc.)	• Orientação preferencial • Absorção • Porosidade	• Geometria e configuração • Radiação (polarização de Lorentz)
Forma do pico	• Cristalinidade • Desordem • Defeitos	• Tamanho de grão • Deformação • Stress	• Radiação (pureza espectral) • Geometria • Condicionamento do feixe

Para criar um padrão de difração modelo primeiro devemos entender que o padrão de difração é sobreposição de vários efeitos que não estão necessariamente ligados. Por exemplo, partindo de uma estrutura cristalina ideal (infinita e livre de defeitos) podemos obter a posição e intensidade de todas as possíveis reflexões de Bragg. Por outro lado, a largura de um pico de difração está associada a imperfeições e finitude da rede cristalina. Portanto, a criação de um padrão de difração deve seguir os seguintes passos:

1. Estabelecer as posições e intensidade dos picos: Tanto a posição quanto a intensidade de cada pico de difração é obtida através do fator de estrutura, que depende diretamente das posições atômicas (grupo espacial e célula unitária) e dos tipos de atômico (a molécula estudada).
2. O perfil (forma) de cada pico: A função que representa FWHM é chamada função de perfil (forma) de pico. Realisticamente uma modelagem *ab initio* é difícil, portanto, as funções e parâmetros adotados para o perfil do pico são empiricamente selecionados para ajuste.
3. Soma: As funções de perfil de cada pico individual são somadas e adiciona-se a função de background.

É fácil modelar um padrão de difração para uma dada estrutura cristalina de um material. Por outro lado, determinar a estrutura cristalina a partir de um padrão de difração é muito mais complicado. Para ilustrar a complexidade desse processo vamos descrever simplificadaamente os passos;

1. As posições e intensidades dos picos de Bragg devem ser ajustadas por uma função de perfil de pico incluindo o background
2. As posições dos picos devem ser indexadas e usadas para terminar os parâmetros de célula unitária, simetria e os átomos que compõem essa amostra.
3. A intensidade dos picos determina o grupo de simetria e a coordenada dos átomos.
4. E usar o modelo para refinar todos os parâmetros cristalográficos e função de perfil.

Além disso, não é qualquer padrão de difração que permite realizar esses passos. Para que sejam obtidos bons resultados os picos devem ser ricos em pontos, os picos devem ter uma intensidade muito bem definidas e uma grande faixa de ângulo deve ser varrida.

3.2.2 Função de perfil de pico

Para uma aplicação geral do método de Rietveld, independente do software usado, basta entendermos como é construída a função perfil de pico (FPP). A FPP é uma convolução de três funções: o alargamento instrumental, $\Omega(\theta)$, dispersão do comprimento de onda, $\Lambda(\theta)$, e função da amostra, $\Psi(\theta)$, com a adição de uma função de background, $b(\theta)$ (Pecharsky & Zavalij, 2009). Sendo representado da seguinte maneira:

$$FPP(\theta) = \Omega(\theta) \otimes \Lambda(\theta) \otimes \Psi(\theta) + b(\theta) \quad (3-1)$$

onde $\otimes$ denota a convolução, que é definida para duas funções f e g com uma integral;

$$f(t) \otimes g(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau)g(t - \tau)d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\tau)f(t - \tau)d\tau \quad (3-2)$$

A função instrumental depende da posição e geometria da fonte, monocromador e amostra. A dispersão do comprimento de onda está relacionada ao comprimento de onda da fonte, varia com a natureza da fonte e técnicas de monocromatização. A função da amostra depende de múltiplos fatores. Em primeiro lugar temos a dinâmica do espalhamento, após, é necessário considerar as propriedades físicas da amostra, tais como tamanho de cristalito e microdeformação. É importante lembrar que as medidas de difração de raio-x, no geral, trata-se de curvas discretas e não contínuas. Portanto, é do nosso interesse descrever o padrão de difração pontualmente, ou seja, a prioridade não é com relação a um perfil, mas sim com a intensidade de cada ponto presente no difratograma.

A forma mais geral da intensidade, $Y(i)$, do i -ésimo ponto medido é a soma da contribuição dos y_k da sobre posição dos m picos de Bragg sobrepostos ($1 \leq k \leq m$), o background, $b(i)$, e pode ser descrito da seguinte maneira:

$$Y(i) = b(i) + \sum_{k=1}^m I_k[y_k(2\theta_i - 2\theta_k)] \quad (3-3)$$

onde I_k é a intensidade do k -ésimo pico de Bragg. O que de fato estamos fazendo é

$$\begin{aligned} FPP(\theta_i) &\cong Y(i) \\ \Omega(\theta_i) \otimes \Lambda(\theta_i) \otimes \Psi(\theta_i) + b(\theta_i) &\cong b(i) + \sum_{k=1}^m I_k[y_k(2\theta_i - 2\theta_k)] \\ \Omega(\theta_i) \otimes \Lambda(\theta_i) \otimes \Psi(\theta_i) &\cong \sum_{k=1}^m I_k(\theta_i)[y_k(2\theta_i - 2\theta_k)] \end{aligned} \quad (3-4)$$

Como I_k é um multiplicador, podemos tratar as funções y_k como se fossem picos normalizados, de modo que, a intensidade do pico pode ser tratada independentemente. A condição para que esse tratamento seja possível é que as funções y_k sejam normalizadas no infinito.

As funções mais simples capazes de fornecer bons resultados são as funções Gaussiana, $G(x)$, e Lorentziana, $L(x)$. A próxima opção, embora um pouco mais complexa, seria a função pseudo-Voigt, esta, uma combinação linear das funções Gaussiana e Lorentziana. O pseudo provem do fato de a combinação das funções $G(x)$

e $L(x)$ não ser uma convolução como na função Voight. A função pseudo-Voight é normalmente representado por

$$V_p(x) = \eta * G(x) + (1 - \eta) * L(x) \quad (3-5)$$

onde η é o fator de mistura, $G(x)$ é uma função gaussiana e $L(x)$ é uma função lorentiziana. O coeficiente de mistura η só pode varia entre 0 e 1. A sua representação mais comum é (Ida, Ando, & Toraya, 2000; Thompson, Cox, & Hastings, 1987)

$$\eta = 1.36603 \left(\frac{\Gamma_L}{H} \right) - 0.47719 \left(\frac{\Gamma_L}{H} \right)^2 + 0.11116 \left(\frac{\Gamma_L}{H} \right)^3 \quad (3-6)$$

$$H = (\Gamma_G^5 + 2.69269\Gamma_G^4\Gamma_L + 2.42849\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + 4.47163\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + 0.07842\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{1/5} \quad (3-7)$$

A função gaussiana é da forma

$$G(x) = \left(\frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\Gamma_G \sqrt{\pi}} \right) e^{-(4 \ln 2)x^2} \quad (3-8)$$

e A função lorentiziana é da forma

$$L(x) = \left(\frac{\sqrt{4}}{\Gamma_L \sqrt{\pi}} \right) \left[\frac{1}{1 + 4x^2} \right] \quad (3-9)$$

onde x sendo

$$x = \frac{2\theta_i - 2\theta_k}{\Gamma_k} \quad (3-10)$$

Onde Γ_G , Γ_L e Γ_k são FWHM da componente Gaussiana e Lorentiziana. Relembrando da condição para que possamos tratar I_k e y_k independentemente temos

$$\begin{aligned} V_p(x) &= \eta * G(x) + (1 - \eta) * L(x) \\ V_p(x) &= \eta * \left(\frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\Gamma_G \sqrt{\pi}} \right) e^{-(4 \ln 2)x^2} + (1 - \eta) * \left(\frac{\sqrt{4}}{\Gamma_L \sqrt{\pi}} \right) \left[\frac{1}{1 + 4x^2} \right] \\ \int_{-\infty}^{+\infty} V_p(x) dx &= \eta * \left(\frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\Gamma_G \sqrt{\pi}} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(4 \ln 2)x^2} dx + (1 - \eta) * \left(\frac{\sqrt{4}}{\Gamma_L \sqrt{\pi}} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{1}{1 + 4x^2} \right] dx \\ \int_{-\infty}^{+\infty} V_p(x) dx &= \eta * \left(\frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\Gamma_G \sqrt{\pi}} \right) \left(\sqrt{\frac{\pi}{4 \ln 2}} \right) + (1 - \eta) * \left(\frac{\sqrt{4}}{\Gamma_L \sqrt{\pi}} \right) \left(\sqrt{\frac{\pi}{4}} \right) \\ \int_{-\infty}^{+\infty} V_p(x) dx &= \eta * \left(\frac{1}{\Gamma_G} \right) + (1 - \eta) * \left(\frac{1}{\Gamma_L} \right) = 1 \end{aligned}$$

as constantes entre parênteses funcionam como termos normalizadores. É interessante notar que, a forma do pico é inversamente proporcional ao FWHM. Para descrever os parâmetros Γ_G e Γ_L temos as equações:

$$\Gamma_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta} \quad (3-11)$$

$$\Gamma_L = \frac{X}{\cos \theta} + Y \tan \theta \quad (3-12)$$

onde U, V, W, P, X e Y são parâmetros livres que podem ser usados para ajustar a função de perfil dos dados experimentais. É comum utilizar a letra G (gaussiana) ou L (lorentziana) antes da constante para identificar sua contribuição. Agora, identificaremos cada um dos parâmetro em uma fonte de alargamento experimental.

- V e W são termos referentes ao parâmetro instrumental usado (GU, GV e GW).
- P e X são o alargamento causado pelo tamanho de cristalito isotrópico da contribuição Gaussiana e Lorentziana, respectivamente, (GP e LX).
- U e Y são o alargamento causado pela deformação isotrópica das componentes Gaussiana e Lorentziana, respectivamente, (GU e LY).

A função pseudo-Voight escolhida nesse trabalho foi Thompson-Cox-Hasting modificada, pois apresenta bons resultados para amostras sintetizadas por moagem mecânica (Michielon De Souza, et al., 2016; Rebelo, de Souza, Trichês, de Figueiredo Pereira, & de Lima, 2017). A forma dessa função é

$$\Gamma_G^2 = [U + (1 - \eta)^2 d_{hkl}^4 \Gamma_S^2(hkl)] \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta} \quad (3-13)$$

$$\Gamma_L = \eta d_{hkl}^2 \Gamma_S(hkl) \tan \theta + \frac{X + X_e \cos \varphi}{\cos \theta} \quad (3-14)$$

Onde d_{hkl} é a distância interplanar do plano hkl , X_e é o coeficiente de tamanho de cristalito anisotrópicos sendo φ o ângulo entre um dado vetor de reflexão e um eixo de alargamento. É importante lembrar que Γ_G e Γ_L são calculados para cada fase cristalina existente no material.

O modelo de deformação anisotropia foi proposto por P. Stephens em 1999 (Stephens, 1999) que é descrito por

$$\Gamma_S(hkl) = \sqrt{\sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L} \quad (3-15)$$

Onde S_{HKL} são coeficiente ajustáveis que dependem do grupo pontual do sistema e H , K e L representam permutações de inteiros positivos com a seguinte restrição;

$$H + K + L = 4 \quad (3-16)$$

3.2.3 Intensidade do pico

A intensidade de cada k -esima reflexão de Bragg pode ser definida como

$$I_k = K_k \times p_{hkl} \times L_\theta \times \theta \times \theta \times T \times E \times |F_{hkl}|^2 \quad (3-17)$$

onde

K_k é o fator de escala é necessário para normalizar a intensidade observada experimentalmente com a intensidade absoluta calculada. A intensidade absoluta calculada é a intensidade total espalhada pela quantidade de uma célula unitária na direção θ .

p_{hkl} é um fator multiplicativo que leva em conta pontos simetricamente equivalentes na rede recíproca.

L_θ é um fator multiplicativo definido pela geometria de difração.

A_θ é um fator multiplicativo que corrige absorção e transparência por parte da amostra.

T_{hkl} é um fator que corrige efeito de orientação preferencial, pois o padrão de difração gerado somente pela rede cristalina considera uma distribuição randômica dos planos hkl .

E_{hkl} é um fator de extinção para corrigir a difração cinemática, na qual um fóton é espalhado somente uma vez pelos átomos da amostra. No geral, esse parâmetro é ignorado quando tratamos da difração por reflexão.

F_{hkl} é o fator de estrutura que determina a amplitude e fase do feixe difratado considerando as coordenadas (x_i, y_i, z_i) de todos os N átomos da célula unitária e todos os planos (h, k, l) na rede recíproca gerados pela rede cristalina, que pode ser escrito como

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^N f_i \exp[-2\pi i(h * x_i + k * y_i + l * z_i)] \quad (3-18)$$

onde f_i é o fator de espalhamento do i -ésimo atômico.

3.2.4 Figuras de Mérito

A partir deste ponto, é viável estabelecer um padrão de difração de natureza exclusivamente teórica. Para realizar um refinamento adequado das constantes mencionadas anteriormente, é imprescindível dispor de mecanismos que possibilitem a comparação entre os dados experimentais e os dados calculados. Para tal, devemos definir o fator de perfil ponderado R (do inglês *weighted profile R-factor*), R_{wp} , o fator R esperado, R_{exp} e o fator χ^2 que relaciona os dois anteriores. A forma desses parâmetros são;

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{cal})^2}{\sum_i w_i (Y_i^{obs})^2} \times 100 \% \quad (3-19)$$

$$R_{exp}^2 = \frac{N}{\sum_i w_i (Y_i^{obs})^2} \times 100 \% \quad (3-20)$$

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}^2}{R_{exp}^2} \quad (3-21)$$

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(Y_i^{obs} - Y_i^{cal})^2}{\sigma^2[Y_i^{obs}]} \quad (3-22)$$

onde Y_i^{obs} e Y_i^{cal} são a intensidade observada e calculada, respetivamente, do i -ésimo valor 2θ . O termo w_i é da forma

$$w_i = \frac{1}{\sigma[Y_i^{obs}]} \quad (3-23)$$

o termo no denominador se refere a incerteza da intensidade observada no i -ésimo valor 2θ . A incerteza padrão é definida pela equação

$$\sigma[Y_i^{obs}] = \sqrt{\langle (Y_i^{obs} - \langle Y_i^{obs} \rangle)^2 \rangle} \quad (3-24)$$

O melhor refinamento Rietveld deve ser aquele em que o $\chi^2 \approx 1$, tal valor indica que os valores calculados estão mais próximos dos valores experimentais. Contudo, quanto mais pronunciado o background menor a confiabilidade dos fatores de mérito. Portanto, para classificar um refinamento como bom devemos nos basear em três fatores (Young, 1993; Toby, 2006):

- 1) R_{wp} e χ^2
- 2) A qualidade gráfica do refinamento
- 3) A veracidade das informações obtidas no refinamento Rietveld.

3.3 Teoria do funcional da densidade

Nesta seção, apresentaremos, de maneira resumida, a teoria subjacente ao método e às ferramentas necessárias para realizar os cálculos de densidade de estados e estrutura de bandas, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory - DFT). Esta abordagem será ilustrada por meio da implementação no código PWscf, disponível no pacote Quantum Espresso (Giannozzi, et al., 2009).

3.3.1 Equação de Schrödinger

O ponto de partida de qualquer análise de um sistema usando a mecânica quântica é a equação de Schrödinger, que é mostrada a seguir

$$H\Psi = i\hbar \frac{d\Psi}{dt}, \quad (3-25)$$

onde H é o hamiltoniano do sistema, $\hbar$ ($\hbar = h/2\pi$) é a constante de Planck reduzida e Ψ é a função de onda total do sistema.

Do ponto de vista didático, vamos começar modelando um sistema com dois elétrons e dois núcleos (composto de prótons e nêutrons), que estão em movimento, e cuja principal interação ocorre por meio de campos elétricos. A partir disso, pode se construir o hamiltoniano desse sistema considerando a energia cinética e interações de Coulomb

$$\begin{aligned} H = & \frac{P_1^2}{2M_1} + \frac{P_2^2}{2M_2} + \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_2|} \\ & - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|}, \end{aligned} \quad (3-26)$$

onde P_1 , P_2 , p_1 e p_2 são os operadores momento linear dos núcleos e elétrons, respectivamente, M_1 , M_2 , m_1 e m_2 é massa dos núcleos e elétrons, respectivamente, Z_1 e Z_2 são os números átomos dos núcleos, e é a carga elementar, ϵ_0 é a constante de permissividade elétrica do vácuo. As posições dos núcleos e elétrons, respectivamente, são $\vec{R}_1$, $\vec{R}_2$, $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$. O hamiltoniano do sistema não depende explicitamente do tempo, por isso podemos rescrever a função de onda total do sistema como:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \psi(\vec{r}, \vec{R})T(t), \quad (3-27)$$

aplicando a função de onda eq. (3-27) na eq. (3-25)

$$\begin{aligned} H\Psi &= i\hbar \frac{d\Psi}{dt} \\ H[\psi(\vec{r}, \vec{R})T(t)] &= i\hbar \frac{d[\psi(\vec{r}, \vec{R})T(t)]}{dt} \\ T(t)H\psi(\vec{r}, \vec{R}) &= i\hbar \psi(\vec{r}, \vec{R}) \frac{d[T(t)]}{dt} \end{aligned} \quad (3-28)$$

$$\begin{aligned} T(t)\psi^\dagger(\vec{r}, \vec{R})H\psi(\vec{r}, \vec{R}) &= i\hbar \psi^\dagger(\vec{r}, \vec{R})\psi(\vec{r}, \vec{R}) \frac{d[T(t)]}{dt} \\ T(t) \left[\int \psi^\dagger(\vec{r}, \vec{R})H\psi(\vec{r}, \vec{R})d^3r \right] &= i\hbar \left[\int \psi^\dagger(\vec{r}, \vec{R})\psi(\vec{r}, \vec{R})d^3r \right] \frac{d[T(t)]}{dt}, \end{aligned} \quad (3-29)$$

onde d^3r indica um elemento de volume infinitesimal e a integral é realizada sobre todo espaço real. A integral do lado direito da eq. (3-29) nos fornece a energia total do sistema, E , e do lado esquerdo o resultado da integral é 1, pois nossas funções de onda são normalizadas. A forma da função $T(t)$ nesse caso é

$$T(t) = T_0 \exp \left[-i \frac{E}{\hbar} (t - t_0) \right]. \quad (3-30)$$

Aplicando a parte temporal da função de onda na expressão (3-28)

$$\begin{aligned} T(t)H\psi(\vec{r}, \vec{R}) &= i\hbar \psi(\vec{r}, \vec{R}) \frac{d(T(t))}{dt} \\ \left\{ T_0 \exp \left[-i \frac{E}{\hbar} (t - t_0) \right] \right\} H\psi(\vec{r}, \vec{R}) &= i\hbar \psi(\vec{r}, \vec{R}) \frac{d}{dt} \left\{ T_0 \exp \left[-i \frac{E}{\hbar} (t - t_0) \right] \right\} \\ \left\{ T_0 \exp \left[-i \frac{E}{\hbar} (t - t_0) \right] \right\} H\psi(\vec{r}, \vec{R}) &= i\hbar \psi(\vec{r}, \vec{R}) \left(-i \frac{E}{\hbar} \right) \left\{ T_0 \exp \left[-i \frac{E}{\hbar} (t - t_0) \right] \right\} \\ H\psi(\vec{r}, \vec{R}) &= \left(-i \frac{E}{\hbar} \times i\hbar \right) \psi(\vec{r}, \vec{R}) \\ H\psi(\vec{r}, \vec{R}) &= E\psi(\vec{r}, \vec{R}). \end{aligned} \quad (3-31)$$

A eq. (3-31) é conhecida como equação de Schrödinger independente do tempo. Reescrevendo a eq. (3-31) de modo a deixar o operador Hamiltoniano do sistema em evidencia

$$\begin{aligned}
& \left\{ \frac{p_1^2}{2M_1} + \frac{p_2^2}{2M_2} + \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_2|} \right. \\
& \quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_1|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\
& \quad \left. + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} \right\} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{total} \psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3-32)
\end{aligned}$$

passando do sistema internacional (SI) para o sistema de unidades a eq. (3-32) fica

$$\begin{aligned}
& \left\{ -\frac{1}{2M_1} \nabla_{R_1}^2 - \frac{1}{2M_2} \nabla_{R_2}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{r_1}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{r_2}^2 - \frac{Z_1}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_1|} - \frac{Z_2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_2|} \right. \\
& \quad - \frac{Z_1}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_1|} - \frac{Z_2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_2|} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{Z_1 Z_2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} \left. \right\} \psi(\vec{r}, \vec{R}) \\
& = E_{total} \psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (3-33)
\end{aligned}$$

Assim, o hamiltoniano em termo de somatórias sobre os Λ elétrons e Ξ núcleos fica:

$$\begin{aligned}
& \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{l=1}^{\Xi} \frac{1}{M_l} \nabla_{R_l}^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\Lambda} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^{\Lambda} \sum_{l=1}^{\Xi} \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\Lambda} \sum_{i \neq j}^{\Lambda} \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\Xi} \sum_{l \neq j}^{\Xi} \frac{Z_l Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{R}_l|} \right\} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{total} \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3-34)
\end{aligned}$$

Neste trabalho, o foco é o comportamento dos elétrons; portanto, aplica-se a aproximação de Born-Oppenheimer. Essa aproximação destaca a diferença significativa entre as massas dos núcleos (no caso do hélio, aproximadamente $6.64 \times 10^{-27} kg$) e dos elétrons ($9.11 \times 10^{-31} kg$). O efeito dessa aproximação na equação (3-26) é que o primeiro termo do hamiltoniano, que corresponde à energia cinética, pode ser considerado aproximadamente igual a zero. Assim:

$$\begin{aligned}
& \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\Lambda} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^{\Lambda} \sum_{l=1}^{\Xi} \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\Lambda} \sum_{i \neq j}^{\Lambda} \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\Xi} \sum_{l \neq j}^{\Xi} \frac{Z_l Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{R}_l|} \right\} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{total} \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3-35)
\end{aligned}$$

Reescrevendo a eq. (3-35)

$$\begin{aligned}
& \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\Lambda} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^{\Lambda} \sum_{l=1}^{\Xi} \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\Lambda} \sum_{i \neq j}^{\Lambda} \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \right. \\
& \quad \left. + V_{\text{núcleos}} \right\} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{\text{total}} \psi(\vec{r}, \vec{R}) \\
& \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\Lambda} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^{\Lambda} \sum_{l=1}^{\Xi} \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\Lambda} \sum_{i \neq j}^{\Lambda} \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \right\} \psi(\vec{r}, \vec{R}) \\
& \quad = E_{\text{total}} \psi(\vec{r}, \vec{R}) - V_{\text{núcleos}} \psi(\vec{r}, \vec{R}) \\
& \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\Lambda} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^{\Lambda} \sum_{l=1}^{\Xi} \frac{Z_l}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\Lambda} \sum_{i \neq j}^{\Lambda} \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \right\} \psi(\vec{r}, \vec{R}) \\
& \quad = [E_{\text{total}} - V_{\text{núcleos}}] \psi(\vec{r}, \vec{R}) \tag{3-36}
\end{aligned}$$

Atualmente, a energia do sistema é calculada em relação à energia da interação coulombiana entre os núcleos. Ademais, é possível eliminar a dependência da posição dos núcleos, $\vec{R}$, restando apenas a dependência em relação à posição dos elétrons, $\vec{r}$. O segundo termo pode ser expresso como um potencial que depende exclusivamente da posição dos elétrons. Assim, ao reescrevermos a equação (3.36), obtemos:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\Lambda} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^{\Lambda} V_{\Xi}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\Lambda} \sum_{i \neq j}^{\Lambda} \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \right\} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \tag{3-37}$$

Por razões de conveniência, é comum representar a interação entre elétrons e núcleos, bem como entre elétrons, em termos da densidade de carga dos elétrons. Para tal, é importante ressaltar que, ao utilizarmos unidades atômicas, a densidade de estados e a densidade de carga de um único elétron são equivalentes.

$$\rho(\vec{r}_i) = 1 \cdot n(\vec{r}_i) \tag{3-38}$$

onde $n(\vec{r}_i)$ é densidade de estado do i -ésimo elétron. A carga de um elétron fica

$$\int \rho(\vec{r}_i) d^3 r_i = 1 \tag{3-39}$$

$$\int n(\vec{r}_i) d^3 r_i = 1 \tag{3-40}$$

Usando a igualdade (3-40) na (3-37) temos

$$\begin{aligned}
& \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\Lambda} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_{i=1}^{\Lambda} \left[\int n(\vec{r}_i) V_{\Xi}(\vec{r}_i) d^3 r_i \right] \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{\Lambda} \sum_{i \neq j}^{\Lambda} \left[\int d^3 r_i \int d^3 r_j \left(\frac{n(\vec{r}_i) n(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \right) \right] \right\} \psi(\vec{r}) \\
& = E \psi(\vec{r})
\end{aligned} \tag{3-41}$$

A solução da equação (3-41) apresenta complexidades significativas devido aos termos relacionados à energia cinética e à interação eletrônica entre elétrons. Em um sistema real, esses dois termos não possuem uma forma exata conhecida (Sahni, 2004).

3.4 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

Atualmente, a técnica mais utilizada para resolver a equação de Schrödinger independente do tempo em sistemas de muitos corpos é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A proposição fundamental da DFT é que as propriedades do estado fundamental e excitado de um sistema de muitos elétrons, na presença de um campo externo, podem ser determinadas de maneira exata a partir da densidade do estado fundamental. Isso desloca o foco da função de onda da teoria de Schrödinger independente do tempo para a densidade do estado fundamental do sistema.

Os dois teoremas que fundamentam a DFT estabelecem a base para o cálculo auto consistente do sistema utilizando a densidade do estado fundamental. De forma resumida, o primeiro teorema permite a determinação do potencial externo atuando no sistema, enquanto o segundo afirma que a energia do sistema será minimizada para a densidade do estado fundamental.

Teorema 1: *A densidade do estado fundamental $n(\vec{r})$ determina a energia do potencial externo $E_V(\vec{r})$ com uma trivial constante aditiva.*

A consequência dessa afirmação é que a carga total eletrônica, obtida pela integração da densidade eletrônica, é igual ao número total de elétrons N . Os pontos da densidade eletrônica que satisfazem as condições de contorno da interação Coulombiana elétron-núcleo determinam as posições do núcleo e sua carga Z . Como conhecemos os operadores energia cinética, $\hat{T}$, e energia potencial, $\hat{V}$, podemos definir completamente o

hamiltoniano independente do tempo do sistema. Assim, a densidade do estado fundamental determina o hamiltoniano. Com esse hamiltoniano bem definido podemos determinar as funções de onda $\phi_n(\vec{r})$. A consequência da relação um para um entre a densidade $n(\vec{r})$ e a energia do potencial externo $E_V(\vec{r})$ é que a função de onda é um funcional da densidade:

$$\phi_n = \phi_n[n] \quad (3-42)$$

O fato de que a função de onda é um funcional da densidade do estado fundamental significa que o valor esperado de qualquer operador $\hat{O}$ é um funcional único da densidade:

$$\langle \hat{O} \rangle = O_n[n] = \langle \phi_n[n] | \hat{O} | \phi_n[n] \rangle \quad (3-43)$$

Consequentemente, todas as propriedades quânticas do sistema são inteiramente determinadas a partir da densidade do estado fundamental.

Teorema 2: *A densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$ pode ser determinando a partir do funcional da energia no estado fundamental $E[n]$ usando o princípio variacional variando somente a densidade.*

A forma geral do funcional da energia total de um sistema composto por elétrons e núcleos deve ser

$$E[n] = T + E_{en}[n] + E_{ee}[n] \quad (3-44)$$

onde T é o valor esperado da energia cinética, $E_{en}[n]$ é interação núcleo elétron e $E_{ee}[n]$ é o valor esperado da interação elétron-elétron.

Introduzindo um multiplicador de Lagrange μ para garantir a conservação do número de partículas. O ponto estacionário é alcançado através do princípio variacional de primeira ordem

$$\delta \left\{ E[n] - \mu \left[\int n(\vec{r}) d^3r - \Lambda \right] \right\} = 0 \quad (3-45)$$

onde Λ é o número total de partículas (normalmente usa-se a letra N). Equivalentemente, a densidade do estado fundamental a partir da equação de Euler-Lagrange:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \mu \quad (3-46)$$

É pertinente observar que μ é fisicamente interpretado como o potencial químico. A partir desses teoremas, é possível obter as funções de onda do sistema utilizando o princípio variacional em um funcional da energia total. No entanto, é importante ressaltar que o hamiltoniano (3-37) não está completo, o que impede a obtenção do funcional da energia total. No próximo capítulo, será apresentada uma abordagem para contornar essa limitação.

3.5 Método de Kohn-Sham

O método Kohn-Sham (DFT-KS) se baseia em substituir nosso sistema real por um sistema partículas não integrantes que sofre a ação de um potencial externo. O funcional do nosso sistema não interagente é

$$E[n] = T_s[n] + \int n(\vec{r})V_{\text{nucleos}}(\vec{r})d^3\vec{r} + E_{xc}[n] \quad (3-47)$$

$$E_{xc}[n] = T_c[n] + E_{Hartree}[n] + E_x[n] + E_c[n] \quad (3-48)$$

onde $T_s[n]$ é a energia cinética das partículas não interagentes, $T_c[n]$ é a energia cinética de correlação, o $E_{Hartree}$ é energia de interação coulombiana elétron-elétron clássica, $E_x[n]$ é a energia de troca devido ao princípio de exclusão de Pauli e $E_c[n]$ é a energia de correlação entre o elétron e uma carga de buracos de Fermi-Coulomb (Sahni, 2004). O termo $E_{xc}[n]$ é comumente chamado de energia de troca e correlação e carrega todas as interações de caráter quântico e os termos correlacionados. Nesse contexto, podemos considerar os efeitos magnéticos decorrentes do movimento de partículas carregadas, ou, mais precisamente, os termos dinâmicos associados a esses movimentos. O hamiltoniano do sistema ficaria

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (3-49)$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{\text{nucleos}}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (3-50)$$

onde Φ_i seria a i -ésima função de onda de Kohn-Sham, ε_i seriam os autos valores de Kohn-Sham, $V_{eff}(\vec{r})$ seria o potencial efetivo, $V_{\text{nucleos}}(\vec{r})$ o potencial devido aos núcleos

fixos e $V_{xc}(\vec{r})$ seria o potencial de troca e correlação. O cálculo inicia-se a partir de uma densidade inicial, uma vez que os potenciais dependem diretamente dessa densidade. A DFT-KS não especifica como as correlações são integradas ao funcional, deixando, assim, em aberto a forma desse funcional. Essa lacuna levou ao desenvolvimento de uma variedade de funcionais de troca e correlação, os quais são geralmente selecionados com base em dados experimentais ou no tipo de cálculo a ser realizado.

3.6 Funcionais Aproximados de Troca e Correlação

Atualmente, diversas fórmulas exatas para a energia de troca e correlação, E_{xc} , são conhecidas. No entanto, essas fórmulas não são empregadas na prática, pois requerem a solução da equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos, o que implica um alto custo computacional. Assim, na prática, desenvolvem-se fórmulas que são aproximadamente calculáveis, dependentes explicitamente da densidade ρ , e que atendem às assíntotas corretas. Nesta seção, discutiremos as fórmulas padrão mais utilizadas.

O conceito de expansão em gradientes é uma estratégia valiosa para o desenvolvimento de formas aproximadas do funcional. O funcional da energia de troca e correlação utilizado como ponto de partida é:

$$E_{xc} = \int d^3r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}) \quad (3-51)$$

onde ε_{xc} é densidade da energia de troca e correlação, que deve ter uma relação direta com o $\rho(\vec{r})$. Uma aproximação sistemática é empregada pela expressão da dependência espacial da densidade em termos de valores locais (aproximação semi-local)

$$\varepsilon_{xc}[\rho](\vec{r}) = \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}), \dots). \quad (3-52)$$

A primeira forma da aproximação é a aproximação da densidade local (*Local Density Approximation-LDA*)

$$\varepsilon_{xc}[\rho](\vec{r}) \cong \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})), \quad (3-53)$$

essa forma torna-se exata no gás de elétrons uniforme, onde $\rho(\vec{r})$ é constante no espaço. Modelos aproximados úteis dentro da LDA podem ser desenvolvidos a partir de cálculos precisos para gás de elétrons uniforme. Os parâmetros nos modelos são determinados pelo ajuste de dados numéricos de referência do $\varepsilon_{xc}(\rho_{uni})$ como funcionais da densidade

uniforme ρ_{uni} . Tais modelos são precisos para sistemas uniformes, e de modo aproximado em sistemas não uniformes.

A aproximação (3-53) pode ser melhorada pela introdução de ordem mais altas da derivada. A aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation-GGA*) incorpora a derivada de primeira ordem do ρ

$$\varepsilon_{xc}[\rho](\vec{r}) \cong \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) \quad (3-54)$$

O meta-GGA incorpora o Laplaciano do ρ e a densidade da energia cinética

$$\tau(\vec{r}) = \sum_i |\nabla\phi_i(\vec{r})|^2$$

$$\varepsilon_{xc}[\rho](\vec{r}) \cong \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}), \Delta\rho(\vec{r}), \tau(\vec{r})). \quad (3-55)$$

Uma estratégia comum para implementação da forma prática dessas aproximações é:

1. Derivar o comportamento assintótico do funcional exato em casos extremos
2. Projetar um modelo analítico para que essas assíntotas sejam reproduzidas
3. Determinar os demais parâmetros do modelo a partir de sistemas de referência

A adição de gradientes de maior ordem pode não ser eficiente para incorporar efeitos quânticos, como a exclusão de Pauli e a correlação dinâmica ou estática. Para abordar esses efeitos, os orbitais de Kohn-Sham, que também são funções implícitas da densidade ρ , são explicitamente incluídos como variáveis.

Toda a teoria desenvolvida até o momento foi formulada considerando sistemas com poucas partículas isoladas. No entanto, o objetivo deste trabalho é estudar sistemas sólidos, onde as partículas não estão isoladas e o sistema possui um tamanho infinito. Para modelar esse tipo de sistema, utilizaremos o teorema de Bloch, que será apresentado no próximo capítulo.

3.7 Teorema de Bloch

O sólido mais simples é denominado sólido cristalino ideal, sendo descrito como uma estrutura composta pela repetição de um conjunto de átomos ou moléculas em todo o espaço, caracterizando uma rede infinita e sem defeitos. Dessa forma, um elétron em um sólido cristalino está sujeito a um número "infinito" de potenciais organizados de maneira periódica. F. Bloch demonstrou que a solução da equação de Schrödinger para um potencial periódico apresenta a seguinte forma espacial:

$$\Psi_{i,\vec{G}}(\vec{r}) = e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}\psi_{i,\vec{G}}(\vec{r}) \quad (3-56)$$

onde $\psi_{i,\vec{G}}(\vec{r})$ é a i -ésima função de onda dentro do elemento de repetição (normalmente, a célula unitária), que deve ter a periodicidade da rede, $\vec{r}$ são vetores do espaço real e $\vec{G}$ são vetores do espaço recíproco ou espaço k . Para verificarmos o efeito do termo exponencial vamos aplicar a eq. (3-56) na equação de Kohn-Sham (3-49)

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r}) \right] e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}\phi_{i,\vec{G}}(\vec{r}) = \varepsilon_i e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}\phi_{i,\vec{G}}(\vec{r}). \quad (3-57)$$

A periodicidade da rede faz com que os vetores $\vec{G} = -\vec{G}$ devido a isso a eq. (3-57) passa a ter a forma

$$\left[-\frac{1}{2}(\nabla + \vec{G})^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_{i,\vec{G}}(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_{i,\vec{G}}(\vec{r}) \quad (3-58)$$

A exponencial na eq. (3-56) faz surgir uma energia cinética nas equações de Kohn-Sham, que corresponde a energia cinética de uma onda plana. Para o caso em que $\vec{G} = 0$ (ponto Γ) a eq. (3-58) recai na (3-49). Os vetores $\vec{G}$ tem a propriedade de equivalência entre vetores dentro e fora da célula unitária. Assim os vetores de onda de Bloch são capazes de descrever as vizinhanças da célula unitária usando os vetores dentro da célula unitária. É importante notar que, para cada valor de $\vec{G}$ obteremos todas as equações de Kohn-Sham. Por exemplo, para um sistema com 30 partículas e para dois pontos da rede recíproca serão calculadas 60 funções de onda. Além disso, é comum substituir $\vec{G}$ por $\vec{k}$ (espaço k) devido a analogia com as funções de onda. Reescrevendo as eq. (3-56) e (3-58)

$$\Psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\phi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3-59)$$

$$\left[-\frac{1}{2}(\nabla + \vec{k})^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3-60)$$

Embora ainda não tenha sido mencionado, é sabido que o volume na rede recíproca é inversamente proporcional ao volume na rede real. Assim, quanto maior o volume da rede real, menos pontos são necessários na rede recíproca para descrever o sistema "condensado". Além disso, descrever todo o espaço recíproco não seria prático, uma vez que ele é contínuo. Portanto, é necessário definir um conjunto finito de vetores da rede

recíproca que sejam suficientes para caracterizar adequadamente nosso sistema "condensado".

3.8 Definição dos pontos k na Zona de Brillouin

A célula unitária de um sólido tem uma representação no espaço recíproco chamado de Zona de Brillouin. Os vetores ou pontos $\vec{k}$ relevantes estão confinados dentro dessa zona. A maneira mais simples de preencher a zona de Brillouin é utilizando uma grade de pontos. Entre os diversos métodos disponíveis, o mais amplamente utilizado é o proposto por Monkhorst e Pack desenvolvido em 1976 que define os pontos no espaço k como:

$$\vec{k} = \left(\frac{2n_h - N_1 - 1}{2N_1} \right) \vec{b}_1 + \left(\frac{2n_m - N_2 - 1}{2N_2} \right) \vec{b}_2 + \left(\frac{2n_l - N_3 - 1}{2N_3} \right) \vec{b}_3 \quad (3-61)$$

onde $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ e $\vec{b}_3$ são os vetores da rede recíproca que forma uma base (no sentido algébrico do termo), N_1 , N_2 e N_3 são o numero de pontos em cada um dos eixo da base e n_h , n_m e n_l são números que variação de 1 em 1 ate N_1 , N_2 e N_3 , respectivamente. Para ilustramos uma grade $2 \times 2 \times 2$ tem 8 pontos k , uma grade $4 \times 4 \times 4$ tem 64 pontos e uma grade $8 \times 8 \times 8$ tem 512 pontos. É importante lembrar que, para cada um desses pontos, serão calculadas todas as equações de Kohn-Sham. Assim, é evidente que o número de funções de onda a serem calculadas cresce rapidamente.

3.9 Base para as funções de onda de Bloch (Energia de Corte)

As funções de onda de Bloch descrevem funções contínuas na Zona de Brillouin; no entanto, já dividimos esse espaço em pontos discretos de importância (grade de pontos k). Para corrigir essa redução, realizamos uma expansão das funções de Bloch centradas nos pontos k , a fim de suavizar essa descontinuidade. A escolha dessa base e o ponto de truncamento serão o foco desta seção.

As funções de onda do Teorema de Bloch precisam ser representadas em uma base conveniente. A mais simples dessas bases é a de ondas planas, ou partículas livres. O conjunto de ondas planas é definido utilizando vetores da rede recíproca. Como o espaço recíproco é contínuo, é necessário definir um vetor de onda limite, $\vec{G}_{cut}$. Reescrevendo a função de onda de Bloch na base de ondas planas

$$\Psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{|\vec{G}| < |\vec{G}_{cut}|} C_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (3-62)$$

onde $C_{\vec{G}}$ é o coeficiente da expansão. Como $\vec{k} + \vec{G}$ é um vetor da rede recíproca podemos começar a contar as funções de onda a partir de $\vec{k}$, o que leva a

$$\Psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{|\vec{k}+\vec{G}| < |\vec{G}_{cut}|} C_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (3-63)$$

A eq. (3-63) nos diz que ao redor de cada vetor de onda de Bloch, $\vec{k}$, teremos uma esfera cujo raio máximo é dado pelo vetor de corte. Um dos parâmetros que definem uma partícula livre é sua energia cinética, assim, em unidades atômicas

$$T = \frac{1}{2} |\vec{G}_{cut}|^2 \quad (3-64)$$

É importante lembrar que o potencial efetivo depende da densidade de estados que depende da função de onda, portanto, esses dois termos também terão uma energia de corte conveniente para suas respectivas expansões em ondas planas.

3.10 Tratamento da descontinuidade na superfície de Fermi

A energia de Fermi, ou nível de Fermi, corresponde à energia do estado mais energético ocupado em um sistema quântico fermiônico à temperatura de zero Kelvin. Ao considerarmos sistemas tridimensionais, esse nível não é mais representado por uma linha, mas sim por uma superfície. Nos semicondutores e isolantes, essa superfície geralmente se encontra desocupada, com as bandas de energia apresentando uma diminuição gradual em sua ocupação. Por outro lado, nos metais, essa superfície é ocupada, resultando em uma descontinuidade nas bandas de energia. Uma das abordagens para contornar essa descontinuidade é o uso de "smearing", que cria uma janela de energia ao redor da energia de Fermi, suavizando assim a transição nas bandas de energia.

3.11 Pseudopotenciais

A equação (3-49) é solucionada para todos os elétrons do sistema, mas nem todos eles têm uma participação fundamental nas propriedades físicas ou químicas do sistema. Na maioria dos casos, apenas os elétrons mais afastados do núcleo contribuem para essas

propriedades. Assim, a descrição de um átomo geralmente envolve duas camadas: a camada de valência e o caroço. Os elétrons do caroço são descritos por uma função de onda mais suave e, portanto, requerem menos termos quando expandidos em uma determinada base. A partir dessa concepção, diversas pequenas classificações são utilizadas para diferentes aproximações empregadas.

Os pseudopotenciais podem ser classificados como "soft" ou "hard" com base no tamanho do raio de corte que define os elétrons do caroço. Quanto maior o raio de corte, mais fácil se torna a convergência do cálculo, mas isso pode resultar em uma maior perda de realismo. A escolha entre esses dois tipos de potencial depende do tipo de cálculo a ser realizado.

O ponto de partida para construção dos pseudopotenciais é do tipo *norm-conserving*, ou conservação da norma, deve cumprir dois critérios

1. Dentro do raio de corte, a norma de cada pseudo-função de onda deve ser idêntica a sua correspondente na função de onda considerando todos os elétrons (os elétrons do caroço devem estar no lugar certo).
2. A função de onda de todos os elétrons e as pseudo-funções de onda devem ser idênticas fora do raio de corte (os elétrons de valência).

Se considerarmos a possibilidade de haver uma diferença entre a norma das pseudo-funções de onda e a função de onda de todos os elétrons dentro do raio de corte, podemos introduzir potenciais do tipo "ultrasoft". Esses potenciais apresentam um custo computacional reduzido em comparação aos potenciais "norm-conserving".

3.12 Solução das equações de Kohn-Sham

A resolução das equações de Kohn-Sham na Teoria do Funcional da Densidade caracteriza-se por um processo de autoconsistência, no qual o resultado final de cada iteração é utilizado como ponto de partida para a geração da próxima solução. É relevante destacar que esse método será aplicado a cada vetor de onda de Bloch. O procedimento autoconsistente pode ser delineado nos seguintes passos:

1. A partir das funções de onda iniciais, que, na primeira iteração, correspondem à descrição dos potenciais atômicos, procedemos ao cálculo da densidade eletrônica inicial.
2. Com base na densidade eletrônica inicial, calculamos o potencial efetivo.

3. A partir do potencial efetivo, resolvemos as equações de Kohn-Sham, obtendo assim um conjunto de funções de onda.
4. Calculamos a densidade eletrônica final com base nas funções de onda obtidas a partir das equações de Kohn-Sham.
5. Na etapa final, comparamos a densidade eletrônica inicial com a densidade eletrônica final. Com base em um critério estabelecido para a diferença entre as densidades, temos duas possibilidades a seguir:
 - a. Se a convergência for alcançada, o processo de cálculo autoconsistente é encerrado.
 - b. Caso a convergência não seja atingida, um novo conjunto de funções de onda é gerado por meio da mistura das funções de onda inicial e final, conforme um critério pré-definido, e os passos de 1 a 4 são repetidos.

3.13 Otimização Geométrica

A otimização geométrica, como o próprio termo sugere, refere-se ao processo de alcançar uma configuração atômica que minimize as forças entre os átomos e a energia total do sistema. No contexto do Quantum ESPRESSO, existem dois métodos principais de otimização geométrica: o primeiro se dedica à otimização das posições atômicas, identificado como “relax” no software; o segundo, por sua vez, otimiza simultaneamente os parâmetros de rede e as posições atômicas, identificado como “vc-relax”.

No pacote *Quantum Espresso* o método de otimização recomendado para sólidos é o algoritmo Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS). O método considera que a otimização foi atingida quando a diferença entre interações BFGS sucessivas atinge o para força total, energia total e pressão simultaneamente. Nos cálculos foram usados os seguintes critérios para força total 0.001 Ry/a.u, energia total 0.0001 Ry e pressão 0.5 kbar. O critério de pressão só é considerado no caso do cálculo “vc-relax”.

Os cálculos de otimização são realizados partindo dos vetores das ondas planas $\vec{G}$ e vetores de Bloch $\vec{k}$ para a configuração geométrica inicial do sistema. No geral, se a escolha da grade de pontos $\vec{k}$ e energia cinética de corte foram feitas de modo correto não será observados problemas no cálculo de “relax”. Por outro lado, o cálculo “vc-relax” tem uma camada a mais devido a variação dos parâmetros de rede, que afeta diretamente a grade de pontos $\vec{k}$. Para o efeito dessa variação ao final da otimização BFGS realiza-se um cálculo auto consistente usando os vetores $\vec{k}$ para nova célula unitária. Normalmente,

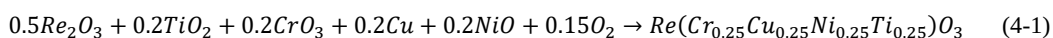
é suficiente verificar se existe uma diferença superior ao critério de convergência estabelecido para a pressão entre o último passo da otimização BFGS e o cálculo auto consistente. Se essa diferença for maior do que o critério, torna-se necessário realizar uma nova otimização, utilizando os parâmetros de rede e as posições atômicas previamente otimizados como ponto de partida.

4 MATÉRIAS E MÉTODOS

Neste capítulo, descreveremos os materiais e parâmetros utilizados nas abordagens experimental e teórica deste trabalho. Na seção experimental, abordaremos a metodologia de síntese, os parâmetros experimentais utilizados nas medidas de difração de raios X e os modelos aplicados no refinamento Rietveld. Já na seção teórica, discutiremos o programa empregado e os parâmetros selecionados para a realização dos cálculos.

4.1 Síntese da amostra

Os precursores usados para sintetizar as amostras foram: Sm_2O_3 (Strategic Elements-99,9%), Eu_2O_3 (Acros Organics-99,99%), Gd_2O_3 (Acros Organics-99,99%), TiO_2 (Aldrich-99,99%), CrO_3 (Aldrich-99,99%), Cu (Alfa Aesar-99,99%) e NiO (Aldrich-99,99%). O balanço estequiométrico para as três amostras é o mesmo, por isso usa-se Re para indicar a terra rara:



A partir da estequiometria mencionada, os pós precursores foram pesados e misturados em um jarro de aço, contendo esferas de aço também. A atmosfera utilizada durante o processo foi o ar ambiente, uma vez que a reação exigia uma quantidade mínima de oxigênio, não fornecida pelos precursores. A razão entre a massa de pós e esferas (do inglês *Ball to Powder Ratio* - BPR) é 9:2. O moinho utilizado foi um modelo vibracional do tipo SPEX 8000. Inicialmente, foi realizada uma homogeneização dos pós sem a adição das esferas, antes de iniciar o processo de moagem.

4.2 Difração de Raios x

As medidas de difração de raio-x para cada tempo de moagem foram feitas num difratômetro PANanalytical modelo Empyrean com radiação CuK α ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$) e filtro de Níquel do Laboratório de Matérias (LabMat) da UFAM.

O método de Rietveld, implementado no pacote GSAS, foi aplicado nos padrões de raio-x, seguindo as diretrizes recomendadas pela IUCr (do inglês *International Union of Crystallography*) (Mccusker, Von Dreele, Cox, Louër, & Scardi, 1999). O background foi ajustado usando a função polinomial Chebyshev. O perfil das curvas foi ajustado usando a função pseudo-Voigt modificada de Thompson-Cox-Hasting. No pacote GSAS os parâmetros de alargamento-deformação obtidos pelo modelo de Stephens podem ser graficamente apresentados, em termos de uma superfície 3D, ou mapa de isosuperfície, que utiliza a dependência direcional da variação da microdeformação com hkl (Leineweber, 2011). O mapa é feito utilizando a equação mostra abaixo:

$$S_S(hkl) = \frac{\pi d_{hkl}^2}{18000} \Gamma_S(hkl). \quad (4-2)$$

Para estrutura ortorrômbica (mmm)

$$\begin{aligned} \Gamma_S(hkl) \\ = \sqrt{S_{400}h^4 + S_{040}k^4 + S_{004}l^4 + 3(S_{202}h^2l^2 + S_{220}h^2k^2 + S_{022}k^2l^2)} \end{aligned} \quad (4-3)$$

O tamanho de cristalito foi calculado usando a formula de Scherrer, que é mostrada abaixo:

$$D(\text{\AA}) = \frac{0.91\lambda}{\beta_L \cos\theta} \quad (4-4)$$

Onde λ é o comprimento de onda usado na difração, θ é o ângulo de Bragg em radianos e β_L é função do FWHM, Γ , e do η , como mostrado abaixo:

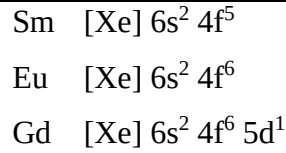
$$\beta_L = \frac{\pi\Gamma}{2} (0.72928\eta + 0.19289\eta^2 + 0.07783\eta^3). \quad (4-5)$$

4.3 Cálculos DFT

Os cálculos teóricos foram realizados utilizando DFT com pseudopotências e base de ondas planas como implementado no código PWscf do pacote *Quantum Espresso*

(Giannozzi, et al., 2009). O programa CIF2CELL foi utilizado para converter os arquivos CIF para o formato lido pelo *Quantum Espresso* (Björkman, 2011). Os sistemas foram simulados na célula unitária convencional com 20 átomos (4 metais, 4 terras raras e 12 oxigênios).

Os átomos de terras raras podem apresentar uma complexidade significativa devido à presença do orbital 4f na região de valência. As terras raras em questão possuem a configuração eletrônica conforme ilustrado no diagrama de Pauling:



Para investigar especificamente os efeitos do orbital 4f, selecionamos dois potenciais distintos para as terras raras: um que inclui o orbital 4f na valência e outro que o exclui. Os pseudopotenciais escolhidos foram do tipo *ultrasoft* com funcional Perdew-Burke-Ernezerhof (PBE) (Perdew, Burke, & Ernzerhof, 1996) com base na aproximação do gradiente generalizado (GGA – *Gradient Generalized Approximation*). O método de projeção aumentada de ondas (PAW-*Project Augmented Waves*) foi aplicado para restaurar as pseudo-funções de onda para todos os elétrons. A configuração eletrônica dos pseudopotenciais utilizados neste trabalho é apresentada a seguir:

Átomo	Configuração de valência
Sm	$[\text{Kr} + 4d^{10} + 4f^5] 5s^2 5p^6 6s^{1.5} 5d^1 6p^{0.5}$
Sm*	$[\text{Kr} + 4d^{10}] 5s^2 5p^6 6s^2 4f^5 5d^1$
Eu	$[\text{Kr} + 4d^{10} + 4f^6] 5s^2 5p^6 6s^{1.5} 5d^1 6p^{0.5}$
Eu*	$[\text{Kr} + 4d^{10}] 5s^2 5p^6 6s^2 4f^6 5d^1$
Gd	$[\text{Kr} + 4d^{10} + 4f^7] 5s^2 5p^6 6s^{1.5} 5d^1 6p^{0.5}$
Gd*	$[\text{Kr} + 4d^{10}] 5s^2 5p^6 6s^2 4f^6 5d^1$
Ti	$[\text{Ne}] 3s^2 4s^2 3p^6 3d^2$
Cr	$[\text{Ne}] 3s^2 4s^2 3p^6 3d^2$
Ni	$[\text{Ne}] 3s^2 4s^2 3p^6 3d^8$
Cu	$[\text{Ne} + 3s^2 3p^6] 4s^{1.5} 3d^{9.5}$
O	$[\text{He}] 2s^2 2p^4$

[*] indica os elétrons do caroço.

A função de smearing utilizada foi a Gaussiana, com uma faixa de atuação de 0,01 Ry. Em virtude das propriedades dos elementos empregados neste trabalho, consideramos a polarização de spin ao longo do eixo z. O chute inicial para a magnetização do Sm, Eu, Gd, Cr e Ni foi de $1\mu_B$. A grade na zona de Brillouin escolhida foi $4 \times 4 \times 4$ centrada no ponto Γ (0 0 0) criada utilizamos o método de Monkhorst-Pack. A energia cinética de corte selecionada para a expansão em ondas planas foi de 110 Ry, enquanto a energia de corte para a expansão da densidade de carga e do potencial em ondas planas foi fixada em 1100 Ry.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresentará os resultados teóricos e experimentais obtidos para os sistemas $\text{Sm}(\text{Ti}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Cu}_{0,25})\text{O}_3$, $\text{Eu}(\text{Ti}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Cu}_{0,25})\text{O}_3$ e $\text{Gd}(\text{Ti}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Cu}_{0,25})\text{O}_3$. A seção experimental está dividida em duas partes principais: a evolução dos sistemas em função do tempo de moagem, a identificação e o refinamento da fase perovskita ortorrômbica, e os efeitos do tratamento térmico a 500 °C. A parte teórica também é segmentada em duas seções: cálculos dos sistemas monoatômicos e misturados, tanto sem o orbital 4f quanto com o 4f, além do efeito da pressão sobre os sistemas misturados.

5.1 Resultados experimentais

Nesta seção, serão discutidos os resultados experimentais obtidos a partir dos padrões de difração de raios X e do seu refinamento pelo método de Rietveld para os sistemas $\text{Sm}(\text{Ti}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Cu}_{0,25})\text{O}_3$, $\text{Eu}(\text{Ti}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Cu}_{0,25})\text{O}_3$ e $\text{Gd}(\text{Ti}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Cu}_{0,25})\text{O}_3$ nos diferentes tempos de moagem e após o tratamento térmico em 500 °C.

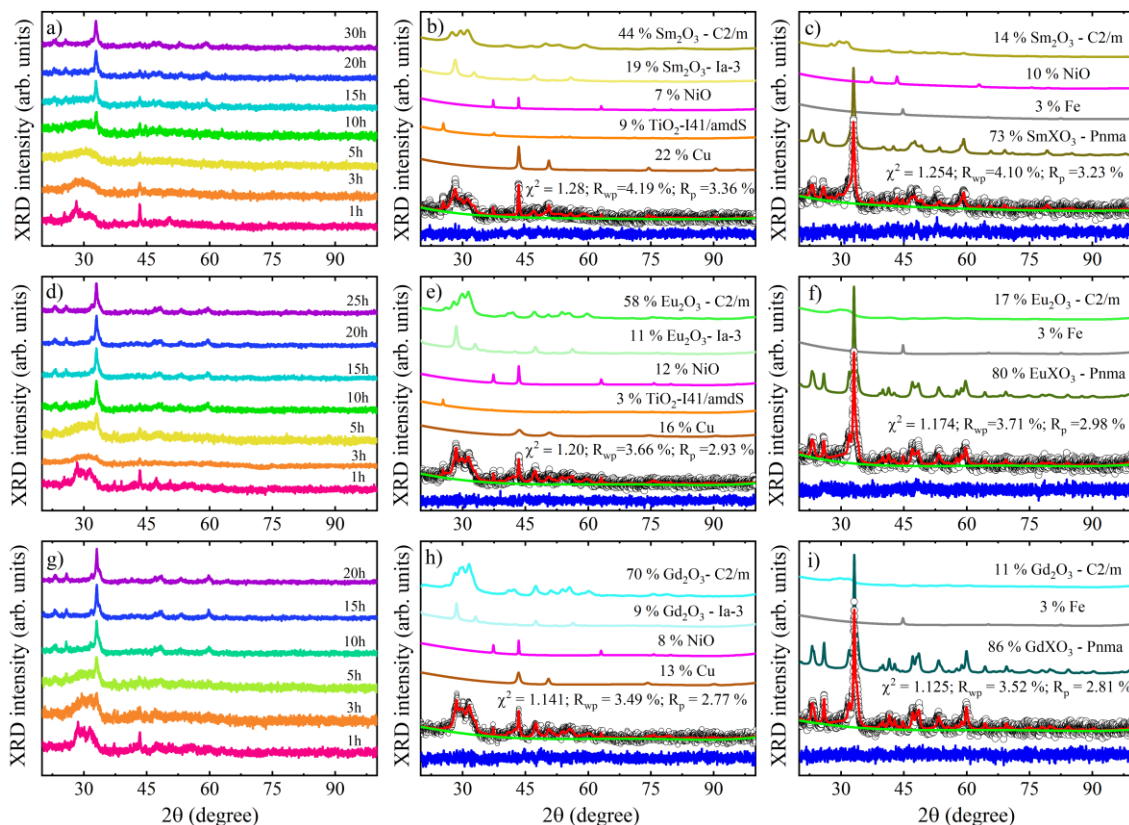


Figura 5-1: As linhas estão divididas por terra rara, de cima para baixo, em Sm, Eu e Gd. Na primeira coluna mostramos a evolução com o tempo de moagem. Na segunda e terceira coluna temos o melhor refinamento e as respectivas deconvoluções de fase para a primeira e última hora de moagem, respectivamente. Nos refinamentos temos a refinamento total (linha vermelha), o background (linha verde), o residual (linha azul) e dados experimentais (círculos brancos)

Na primeira coluna da Figura 5-1, apresentamos a evolução ao longo do tempo de moagem. Para facilitar a identificação dos sistemas, referir-nos-emos a eles pela respectiva terra rara: os sistemas $\text{Sm}(\text{Ti}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Cu}_{0,25})\text{O}_3$, $\text{Eu}(\text{Ti}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Cu}_{0,25})\text{O}_3$ e $\text{Gd}(\text{Ti}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Cu}_{0,25})\text{O}_3$ serão denominados como SmXO_3 , EuXO_3 e GdXO_3 , respectivamente.

Na primeira hora de moagem, observamos um aglomerado de picos entre $22,5^\circ$ e $32,5^\circ$ presente em todos os sistemas. Esse aglomerado foi identificado como correspondente aos oxalatos de terras raras (Sm_2O_3 , Eu_2O_3 e Gd_2O_3), classificados como tipo C com estrutura cúbica e grupo espacial Ia-3, e tipo B com grupo espacial C2/m e estrutura monoclinica. O pico em aproximadamente 29° no aglomerado está majoritariamente associado à fase tipo C, enquanto o pico em cerca de 31° corresponde predominantemente à fase tipo B.

Após 3 horas de moagem, a fase tipo C torna-se significativamente menos visível em todos os sistemas, e após 5 horas, o pico principal dessa fase desaparece completamente. Não foi observado o surgimento de novas fases ao longo do tempo de moagem. Assim, a questão que se coloca é: o que ocorreu com a fase tipo C?

A técnica de moagem mecânica não envolve temperaturas elevadas e não foi observada corrosão no jarro. O desaparecimento da fase tipo C deve ser atribuído a um caráter puramente mecânico. Essa técnica é reconhecida por gerar pressões de até 6 GPa (Suryanarayana, 2001) no momento da colisão. A pressão é capaz de induzir transições irreversíveis (na fase tipo C) e reversíveis (na fase tipo B) nos óxidos de terras raras da forma Re_2O_3 (Re = Sm, Eu e Gd). Ambas as transições na compressão levam as estruturas para uma fase de alta pressão tipo A, hexagonal com grupo espacial $P-3ml$. As pressões de transição de C para A são 4.7 GPa para o Sm_2O_3 (Guo, Zhao, Jiang, Mao, & Wang, 2008), 5.0 GPa para o Eu_2O_3 (Sheng, et al., 2009) e 7.0 GPa para o Gd_2O_3 (Zhang, Lang, Wang, Becker, & Ewing, 2008). Na descompressão dessa transição a fase tipo A passa para fase tipo B, e por isso a transição é irreversível (Guo, Zhao, Jiang, Mao, & Wang, 2008; Sheng, et al., 2009; Zhang, Lang, Wang, Becker, & Ewing, 2008). As pressões de transição para transição reversível B para A são 4.2 GPa para o Sm_2O_3 (Jiang, Liu, Lin, Li, & Li, 2013), 4.7 GPa para o Eu_2O_3 (Irshad & Chandra Shekar, 2017) e 6.8 GPa para Gd_2O_3 (Zhang, Lang, Wang, Becker, & Ewing, 2008). Com base no que foi apresentado, podemos supor que as fases tipo C e B passam por ciclos de compressão e descompressão, resultando na conversão apenas da fase tipo C para a fase tipo B. Com o aumento do tempo de moagem, observamos o surgimento de uma nova fase: após 10 horas para o sistema Sm e após 5 horas para os sistemas Eu e Gd. O surgimento dessa nova fase coincide com a conversão da maior parte da fase tipo C em tipo B. Assim, conclui-se que apenas a fase tipo B é relevante para a formação da nova fase.

A nova fase continua a se desenvolver com o aumento do tempo de moagem, tornando-se majoritária após 15 horas para o sistema Sm e 10 horas para os sistemas Eu e Gd. Durante esses períodos de moagem, observamos picos bem definidos que nos permitem realizar uma identificação precisa da estrutura da nova fase. O fator de tolerância de Goldschmidt (Jiang, et al., 2018) indica que todos os nossos sistemas formariam uma perovskita com estrutura romboédrica-ortorrômbica. Além disso, a literatura reporta a existência de perovskitas ortorrômbicas SmTiO_3 , SmCrO_3 , SmNiO_3 , SmCuO_3 , EuCrO_3 , EuNiO_3 , EuCuO_3 , GdTiO_3 , GdCrO_3 , GdNiO_3 e GdCuO_3 . Através de uma comparação visual, foi possível identificar a nova fase como uma perovskita ortorrômbica típica, com

grupo espacial $Pnma$. Considerando que os três sistemas possuem as mesmas condições iniciais, as diferenças nos tempos de síntese estão fortemente relacionadas ao átomo de terra rara, desconsiderando os efeitos da umidade.

Uma pergunta que surge é o que poderia explicar a diferença de quase 10 horas entre os sistemas com Sm e Gd. As perovskitas ABO_3 são conhecidas por apresentarem uma interação iônica entre os octaedros BO_6 e o cátion A. Embora Sm, Eu e Gd sejam vizinhos na tabela periódica, suas camadas de valência são bastante diferentes. O Sm possui elétrons de valência na camada 4f, com seis elétrons, o que o leva a preferir ganhar um elétron e manter a camada 4f semipreenchida. No caso do Eu, a camada 4f está semipreenchida.

Para ambos os átomos, uma ligação intermediária entre iônica e covalente seria vantajosa. Por outro lado, no Gd, a camada mais externa é a 5d, com um único elétron que pode ser facilmente doado, resultando na formação do cátion Gd^{3+} , que possui a camada 4f semipreenchida. Portanto, sob a perspectiva das ligações atômicas, o Gd se apresenta como o melhor candidato para formar o tipo de ligação observado na estrutura perovskita. Essa característica pode, em parte, explicar a facilidade com que o $GdXO_3$ foi obtido em comparação com o $SmXO_3$.

Na segunda coluna da Figura 5-1, apresentamos o melhor refinamento estrutural realizado pelo método de Rietveld, juntamente com as curvas de deconvolução das fases correspondentes às primeiras horas de moagem das amostras. Para o refinamento, foram utilizados os seguintes cartões cif: Sm_2O_3-C2/m (ICSD#105430), Sm_2O_3-Ia-3 (ICSD#40475), Eu_2O_3-C2/m (ICSD#659184), Eu_2O_3-Ia-3 (ICSD#431512), Gd_2O_3-C2/m (ICSD#636107), Gd_2O_3-Ia-3 (ICSD#181377), $NiO-Fm-3m$ (ICSD#9866), $TiO_2-I41/amdS$ (ICSD#9852) e $Cu-Fm-3m$ (ICSD#53758). A partir do refinamento podemos afirmar que não temos picos bem definidos do CrO_3-Cmc2 (ICSD#16031) que foi identificada como fase precursora. A partir do refinamento, podemos afirmar que não observamos picos bem definidos do CrO_3-Cmc2 (ICSD#16031), que foi identificada como uma fase precursora. Ao compararmos a porcentagem da fase monoclinica entre os sistemas, verificamos que o sistema com Gd apresenta a maior proporção (70%), enquanto o sistema com Sm exibe a menor (44%). O sistema com Eu apresenta uma porcentagem intermediária de 58%.

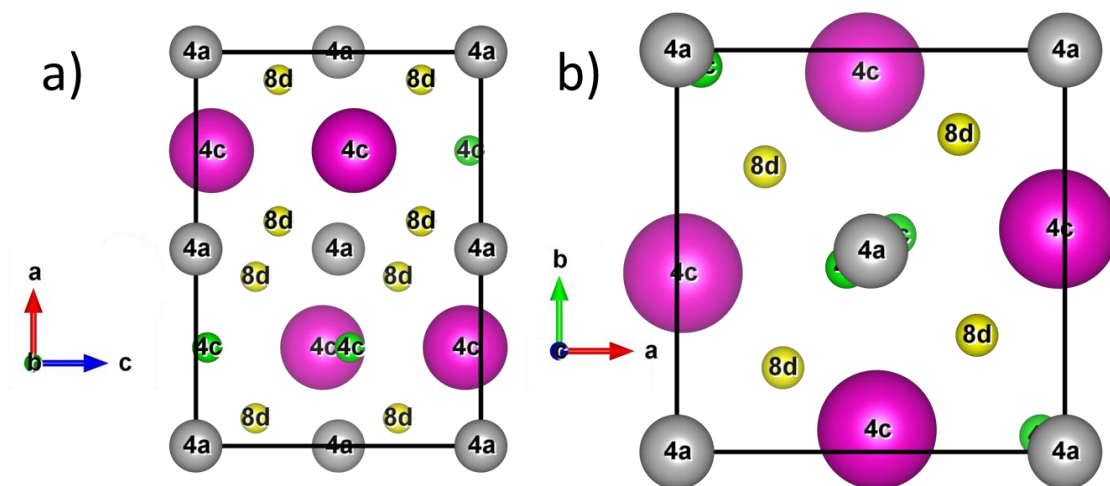


Figura 5-2: Mostra os sítios de Wyckoff ocupados na estrutura EuCrO_3 tipo perovskita. As posições são ocupadas pelos átomos Eu-4c, Cr-4a, O_1 -8d e O_2 -4c.

Na terceira coluna da Figura 5-1, apresentamos o melhor refinamento estrutural realizado pelo método de Rietveld, acompanhado das curvas de deconvolução das fases correspondentes às primeiras horas de moagem das amostras. Como esses sistemas não foram reportados na literatura, não dispomos de arquivos CIF para realizar o refinamento de Rietveld. Portanto, foi necessário construir um arquivo CIF utilizando uma estrutura protótipo. Optamos por usar como protótipos as fases SmCrO_3 (ICSD#237360), EuCrO_3 (ICSD#259746) e GdCrO_3 (ICSD#251088), uma vez que possuem uma literatura experimental abrangente.

Para considerar possíveis efeitos da dopagem, alteramos a ocupação do sítio de Wyckoff 4a (0 0 0), ocupado pelo Cr, conforme ilustrado na Figura 5-2. A partir das medidas de fluorescência de raios X (FRX), obtivemos a porcentagem relativa entre os metais ($\text{Ti}_a\text{Cr}_b\text{Ni}_c\text{Cu}_d$, onde $a + b + c + d = 1$), o que nos permitiu formular as composições químicas dos sistemas: $\text{Sm}(\text{Ti}_{0,17}\text{Cr}_{0,23}\text{Ni}_{0,30}\text{Cu}_{0,30})\text{O}_3$, $\text{Eu}(\text{Ti}_{0,18}\text{Cr}_{0,22}\text{Ni}_{0,30}\text{Cu}_{0,30})\text{O}_3$ e $\text{Gd}(\text{Ti}_{0,18}\text{Cr}_{0,22}\text{Ni}_{0,26}\text{Cu}_{0,33})\text{O}_3$. A fração de ocupação, em nosso caso, corresponde à porcentagem relativa dos metais.

Com essas informações, construímos os arquivos CIF necessários para aplicar o método de Rietveld ao padrão de difração da última hora de moagem. Os fatores de qualidade do refinamento obtidos utilizando esses arquivos foram bastante satisfatórios. Os parâmetros de rede resultantes do refinamento estão apresentados na Tabela 5-1, onde também incluímos os parâmetros de rede para os sistemas ReTiO_3 , ReCrO_3 , ReNiO_3 e ReCuO_3 (Re = Sm, Eu e Gd) reportados na literatura. Observamos que os parâmetros de

rede dos sistemas compostos apenas por um metal e das misturas não apresentam diferenças superiores a 5%. Como esperado, os parâmetros de rede diminuem à medida que avançamos de Ti para Cu, refletindo a redução do raio atômico. Além disso, notamos que os parâmetros de rede das misturas estão mais próximos dos sistemas ReCrO_3 , o que é razoável, considerando que o Cr é um átomo intermediário entre Ti e Cu.

A porcentagem de fase obtida pelo refinamento indicou que, em todos os sistemas, a fase tipo B e o ferro metálico estão presentes. O sistema com Sm ainda apresenta uma fase de NiO, que é uma fase precursora. O ferro metálico é um contaminante resultante do desgaste do jarro e das esferas. A eficiência na formação das perovskitas depende da transição da fase tipo C para a fase tipo B, uma vez que, na última hora de moagem, não observamos mais a fase tipo C.

Tabela 5-1: Parâmetros de rede obtidos para última hora de moagem do ReXO_3 (Re = Sm, Eu e Gd) e parâmetros de rede reportados pela literatura para ReTiO_3 , ReCrO_3 , ReNiO_3 e ReCuO_3 .

	X	Ti	Cr	Ni	Cu
Sm					
a(Å)	5.398(1)	5.454 ^e	5.3668(2) ^d	5.3301(1) ^f	5.277 ^c
b(Å)	5.569(2)	5.660 ^e	5.4983(2) ^d	5.4296(1) ^f	5.749 ^c
c(Å)	7.641(1)	7.779 ^e	7.6442(3) ^d	7.5680(2) ^f	7.408 ^c
Eu					
a(Å)	5.347(8)	5.443 ^c	5.3395(3) ^a	5.2940(3) ^b	5.269 ^c
b(Å)	5.591(9)	5.458 ^c	5.5147(3) ^a	5.4650(3) ^b	5.329 ^c
c(Å)	7.631(1)	7.697 ^c	7.6247(3) ^a	7.5359(3) ^b	7.509 ^c
Gd					
a(Å)	5.321(1)	5.393 ^e	5.3142(1) ^g	5.25967 ^b	5.251 ^c
b(Å)	5.621(2)	5.691 ^e	5.5239(1) ^g	5.49015 ^b	5.860 ^c
c(Å)	7.585(2)	7.664 ^e	7.6063(1) ^g	7.51121 ^b	7.265 ^c

a (Bai, et al., 2019; Taheri, et al., 2016; Singh, Pandit, & Kumar, 2018)

b (Alonso J. , Martínez-Lope, Casais, Aranda, & Fernández-Díaz, 1999; Serrano-Sánchez, Martínez, Fauth, & Alonso, 2021)

c (Kirklin, et al., 2015; Saal, Kirklin, Aykol, Meredig, & Wolverton, 2013)

- d (El Amrani, Zaghioui, Ta Phuoc, Gervais, & Massa, 2014)
- e (Bjaalie, et al., 2016)
- f (Rodríguez-Carvajal, et al., 1998)
- g (Yoshii, 2001; Singh, Pandit, & Kumar, 2018)

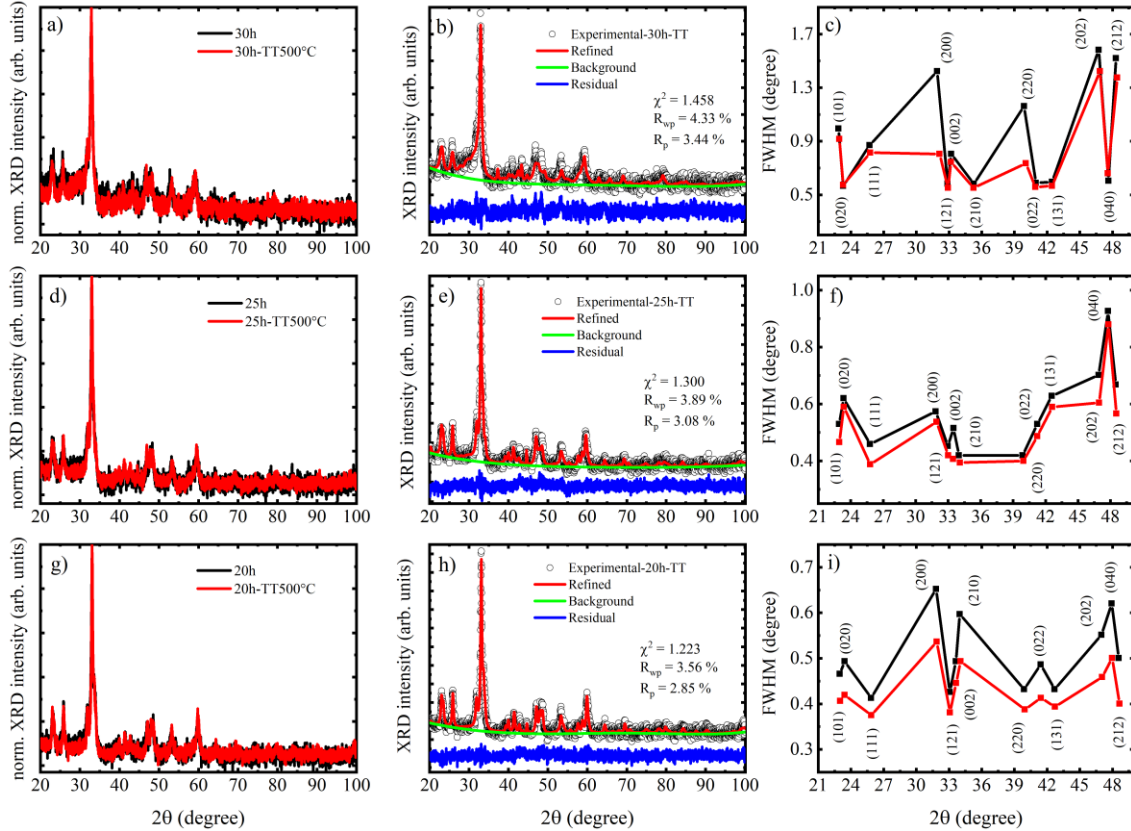


Figura 5-3: Na primeira coluna mostramos os DRX das amostras 30h-SmXO₃, 25h-EuXO₃ e 20h-GdXO₃ antes (preto) e depois (vermelho) do tratamento térmico. Na segunda coluna mostramos os refinamentos obtidos para os padrões de difração das amostras tratada termicamente. Na terceira coluna mostramos o FWHM dos principais planos antes e depois do tratamento térmicos

Na primeira coluna da Figura 5-3, apresentamos os efeitos de um tratamento térmico a 500 °C nas amostras após a conclusão da moagem mecânica. Essa temperatura foi escolhida com o objetivo de reduzir deformações e aumentar o tamanho médio dos cristallitos.

Na segunda coluna da Figura 5-3, mostramos os refinamentos realizados pelo método de Rietveld para os padrões de difração após o tratamento térmico. Não observamos uma melhora considerável nos parâmetros de confiabilidade dos refinamentos. Não foi necessário incluir novas fases para o refinamento, além daquelas

utilizadas na última hora de moagem para todos os sistemas, indicando a ausência de novas fases resultantes do tratamento térmico.

Na terceira coluna da Figura 5-3, apresentamos o FWHM em função de 2θ para os planos mais intensos dos sistemas ReXO_3 até 50° . Selecionamos apenas os planos que apresentaram o melhor ajuste em todos os sistemas. O SmXO_3 mostra uma redução considerável no FWHM apenas nos planos (200) e (022), enquanto os sistemas EuXO_3 e GdXO_3 apresentam uma redução no FWHM para todos os planos. Além disso, é possível observar que os valores máximos de FWHM diminuem do SmXO_3 para o GdXO_3 .

Utilizando a equação de Scherrer para os planos mostrados, obtivemos os tamanhos médios dos cristalitos, que estão apresentados na Tabela 5-2. O tamanho médio dos cristalitos aumenta do Sm para o Gd, o que está em conformidade com a observação do FWHM. Além disso, constatamos que o tratamento térmico não provoca um aumento significativo no tamanho médio dos cristalitos. Ao compararmos os sistemas, observamos que a terra rara influencia de maneira significativa o FWHM.

Tabela 5-2: Tamanho médio de cristalito antes e depois do tratamento térmico.

	SmXO_3 (Å)	EuXO_3 (Å)	GdXO_3 (Å)
Antes do TT	9(3)	13(3)	14(2)
Depois do TT	10(3)	14(3)	16(2)

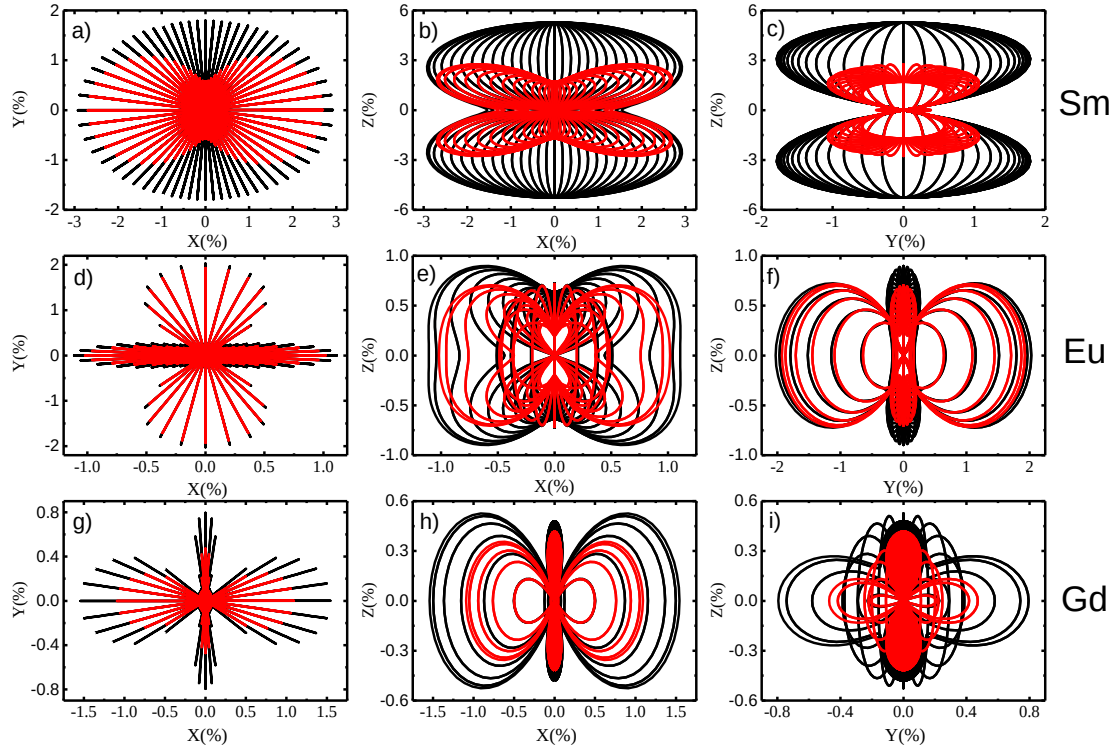


Figura 5-4: mapa de microdeformação para o SmXO_3 , EuXO_3 e GdXO_3 antes (preto) e depois (vermelho) do tratamento térmico.

Na Figura 5-4, apresentamos os mapas de microdeformação obtidos pelo modelo de Stephens. A primeira observação a ser feita é que os mapas apresentam diferenças significativas, mesmo com a mesma estrutura cristalina, o que indica que as direções de deformação que mais se alteram variam de um sistema para outro. Isso reforça a ideia de que a influência da terra rara no sistema é considerável.

O sistema com Sm apresenta uma redução de aproximadamente 3% na direção z e 2% na direção y após o tratamento térmico. Em contrapartida, o tratamento térmico teve um impacto quase nulo nos sistemas com Eu e Gd, que exibem deformações muito menores em comparação ao Sm. Além disso, podemos observar que o sistema Eu apresenta um mapa de deformação que possui uma aparência intermediária entre os mapas do Sm e do Gd.

5.2 Resultados Teóricos

Nesta seção, apresentaremos os resultados teóricos obtidos por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizando os parâmetros de rede experimentais obtidos na seção anterior. Para fins de comparação, também calcularemos os casos que envolvem apenas um metal para cada uma das terras raras.

5.2.1 Cálculos sem 4f

O estudo teórico utilizando DFT das ligas de alta entropia SmXO_3 , EuXO_3 e GdXO_3 é bastante complexo. Sistemas com ocupação fracionária são simulados por meio de supercélulas, que consistem na replicação das células unitárias. Esse tratamento pode ser computacionalmente oneroso, portanto, para contornar esse problema, optamos por analisar a rede cristalina.

O sítio de Wyckoff 4a (0 0 0) possui multiplicidade 4, o que significa que, dentro de uma célula ortorrômbica periódica, existem quatro posições equivalentes: (0, 0, 0), (0, 0, 0.5), (0.5, 0.5, 0) e (0.5, 0.5, 0.5). Assim, se o átomo nessa posição tem uma fração de ocupação de 0.25, basta que esse átomo ocupe apenas uma das quatro posições disponíveis. Com base nisso, existem 4! (24) configurações possíveis para combinar quatro metais com fração de ocupação de 0.25 em uma única célula unitária. Embora essa abordagem pareça igualmente trabalhosa, podemos adotar critérios para reduzir o número de configurações a serem estudadas. Um desses critérios é considerar a possibilidade de que exista uma configuração energeticamente mais favorável; na ausência dessa informação, podemos selecionar qualquer configuração com base em outros critérios. Para isso, realizamos um cálculo de otimização das posições dos átomos de terra rara e do oxigênio, dado que os metais estão em posições de alta simetria. Esses cálculos foram realizados sem considerar o orbital 4f da terra rara, devido ao custo computacional elevado associado a essa inclusão.

Na Tabela 5-3, apresentamos a energia total das 24 combinações para cada uma das terras raras. Ao comparar as energias entre os diferentes elementos, observamos uma significativa diferença de aproximadamente 1500 Ry na energia total entre o Sm e os sistemas com Eu/Gd. Em contraste, a diferença de energia entre as combinações de Eu e Gd é inferior a 200 Ry. Essa discrepância pode ser atribuída ao preenchimento parcial da camada 4f no Gd (com 7 elétrons), que afeta as camadas internas, enquanto o elétron mais externo no Gd está localizado na camada 5d. A diferença nos valores de energia total entre as combinações é notável na segunda casa após a vírgula, indicando que não há uma configuração preferencial, permitindo que qualquer uma delas possa ser escolhida. Devido à presença de Sm, Eu, Gd, Cr e Ni, é fundamental verificar se há momento magnético no sistema. Durante a otimização geométrica, todas as combinações

apresentaram momento magnético, o que sugere a presença de interações magnéticas relevantes nos sistemas estudados.

Tabela 5-3: Energia total das 24 combinações em função da terra rara.

	SmXO ₃ (Ry)	EuXO ₃ (Ry)	GdXO ₃ (Ry)
1	-2081.36	-3745.38	-3804.49
2	-2081.37	-3745.39	-3804.50
3	-2081.37	-3745.39	-3804.50
4	-2081.37	-3745.39	-3804.49
5	-2081.37	-3745.39	-3804.50
6	-2081.36	-3745.37	-3804.48
7	-2081.37	-3745.39	-3804.49
8	-2081.36	-3745.37	-3804.48
9	-2081.37	-3745.39	-3804.50
10	-2081.36	-3745.38	-3804.48
11	-2081.37	-3745.38	-3804.50
12	-2081.37	-3745.39	-3804.48
13	-2081.37	-3745.39	-3804.49
14	-2081.37	-3745.39	-3804.50
15	-2081.36	-3745.37	-3804.49
16	-2081.37	-3745.39	-3804.50
17	-2081.36	-3745.38	-3804.49
18	-2081.37	-3745.39	-3804.50
19	-2081.36	-3745.37	-3804.48
20	-2081.37	-3745.39	-3804.49
21	-2081.37	-3745.38	-3804.49
22	-2081.37	-3745.38	-3804.50
23	-2081.37	-3745.38	-3804.50
24	-2081.35	-3745.37	-3804.48

Na Tabela 5-4, apresentamos o momento magnético total e por átomo de todas as combinações possíveis. Existem basicamente dois tipos de arranjos magnéticos: o ferromagnético (no qual todos os momentos magnéticos estão alinhados na mesma direção) e o antiferromagnético (caracterizado pela alternância na direção dos momentos

magnéticos). O arranjo antiferromagnético permite uma série de combinações de alinhamento. Considerando apenas o Cr e o Ni como elementos magnéticos, teríamos quatro possibilidades a serem testadas para todas as configurações: $(\text{Cr}^+, \text{Ni}^+)$, $(\text{Cr}^+, \text{Ni}^-)$, $(\text{Cr}^-, \text{Ni}^+)$ e $(\text{Cr}^-, \text{Ni}^-)$, totalizando 384 relaxamentos a serem verificados. Esse número elevado implicaria um custo computacional significativo. Portanto, optamos por estudar exclusivamente o arranjo ferromagnético $(\text{Cr}^+, \text{Ni}^+)$.

As configurações mostraram uma tendência para um mesmo momento magnético total. Em termos percentuais, 96% das combinações com Sm apresentaram uma magnetização total de $3.0 \mu_B$ por célula unitária. Por outro lado, para os sistemas com Eu e Gd, as porcentagens foram de 88% e 58%, respectivamente, também com o mesmo momento magnético total. Os átomos de Sm, Eu, Gd, Ti e O apresentaram um momento magnético próximo de zero. A baixa contribuição das terras raras para o momento magnético total está relacionada à ausência da camada 4f na valência.

A magnetização por sítio do Cr, Ni e Cu nas configurações em que a magnetização total é de $3.0 \mu_B$ revela duas tendências. Na primeira, o momento magnético do Cr é de aproximadamente $2.0 \mu_B$, enquanto o do Ni é cerca de $0.9 \mu_B$. Na segunda tendência, o momento magnético do Cr é de aproximadamente $1.7 \mu_B$ e o do Ni é de $1.4 \mu_B$. Em ambos os casos, o momento magnético por sítio do Cu é cerca de $0.6 \mu_B$. A partir dessas observações, selecionamos duas configurações por terra rara para investigar essas distintas configurações magnéticas.

Tabela 5-4: Magnetização total e por átomo para todas as possibilidades.

μ (μ_B)														
Sm					Eu				Gd					
	Cr	Ni	Cu	Tot. Mag.		Cr	Ni	Cu	Tot. Mag.		Cr	Ni	Cu	Tot. Mag.
1	1.41	1.75	-0.60	3.00		1.41	1.73	-0.60	3.00		-1.49	1.60	-0.60	-1.00
2	0.95	2.05	-0.55	3.00		0.95	2.05	-0.55	3.00		0.95	2.05	-0.55	3.00
3	1.48	1.59	-0.56	3.00		-1.52	1.54	-0.58	-1.00		1.48	1.58	-0.55	3.00
4	0.78	2.17	-0.48	3.00		0.81	2.22	-0.54	3.00		0.77	2.17	-0.48	3.00
5	1.34	1.73	-0.57	3.00		1.34	1.73	-0.56	3.00		1.35	1.71	-0.56	3.00
6	1.19	1.96	-0.59	3.00		1.22	1.94	-0.59	3.00		0.96	2.03	0.35	4.34
7	0.95	2.18	-0.54	3.00		0.97	2.16	-0.54	3.00		0.96	2.18	-0.55	3.00
8	1.42	1.77	-0.60	3.00		1.41	1.77	-0.60	3.00		1.40	1.77	-0.60	3.00
9	1.35	1.78	-0.56	3.00		1.36	1.78	-0.56	3.00		1.35	1.71	-0.56	3.00
10	1.20	1.97	-0.59	3.00		1.21	1.96	-0.59	3.00		-0.68	1.97	-0.40	1.00
11	1.46	1.61	-0.56	3.00		1.45	1.61	-0.56	3.00		-1.49	1.56	-0.57	-1.00
12	0.78	2.18	-0.47	3.00		0.79	2.17	-0.48	3.00		0.03	2.19	0.00	2.88
13	0.78	2.17	-0.48	3.00		0.78	2.17	-0.47	3.00		0.77	2.17	-0.48	3.00
14	1.47	1.61	-0.56	3.00		1.46	1.61	-0.56	3.00		-1.50	1.56	-0.57	3.00
15	1.19	1.95	-0.59	3.00		1.21	1.93	-0.59	3.00		1.21	1.92	-0.59	3.00
16	1.32	1.74	-0.57	3.00		1.33	1.74	-0.56	3.00		1.33	1.73	-0.56	3.00
17	1.42	1.74	-0.60	3.00		1.44	1.60	0.36	4.42		1.40	1.74	-0.60	3.00
18	0.94	2.09	-0.55	3.00		0.95	2.08	-0.55	3.00		0.95	2.09	-0.55	3.00
19	1.20	1.93	-0.59	3.00		1.21	1.92	-0.59	3.00		0.96	2.00	0.35	4.34
20	1.35	1.74	-0.56	3.00		1.35	1.74	-0.56	3.00		-1.35	1.67	0.37	0.97
21	0.78	2.17	-0.48	3.00		0.78	2.17	-0.48	3.00		0.77	2.17	-0.48	3.00
22	1.48	1.62	-0.57	3.00		1.48	1.61	-0.56	3.00		-1.51	1.56	-0.57	-1.00
23	0.95	2.09	-0.55	3.00		-0.86	2.03	0.32	2.02		0.95	2.08	-0.55	3.00
24	1.43	1.65	-0.04	3.80		1.43	1.70	-0.60	3.00		-1.53	1.55	-0.57	-1.00

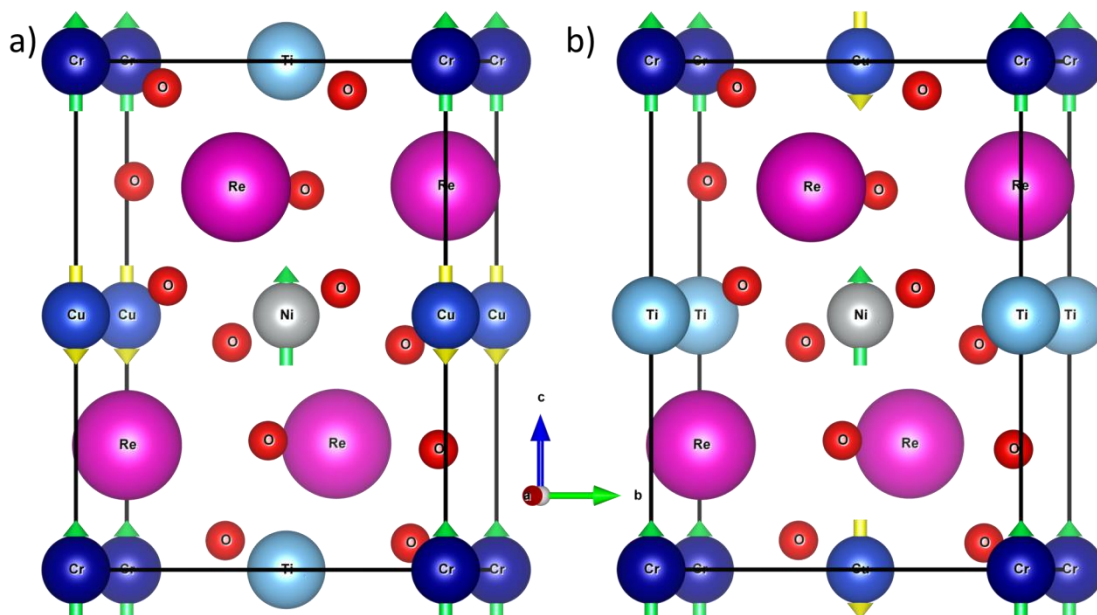


Figura 5-5: Configurações dos metais por terra rara (Re) para momento magnético por sítio para o Cr de a) $2.0\mu_B$ e b) $1.7\mu_B$. As setas indicam o sentido e magnitude do momento magnético por átomo.

Na Figura 5-5, apresentamos as configurações dos metais e os momentos magnéticos por átomo para os sistemas SmXO_3 , EuXO_3 e GdXO_3 . Para conveniência, escolhemos configurações em que o Cr e o Ni ocupam a mesma posição, uma vez que são os átomos que mais contribuem para o momento magnético. Devido à escassez de literatura disponível, decidimos realizar cálculos para as estruturas puras (um único metal por célula) utilizando nossos parâmetros de rede experimentais. Assim, além de SmXO_3 , EuXO_3 e GdXO_3 , também estudaremos os sistemas ReTiO_3 , ReCrO_3 , ReNiO_3 e ReCuO_3 , onde $\text{Re} = \text{Sm}$, Eu e Gd . Para fins comparativos, calcularemos a estrutura de bandas e a densidade de estados, tanto com quanto sem a inclusão do orbital 4f das terras raras.

Na Tabela 5-5, apresentamos informações sobre os sistemas ReBO_3 ($\text{B} = \text{Ti}$, Cr , Ni ou Cu) e ReXO_3 nas duas configurações magnéticas. Um dos aspectos notáveis é que a energia total dos sistemas ReXO_3 se aproxima mais dos sistemas ReCrO_3 . Em contraste, os sistemas ReTiO_3 mostram a maior diferença em relação aos sistemas misturados. Ademais, os sistemas ReNiO_3 apresentam a energia total mais baixa entre todos os sistemas estudados.

O momento magnético total dos sistemas compostos apenas por um metal é idêntico para as três terras raras. Dentro da célula unitária, há quatro moléculas de ABO_3 , de modo que o momento magnético efetivo é obtido dividindo o momento magnético

total por 4. A literatura reporta os seguintes momentos magnéticos efetivos para sistemas contendo apenas um metal e Sm (sem considerar o 4f): $1.0 \mu_B$ para SmTiO_3 , $3.0 \mu_B$ para SmCrO_3 , $1.0 \mu_B$ para SmNiO_3 e $0.0 \mu_B$ para SmCuO_3 (Jain, et al., 2013). Esses valores estão em bom acordo com os momentos magnéticos calculados neste trabalho. O Ti apresenta um momento magnético significativo apenas nos sistemas ReTiO_3 , enquanto o Cu não exibe magnetização nos sistemas ReCuO_3 .

A média das energias de Fermi dos sistemas ReBO_3 são 12.89 eV (Sm), 12.58 eV (Eu) e 12.42 eV (Gd), valores que estão próximos dos obtidos para as misturas. Essa coincidência pode ser atribuída ao fato de que, nas misturas, os átomos metálicos estão presentes em uma razão de 1:1:1:1.

Tabela 5-5: Mostramos a energia total, energia de Fermi e magnetização total dos sistemas ReBO_3 (B = Ti, Cr, Ni e Cu) e dos ReXO_3 (Re = Sm, Eu e Gd) nas duas configurações magnéticas.

Sistemas	Energia Total Ry	Energia de Fermi eV	Mag. Total $\mu_B/\text{unit cell}$	Mag. Total efetivo μ_B
SmXO_3 -1	-2081.37	12.46	3.00	0.75
SmXO_3 -2	-2081.37	12.25	3.00	0.75
SmTiO_3	-1742.77	15.11	3.97	0.99
SmCrO_3	-2000.30	13.97	12.00	3.00
SmNiO_3	-2723.15	11.82	3.93	0.98
SmCuO_3	-1858.63	10.68	0.00	0.00
EuXO_3 -1	-3745.37	12.31	3.00	0.75
EuXO_3 -2	-3745.39	12.12	3.00	0.75
EuTiO_3	-3406.79	14.95	4.00	1.00
EuCrO_3	-3664.32	13.15	12.00	3.00
EuNiO_3	-4387.16	11.69	4.00	1.00
EuCuO_3	-3522.64	10.54	0.00	0.00
GdXO_3 -1	-3804.50	12.24	3.00	0.75
GdXO_3 -2	-3804.50	12.05	3.00	0.75
GdTiO_3	-3465.90	14.75	4.00	1.00
GdCrO_3	-3723.43	13.03	12.00	3.00
GdNiO_3	-4446.27	11.51	4.00	1.00
GdCuO_3	-3581.75	10.37	0.00	0.00

Para calcular a estrutura de bandas, utilizaremos o seguinte caminho na zona de Brillouin: Γ -X-U-Z-T-R- Γ -S-Y- Γ . Ao empregarmos a representação convencional das redes direta e recíproca, conseguimos ilustrar os átomos na rede recíproca, especialmente nas posições de alta simetria. A Figura 5-6 apresenta, de maneira qualitativa, os pontos de alta simetria da rede recíproca dos nossos sistemas na representação convencional.

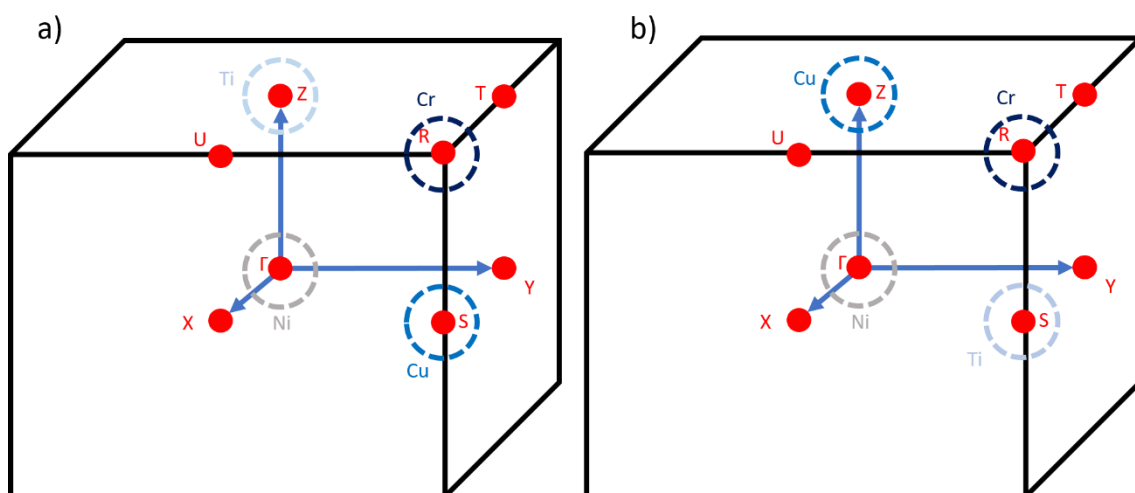


Figura 5-6: apresentação qualitativa do caminho usado para o cálculo da estrutura de bandas. Com a indicação dos pontos de alta simetria e dos átomos que as ocupam. a) $\text{ReXO}_3\text{-1}$ e b) $\text{ReXO}_3\text{-2}$.

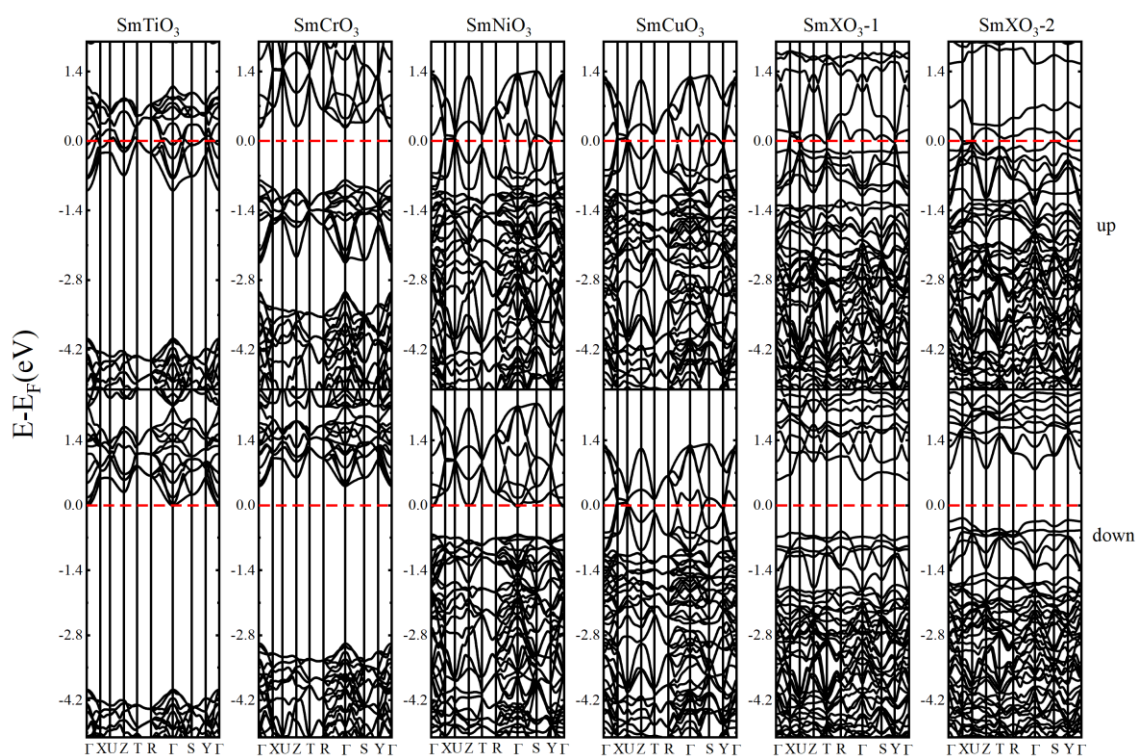


Figura 5-7: Estrutura de bandas para o SmTiO_3 , SmCrO_3 , SmNiO_3 , SmCuO_3 , $\text{SmXO}_3\text{-1}$ e $\text{SmXO}_3\text{-2}$ nos estados de *spin up* e *down*. A linha traceja vermelha indica o nível de Fermi.

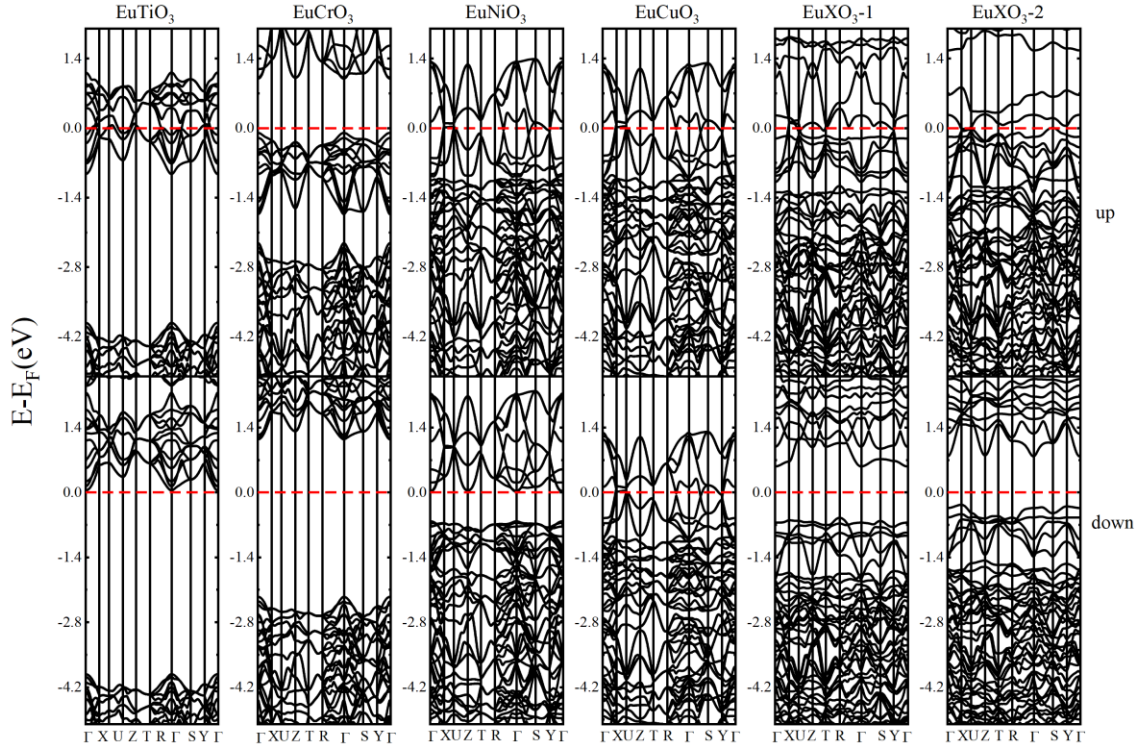


Figura 5-8: Estrutura de bandas para o EuTiO_3 , EuCrO_3 , EuNiO_3 , EuCuO_3 , EuXO_3 -1 e EuXO_3 -2 nos estados de *spin up* e *down*. A linha traceja vermelha indica o nível de Fermi.

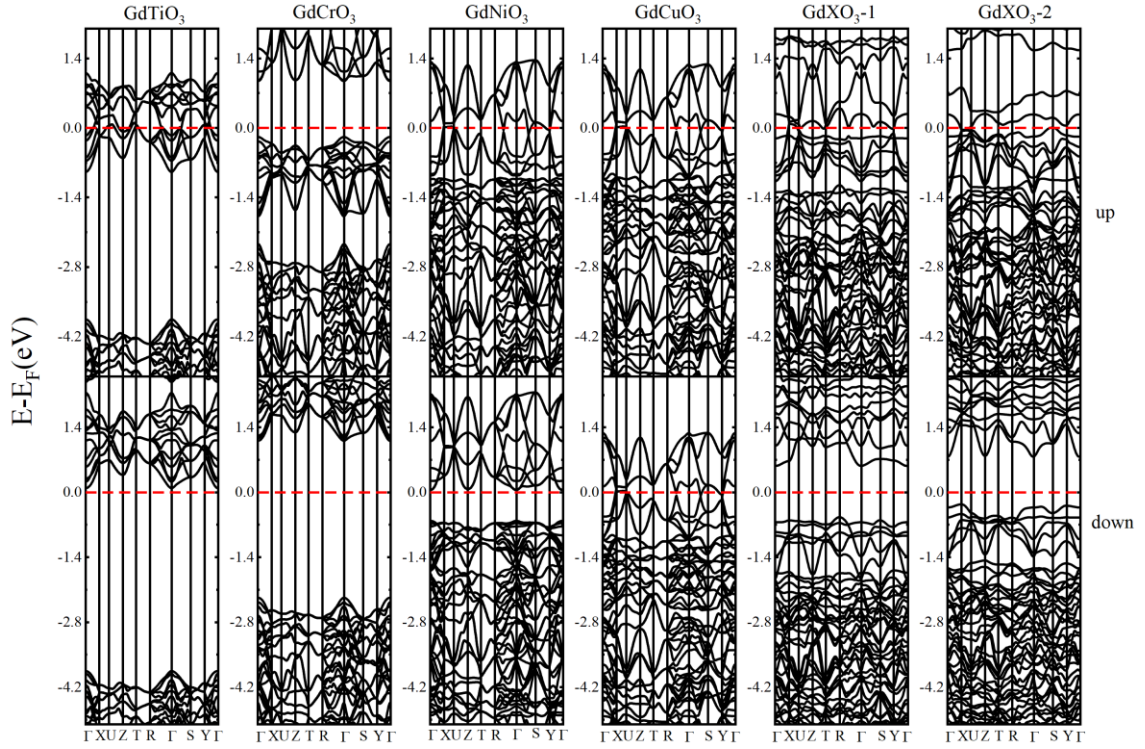


Figura 5-9: Estrutura de bandas para o GdTiO_3 , GdCrO_3 , GdNiO_3 , GdCuO_3 , GdXO_3 -1 e GdXO_3 -2 nos estados de *spin up* e *down*. A linha traceja vermelha indica o nível de Fermi.

Nas Figura 5-7, Figura 5-8 e Figura 5-9, apresentamos as estruturas de bandas para os sistemas ReTiO_3 , ReCrO_3 , ReNiO_3 , ReCuO_3 , além das configurações ReXO_3 -1 e ReXO_3 -2, com $\text{Re} = \text{Sm}, \text{Eu} \text{ e } \text{Gd}$, respectivamente. Observamos que tanto os sistemas ReBO_3 quanto os misturados não exibem alterações significativas em relação à variação do cátions de terras raras. As estruturas de bandas dos sistemas ReBO_3 com Sm estão alinhadas com os dados da base Material Project (Jain, et al., 2013).

Ao analisarmos a estrutura de bandas dos sistemas ReBO_3 , notamos que o aumento do raio atômico do metal ($\text{Ti} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Cu}$) resulta na eliminação do gap na estrutura de bandas. Por exemplo, o gap entre as duas bandas no spin up, abaixo do nível de Fermi no ReTiO_3 , é de 2.99 eV (Γ - Γ). No caso do ReCrO_3 , o gap entre essas bandas é reduzido para 0.62 eV, enquanto no ReNiO_3 e ReCuO_3 não conseguimos mais discernir essas duas bandas.

Adicionalmente, observamos que a banda de condução do ReCrO_3 no spin up se desloca em direção ao nível de Fermi nos sistemas ReNiO_3 e ReCuO_3 . As configurações misturadas apresentam diferenças em suas estruturas de bandas, mas não revelam naturezas distintas. A configuração 1 se assemelha mais à estrutura de bandas observada para o ReNiO_3 e ReCuO_3 , enquanto na configuração 2 a estrutura de bandas se aproxima da observada para o ReTiO_3 e ReCrO_3 . É interessante notar que as bandas acima do nível de Fermi tornam-se disformes em ambas as misturas, indicando interações complexas entre os componentes do sistema.

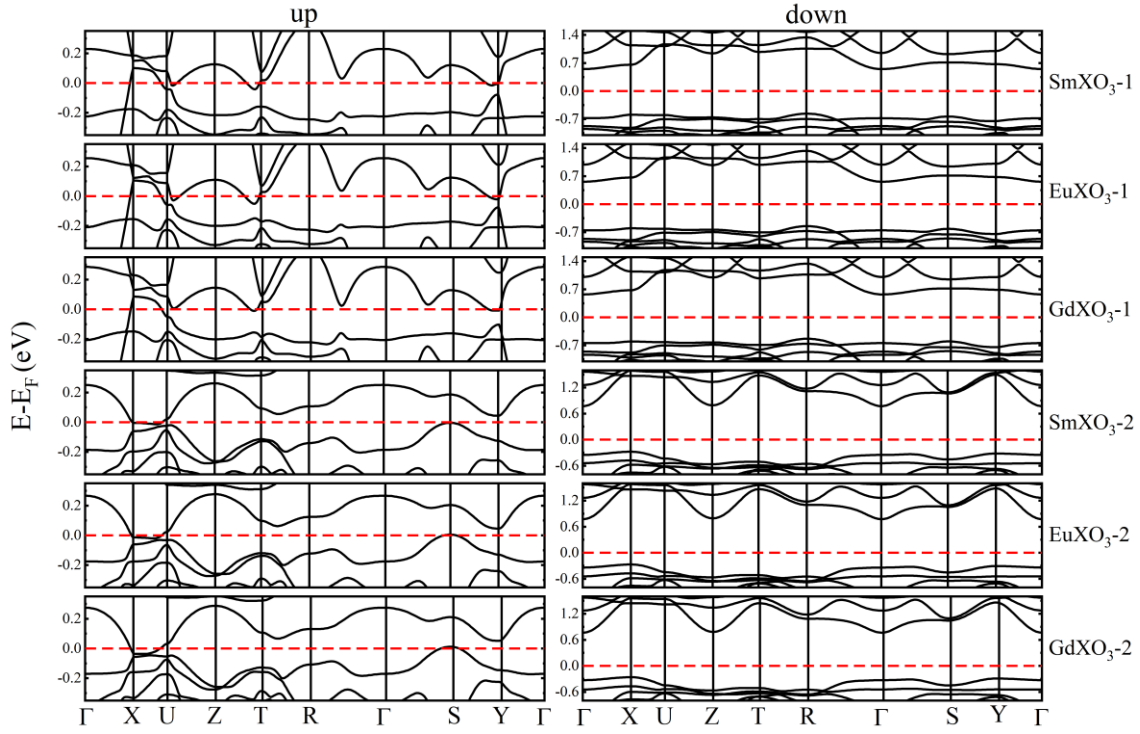


Figura 5-10: Estrutura de bandas para as misturas. A linha tracejada indica o nível de Fermi.

Na Figura 5-10, apresentamos a estrutura de bandas das misturas nas duas configurações escolhidas. No spin up, notamos uma alteração na banda semipreenchida ao passar da configuração 1 para a 2. Na configuração 1, a banda de valência está semipreenchida no ponto X, enquanto a banda de condução aparece nos pontos U, T e Y. Em contraste, na configuração 2, a banda semipreenchida de condução se localiza no ponto X, e a banda de valência está no ponto S.

O impacto do cátio de terra rara é claramente observado na banda de valência ao longo do caminho X-U em ambas as configurações. Comparando a Figura 5-5 com a Figura 5-6, percebemos que o caminho X-U passa diretamente sobre a posição correspondente ao átomo de terra rara.

No que diz respeito ao spin down, tanto a configuração 1 quanto a 2 apresentam um gap semiconductor. Na configuração 1, temos um gap indireto de R- Γ de 1.09 eV, enquanto na configuração 2, o gap indireto de X- Γ é de 1.04 eV, mostrando que essa característica é independente da terra rara. Esses resultados indicam que a escolha do cátio de terra rara não altera significativamente as propriedades eletrônicas dos sistemas, embora a estrutura de bandas mostre variações notáveis em função da configuração.

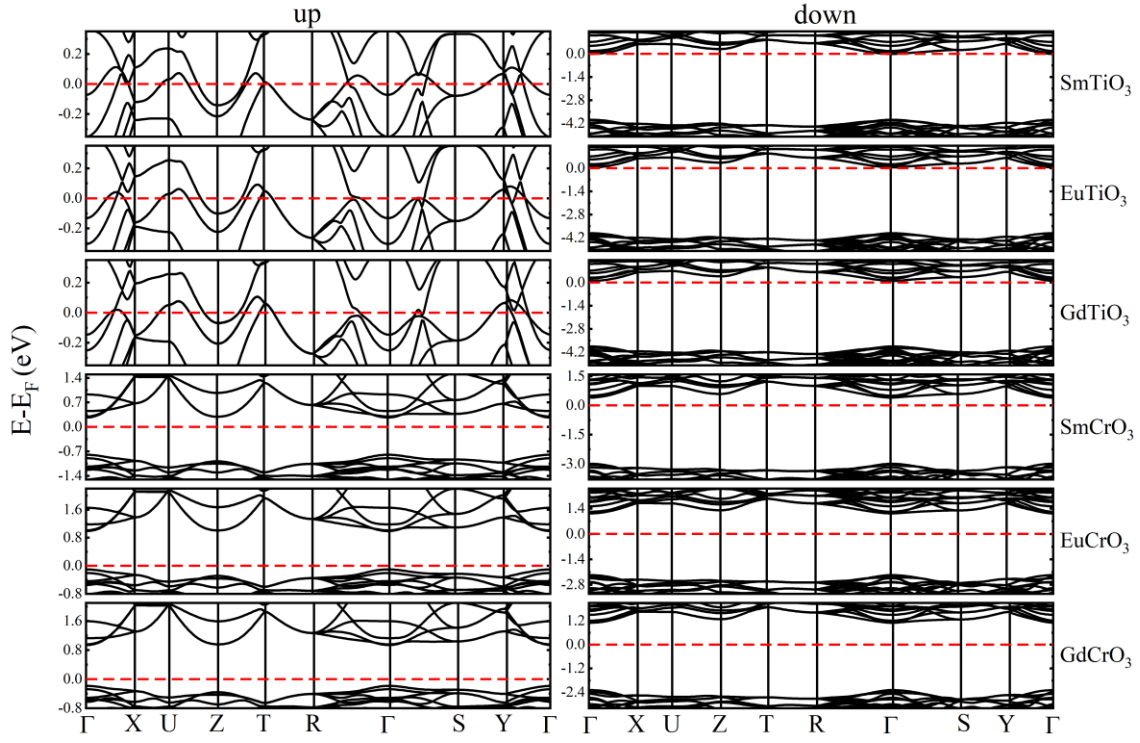


Figura 5-11: Estrutura de bandas dos sistemas ReTiO_3 e ReCrO_3 ($\text{Re} = \text{Sm}, \text{Eu}$ e Gd).

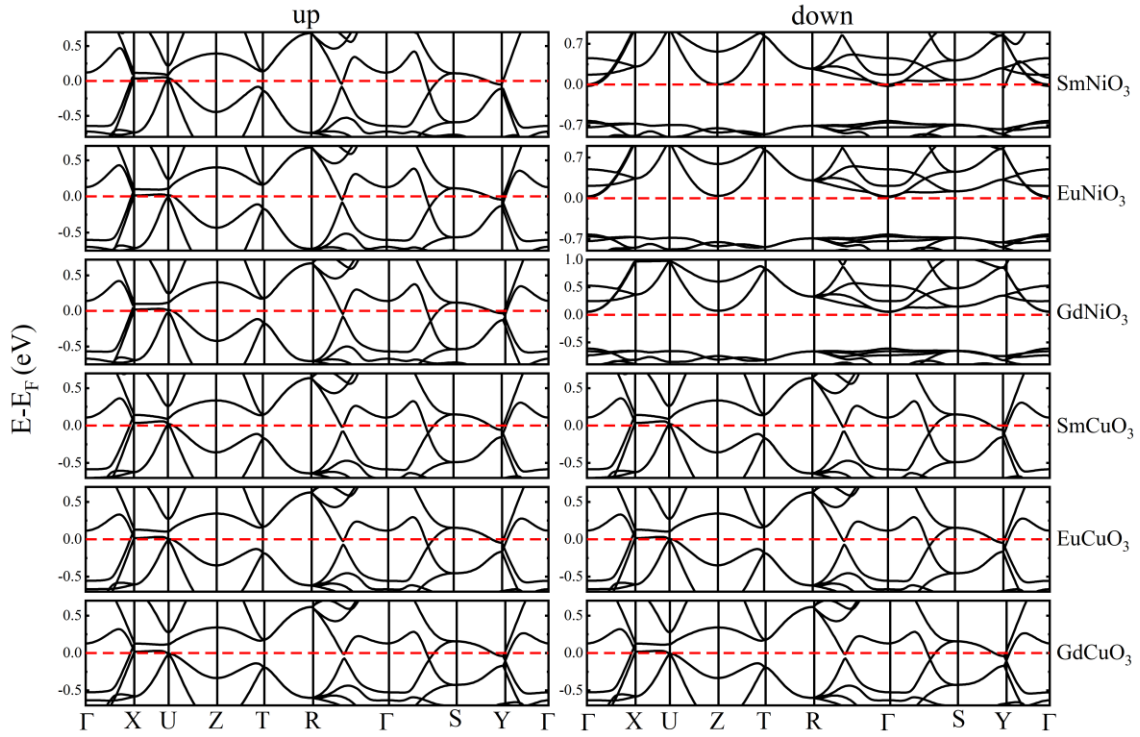


Figura 5-12: Estrutura de bandas dos sistemas ReNiO_3 e ReCuO_3 ($\text{Re} = \text{Sm}, \text{Eu}$ e Gd).

As Figura 5-11 e Figura 5-12 ilustram a estrutura de bandas dos sistemas ReTiO_3 - ReCrO_3 e ReNiO_3 - ReCuO_3 , respectivamente. Em geral, as variações nas terras raras não resultam em mudanças drásticas nas propriedades eletrônicas.

Os sistemas ReTiO_3 exibem uma natureza condutora no spin up, com um gap direto (Γ - Γ) de 3.94 eV no spin down. Por outro lado, os sistemas ReCrO_3 mantêm sua natureza condutora, mas apresentam um aumento no gap, que é de 1.12 eV no spin up e 3.38 eV no spin down, ambos diretos (Γ - Γ). Esses resultados estão alinhados com o que foi relatado na literatura (Singh, Pandit, & Kumar, 2018).

Os sistemas ReNiO_3 mostram caráter condutor no spin up. No entanto, o comportamento no spin down varia com a terra rara: o SmNiO_3 é condutor, enquanto o EuNiO_3 e GdNiO_3 apresentam caráter semicondutor, com gaps diretos (Γ - Γ) de 0.64 eV e 0.66 eV, respectivamente. Essa diferença nos comportamentos pode ser atribuída à diminuição do raio atômico das terras raras de Sm para Gd.

Os sistemas ReCuO_3 não apresentam efeitos de spin devido à ausência de momento magnético. Notamos que as bandas condutoras nos pontos Z e Γ para ReNiO_3 -up e ReCuO_3 -up são muito semelhantes. Essa similaridade pode ser explicada pela proximidade dos elementos Ni e Cu na tabela periódica, ambos possuindo uma camada 3d semipreenchida. Esses fatores contribuem para a uniformidade na estrutura de bandas gerada pela rede cristalina, resultando em diferenças insignificantes entre os dois sistemas.

Ao comparar as Figura 5-10 e Figura 5-12, fica evidente que a estrutura de bandas das misturas apresenta um comportamento mais próximo dos sistemas ReNiO_3 e ReCuO_3 , especialmente em relação ao nível de Fermi. Essa similaridade não era esperada, considerando que todos os metais estão presentes na mesma proporção e que os parâmetros de rede se assemelham mais aos observados para o ReCrO_3 .

As diferenças nas estruturas de bandas das misturas podem ser atribuídas à posição relativa do Ni e Cu. Nas duas configurações analisadas, temos uma onde Ni e Cu estão no mesmo plano, paralelo à base xy, e outra onde estão alinhados ao longo do mesmo eixo z. Essa disposição espacial influencia a interação eletrônica entre os metais e, consequentemente, o comportamento das bandas. A configuração espacial pode alterar a sobreposição dos orbitais e as interações de troca, resultando em diferenças nas propriedades eletrônicas, mesmo com composições e parâmetros de rede similares.

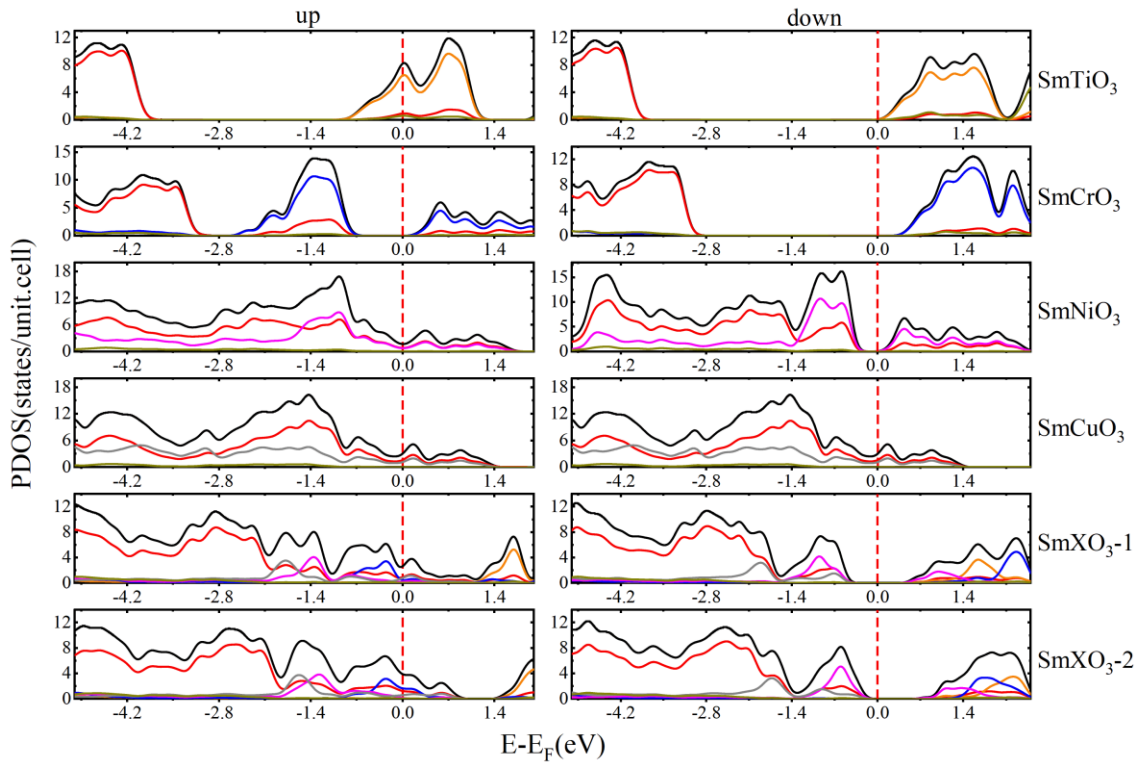


Figura 5-13: A densidade de estados para os sistemas separados por orbital atômico. As linhas solidas indicam: Total (preto), 2p-O (vermelho), 3d-Ti (laranja), 3d-Cr (azul), 3d-Ni (magenta), 3d-Cu (cinza) e 5d-Sm (amarelo escuro).

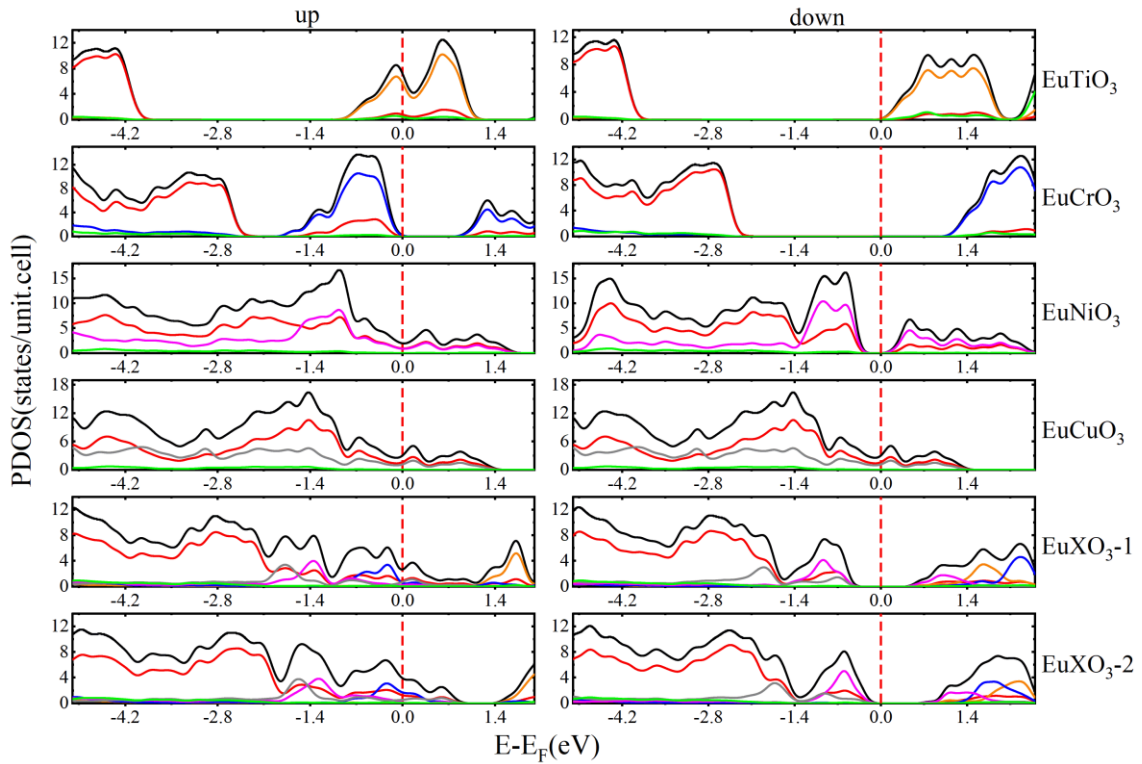


Figura 5-14: A densidade de estados para os sistemas separados por orbital atômico. As linhas solidas indicam: Total (preto), 2p-O (vermelho), 3d-Ti (laranja), 3d-Cr (azul), 3d-Ni (magenta), 3d-Cu (cinza) e 5d-Eu (verde).

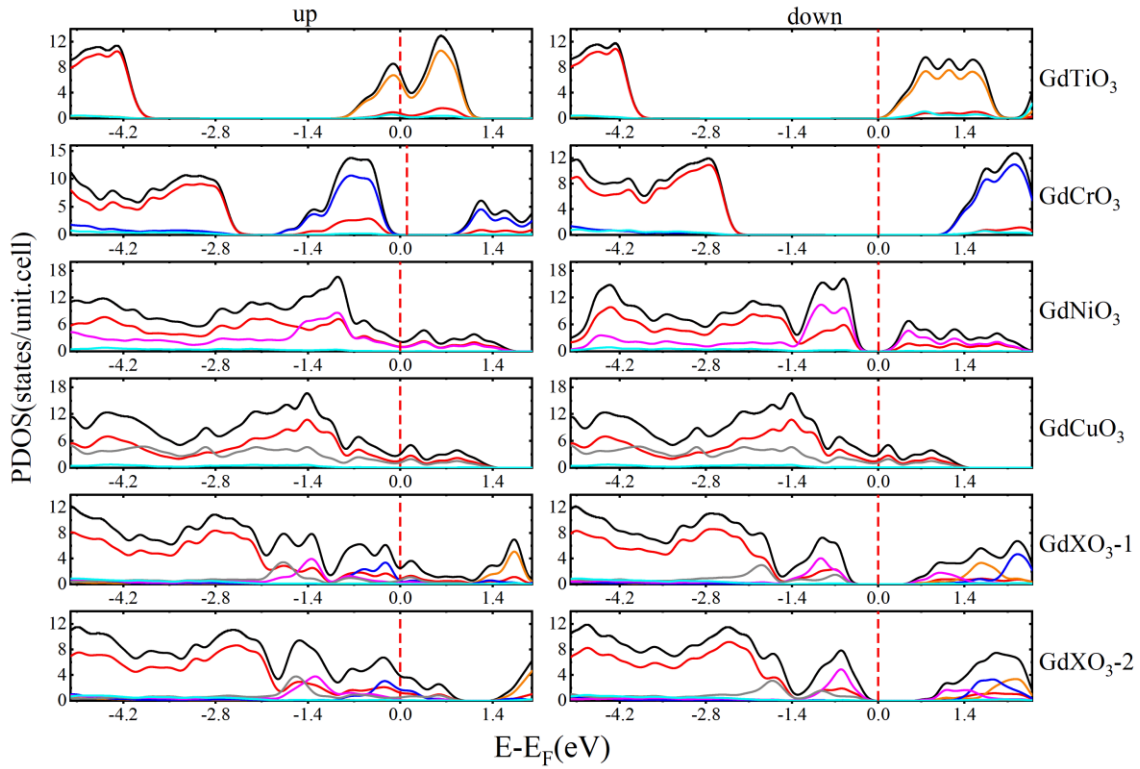


Figura 5-15: A densidade de estados para os sistemas separados por orbital atômico. As linhas solidas indicam: Total (preto), 2p-O (vermelho), 3d-Ti (laranja), 3d-Cr (azul), 3d-Ni (magenta), 3d-Cu (cinza) e 5d-Gd (ciano).

As Figura 5-13, Figura 5-14 e Figura 5-15 mostram as densidades de estados para os sistemas ReBO_3 ($B = \text{Ti, Cr, Ni ou Cu}$) e misturados nas duas configurações. A densidade de estados calculada para os sistemas SmTiO_3 , SmCrO_3 , SmNiO_3 e SmCuO_3 está em bom acordo com a literatura (Jain, et al., 2013). Primeiramente, notamos que o orbital 5d da terra rara não está próximo do nível de Fermi. Isso explica por que não observamos mudanças apreciáveis no nível de Fermi quando trocamos a terra rara. Assim, é mais conveniente tratar os sistemas ReBO_3 e misturados por: ReTiO_3 , ReCrO_3 , ReNiO_3 , ReCuO_3 , $\text{ReXO}_3\text{-1}$ e $\text{ReXO}_3\text{-2}$, com $\text{Re} = \text{Sm, Eu e Gd}$.

No ReTiO_3 , no spin-up, os elétrons mais externos estão, em sua grande maioria, no orbital 3d-Ti, indicando um caráter quase iônico da ligação Ti–O. No spin-down, vemos que a banda de valência é completamente dominada pelo orbital 2p-O, enquanto a banda de condução é dominada pelo orbital 3d-Ti. Nessa estrutura, os elétrons no spin-down saem do orbital 2p-O na banda de valência e vão para o orbital 3d-Ti.

No ReCrO_3 , o spin-up e o spin-down apresentam natureza semicondutora. No spin-up, as bandas de valência e condução são dominadas pelo orbital 3d-Cr. A diferença na contribuição do O e Cr na banda de valência indica uma interação tipo covalente com

os elétrons se concentrando no Cr. Além disso, a condução deve ocorrer principalmente do orbital 3d-Cr na banda de valência para o mesmo orbital na banda de condução. Por outro lado, no spin-down, vemos um comportamento similar ao observado no ReTiO_3 , onde a banda de valência é dominada pelo oxigênio e a banda de condução é dominada pelo Cr.

O ReNiO_3 apresenta, no spin-up, uma natureza metálica e, no spin-down, um caráter semiconductor. No spin-up, observa-se que a interação Ni–O tem um forte caráter covalente; em outras palavras, os elétrons estão igualmente distribuídos entre os dois átomos. No spin-down, vê-se que tanto a banda de valência quanto a banda de condução apresentam contribuição do oxigênio e do níquel. Como a contribuição da banda de valência é majoritariamente do Ni, há uma diminuição do caráter covalente da interação Ni–O. A condução deve ocorrer majoritariamente do orbital 3d do Ni na banda de valência para o mesmo orbital na banda de condução.

O ReCuO_3 apresenta um caráter metálico. A interação Cu–O tem caráter covalente, com uma pequena concentração de carga no oxigênio. É interessante notar que, conforme se aumenta a eletronegatividade do metal (do Ti para o Cu), a concentração de elétrons no oxigênio, próxima ao nível de Fermi, cresce.

No spin-up, as misturas apresentam, no nível de Fermi, contribuição aproximadamente igual dos orbitais 3d-Cr, 3d-Cu e 2p-O na configuração 1, e dos orbitais 3d-Cr e 2p-O na configuração 2. No spin-down, a banda de valência apresenta igual contribuição dos orbitais 3d-Ni e 2p-O na configuração 1 e é dominada pelo orbital 3d-Ni na configuração 2. O orbital 3d-Cu contribui de forma menor para a banda de valência. A banda de condução, em ambas as misturas, é dominada pelo orbital 3d-Ni.

Uma das características estruturais das perovskitas ABO_3 é a presença dos octaedros BO_6 . Nos sistemas ABO_3 , cada metal é cercado por seis átomos de oxigênio, que formam os vértices do octaedro. É interessante entender como os quatro oxigênios no plano do metal (plano xy) e os dois oxigênios perpendiculares (ao longo do eixo z) contribuem para o nível de Fermi.

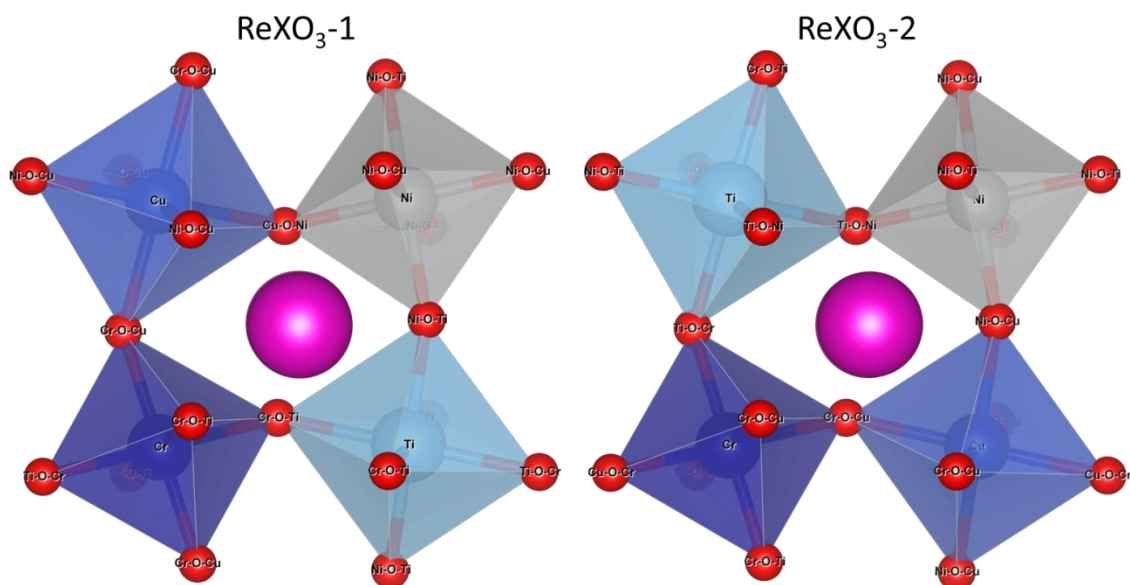


Figura 5-16: Estrutura dos octaedros nas configurações 1 e 2.

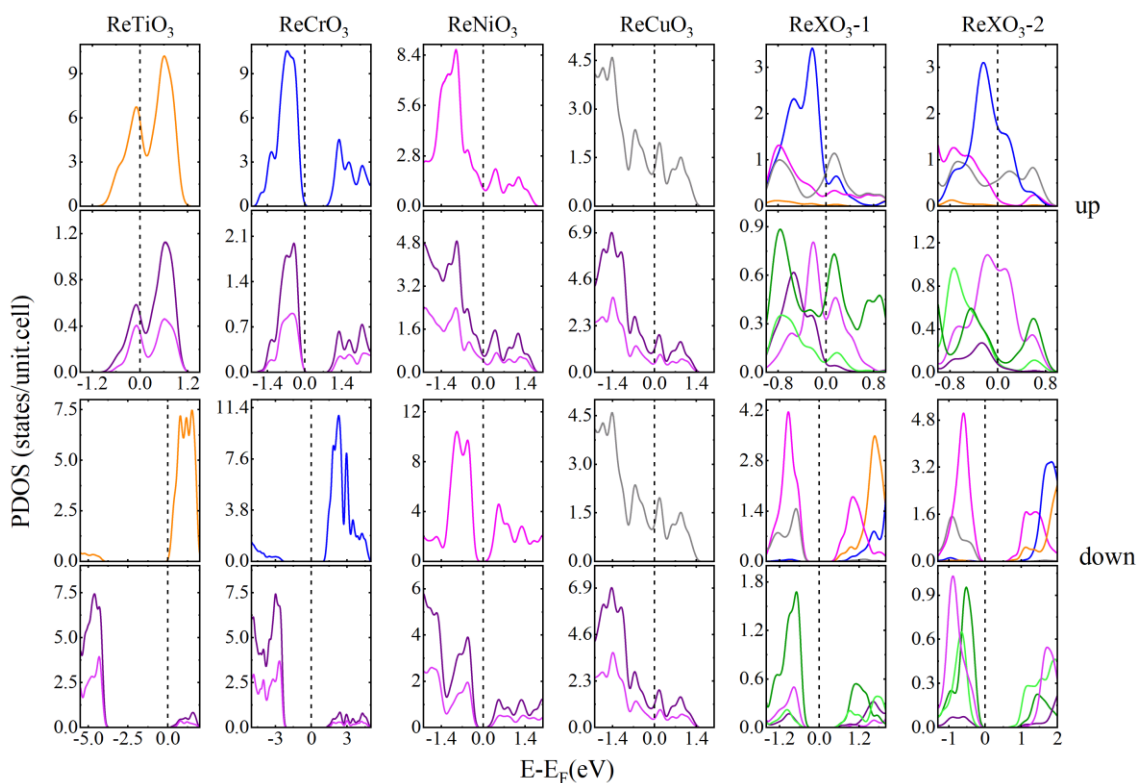


Figura 5-17: A densidade de estado dos oxigênios dependendo da sua posição nos octaedros. Nos sistemas ReBO_3 os oxigênios são devidos em dois grupos: oxigênio no plano xy (roxo escuro) e ao longo do eixo z (roxo claro). Nas misturas temos as ligações: Cr-O-Ti (roxo claro), Cr-O-Cu (roxo escuro), Ni-O-Ti (verde claro) e Ni-O-Cu (verde escuro).

A partir da Figura 5-16, podemos visualizar como os oxigênios foram nomeados. Um octaedro é composto por quatro oxigênios no plano xy e dois oxigênios ao longo do

eixo z. As estruturas tipo perovskita ortorrômbica têm quatro octaedros dentro de sua célula unitária. Portanto, temos 16 oxigênios no plano xy (O-xy) e 8 oxigênios ao longo do eixo z (O-z). Essa organização dos oxigênios para os sistemas ReBO_3 é ótima, pois há apenas dois tipos de oxigênios: O-xy e O-z. Para os sistemas misturados, a situação muda, pois agora há quatro octaedros centrados em metais diferentes, e cada oxigênio está ligado a dois metais distintos. Assim, é mais conveniente separar os oxigênios em função dos metais aos quais estão ligados. Isso reduz os 24 oxigênios “diferentes” para 8 oxigênios no plano xy e 4 ao longo do eixo z.

Na configuração 1, os oxigênios Cr–O–Ti (4) e Ni–O–Cu (4) estão no plano xy, enquanto os oxigênios Cr–O–Cu (2) e Ni–O–Ti (2) estão ao longo da direção z. Na configuração 2, há uma inversão: os oxigênios Cr–O–Cu (4) e Ni–O–Ti (4) estão no plano xy, e os oxigênios Cr–O–Ti (2) e Ni–O–Cu (2) estão ao longo da direção z.

Na Figura 5-17, mostramos a contribuição do orbital 2p-O, diferenciando os oxigênios em relação às duas posições no octaedro. Os oxigênios no ReTiO_3 , no spin-up, apresentam contribuições no nível de Fermi muito próximas. No spin-down, os O-xy contribuem o dobro dos O-z próximo ao nível de Fermi. Tal comportamento reflete o número de oxigênios que contribuem para as posições O-xy e O-z. É interessante notar que os O-xy na banda de valência têm a mesma magnitude que o orbital 3d-Ti na banda de condução. Os oxigênios O-xy e O-z no ReCrO_3 apresentam a mesma relação de magnitude tanto no spin-up quanto no spin-down.

Os oxigênios no ReNiO_3 mostram uma pequena diferença de magnitude no spin-up no nível de Fermi. Já no spin-down, vemos que os oxigênios apresentam a relação esperada. No ReCuO_3 , observamos que a contribuição do Cu é igual à dos O-xy no nível de Fermi. Assim, o pequeno aumento na contribuição do orbital 2p-O no nível de Fermi se deve aos oxigênios O-z.

Ao analisarmos a camada de valência dos metais, alguns dos comportamentos observados podem ser explicados. É importante lembrar que sempre consideraremos que elétrons sozinhos em uma camada estão no spin-up. O Ti apresenta apenas dois elétrons up na camada 3d, o que torna mais favorável para o Ti perder esses dois elétrons em vez de compartilhá-los. O Cr possui a camada 3d semipreenchida, com cinco elétrons up, e, assim, todos esses elétrons estão disponíveis para formar ligações covalentes. No spin-down, o Ti e o Cr não contribuem para a banda de valência, pois não existem elétrons

down em suas camadas de valência. Como consequência, o orbital 3d-Ti/Cr ocupa toda a banda de condução.

O Ni apresenta cinco elétrons up e três elétrons down na camada 3d, dos quais apenas dois estão disponíveis para compartilhamento. São esses três elétrons down que contribuem para a banda de valência no spin-down. A banda de condução é dominada pelos espaços vazios no orbital 3d. A camada 3d do Cu tem um elétron up disponível para ser compartilhado, tornando natural o favorecimento de uma ligação covalente.

Aplicando a mesma lógica ao orbital 2p do oxigênio, temos três elétrons up e um elétron down. Assim, apenas um elétron contribui para as bandas de valência no spin-down de todos os sistemas.

Na Figura 5-17, mostramos os orbitais 2p-O nas misturas 1 e 2 em relação aos átomos de metal e sua localização no octaedro BO_6 próximo ao nível de Fermi. Da Figura 5.5, podemos definir quatro ligações: Cr–O–Ti, Cr–O–Cu, Ni–O–Ti e Ni–O–Cu. No spin-up, os oxigênios mais relevantes na configuração 1 são os da ligação Cr–O–Cu-z e Ni–O–Cu-xy. No spin-down, há uma contribuição muito maior dos oxigênios da ligação Ni–O–Cu-xy, com a segunda maior contribuição sendo dos oxigênios Cr–O–Cu-z.

Na configuração 2, o oxigênio mais importante no nível de Fermi é o da ligação Cr–O–Cu-xy no spin-up. No spin-down, os oxigênios mais importantes na banda de valência são Ni–O–Cu-z e Cr–O–Cu-xy. Na banda de condução, os oxigênios mais importantes são aqueles que compõem o octaedro NiO_6 para ambas as misturas. Dado tudo que foi exposto, podemos afirmar que os oxigênios que compõem o octaedro que envolve o Cu são os mais importantes para os sistemas misturados.

5.2.2 Cálculos com 4f

Nesta seção, abordaremos os efeitos da camada 4f das terras raras sobre os sistemas $Sm(Cu_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.25}Ti_{0.25})O_3$, $Eu(Cu_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.25}Ti_{0.25})O_3$, $Gd(Cu_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.25}Ti_{0.25})O_3$ e sobre os sistemas $ReTiO_3$, $ReCrO_3$, $ReNiO_3$ e $ReCuO_3$ (onde Re = Sm, Eu e Gd).

Na Tabela 5-6, apresentamos a energia total, o nível de Fermi e a magnetização total das misturas e sistemas $ReBO_3$ (onde B = Ti, Cr, Ni e Cu) que contêm a camada 4f. O efeito mais significativo da camada 4f nas terras raras é o aumento expressivo na magnetização. Esse fenômeno se torna evidente ao compararmos a magnetização total sem a influência do 4f, conforme ilustrado na Tabela 5. Para os sistemas misturados, a magnetização aumenta de $3.0 \mu_B$ para $23.0 \mu_B$, $27.0 \mu_B$ e $31.0 \mu_B$ para Sm, Eu e Gd,

respectivamente. Notavelmente, os sistemas ReCuO_3 , que anteriormente não apresentavam magnetização, agora demonstram um aumento substancial nesse parâmetro.

Ademais, observa-se um impacto considerável da camada 4f na energia total dos sistemas com Sm, que apresenta um incremento aproximado de 100% em relação aos sistemas sem 4f. Em contrapartida, os sistemas com Eu e Gd mostram aumentos de aproximadamente 10% e 14%, respectivamente. A energia de Fermi também se eleva em todos os sistemas analisados com a adição da camada 4f. Os sistemas ReTiO_3 evidenciam a menor variação percentual para uma mesma terra rara.

É interessante investigar o efeito do orbital 4f sobre a magnetização dos demais átomos do sistema. Por simetria, dentro de cada célula unitária, temos quatro moléculas de ABO_3 ; portanto, para calcular o momento magnético efetivo, é necessário dividir a magnetização total por 4. Os momentos magnéticos efetivos reportados na literatura são $9.0 \mu_B$ para EuCrO_3 , $7.0 \mu_B$ para EuNiO_3 , $6.0 \mu_B$ para GdTiO_3 , $10.0 \mu_B$ para GdCrO_3 e $6.0 \mu_B$ para GdNiO_3 , resultados que estão em concordância com os obtidos neste estudo (Bettir, Bekhti, Baira, & Khenata, 2022; Jain, et al., 2013).

Tabela 5-6: Mostramos a energia total, energia de Fermi e magnetização total dos sistemas ReTiO_3 , ReCrO_3 , ReNiO_3 e ReCuO_3 e ReXO_3 , $\text{Re} = \text{Sm}$, Eu e Gd nas duas configurações magnéticas com 4f.

Sistemas	Energia Total Ry	Energia de Fermi eV	Mag. Total $\mu_B/\text{unit cell}$	Mag. Efetiva μ_B
$\text{SmXO}_3\text{-1}$	-3993.28	13.1081	23.00	5.75
$\text{SmXO}_3\text{-2}$	-3993.26	12.8884	23.00	5.75
SmTiO_3	-3654.94	15.1791	23.20	5.80
SmCrO_3	-3912.23	13.8414	32.00	8.00
SmNiO_3	-4635.03	12.5232	19.22	4.80
SmCuO_3	-3770.52	11.5475	19.20	4.80
$\text{EuXO}_3\text{-1}$	-4146.07	13.0678	27.00	6.75
$\text{EuXO}_3\text{-2}$	-4146.06	12.9556	27.00	6.75
EuTiO_3	-3807.81	15.1331	27.53	6.88
EuCrO_3	-4065.03	13.8103	36.00	9.00
EuNiO_3	-4787.81	12.5073	27.75	6.94
EuCuO_3	-3923.28	11.5200	23.75	5.94
$\text{GdXO}_3\text{-1}$	-4312.27	13.4846	31.00	7.75
$\text{GdXO}_3\text{-2}$	-4312.27	13.2919	31.00	7.75
GdTiO_3	-3973.72	14.8474	24.00	6.00
GdCrO_3	-4231.19	14.9145	40.00	10.00
GdNiO_3	-4954.06	12.8532	31.76	7.94
GdCuO_3	-4089.53	11.6850	27.76	6.94

Na Tabela 5-7, apresentamos o valor da magnetização por sítio atômico para os sistemas ReBO_3 (onde $B = \text{Ti}$, Cr , Ni e Cu) e suas misturas. Um aspecto notável é que o orbital 4f teve um impacto mínimo na magnetização dos sistemas contendo Gd, tanto nas misturas quanto nos compostos ReBO_3 . Em contrapartida, as misturas envolvendo Sm e Eu demonstram uma alteração perceptível, com variações significativas na primeira casa decimal para os elementos Cr e Ni, e na segunda casa decimal para o elemento Cu. Nos sistemas misturados, a magnetização do Ti permanece mínima, de modo que o aumento gerado pela camada 4f pode ser considerado desprezível.

Por outro lado, os sistemas ReBO_3 revelam uma redução na magnetização dos elementos metálicos em função da presença do orbital 4f. Uma exceção notável é o caso do Cu no ReCuO_3 , que não apresenta magnetização na ausência do 4f, mas exibe uma magnetização de aproximadamente $0,03 \mu_B$ com a inclusão do 4f. Em particular, os sistemas SmNiO_3 e GdTiO_3 evidenciam um efeito drástico da camada 4f sobre a magnetização do Ni ($-0.1107 \mu_B$) e do Ti ($-0.5295 \mu_B$), em comparação aos valores sem a presença do 4f, que são $0.7765 \mu_B$ para Ni e $0.6223 \mu_B$ para Ti. Dada a significativa variação nos valores de magnetização observados nas terras raras, torna-se pertinente investigar como os átomos de oxigênio respondem a essas alterações.

Tabela 5-7: Magnetização por átomo sem (primeira linha) e com (segunda linha) 4f para todos os sistemas estudados em μ_B .

Sistema	Terra rara	Ti	Cr	Ni	Cu
SmXO ₃ -1	0.0014	0.0428	1.7271	1.3391	-0.5649
	4.9416	0.0618	1.6662	1.2729	-0.5211
SmXO ₃ -2	0.0014	0.0428	1.7271	1.3391	-0.5649
	4.9416	0.0618	1.6662	1.2729	-0.5354
SmTiO ₃	0.0194	0.6092	-	-	-
	5.3200	0.1612	-	-	-
SmCrO ₃	0.0090	-	2.3496	-	-
	5.1126	-	2.1797	-	-
SmNiO ₃	0.0036	-	-	0.7765	-
	4.9585	-	-	-0.1107	-
SmCuO ₃	0.0000	-	-	-	0.0000
	4.9197	-	-	-	-0.0285
EuXO ₃ -1	0.0028	0.0525	2.0498	0.9542	-0.5506
	6.0727	0.0599	1.6820	0.5278	-0.4856
EuXO ₃ -2	0.0014	0.0422	1.7269	1.3398	-0.5648
	6.1098	0.0661	1.4265	0.9126	-0.5360
EuTiO ₃	0.0191	0.6171	-	-	-
	6.3828	0.1573	-	-	-
EuCrO ₃	0.0087	-	2.3526	-	-
	6.2027	-	2.0893	-	-
EuNiO ₃	0.0037	-	-	0.7877	-
	6.0621	-	-	0.6654	-
EuCuO ₃	0.0000	-	-	-	0.0000
	6.0310	-	-	-	-0.0357
GdXO ₃ -1	0.0027	0.0524	2.0485	0.9544	-0.5528
	6.7853	0.0546	2.0593	0.9619	-0.5372
GdXO ₃ -2	0.0014	0.0417	1.7104	1.3467	-0.5608
	6.7816	0.0450	1.7023	1.3521	-0.5409
GdTiO ₃	0.0189	0.6223	-	-	-
	6.6410	-0.5295	-	-	-
GdCrO ₃	0.0084	-	2.3626	-	-
	6.8055	-	2.3393	-	-
GdNiO ₃	0.0037	-	-	0.7883	-
	6.8038	-	-	0.7549	-
GdCuO ₃	0.0000	-	-	-	0.0000
	6.8011	-	-	-	-0.0177

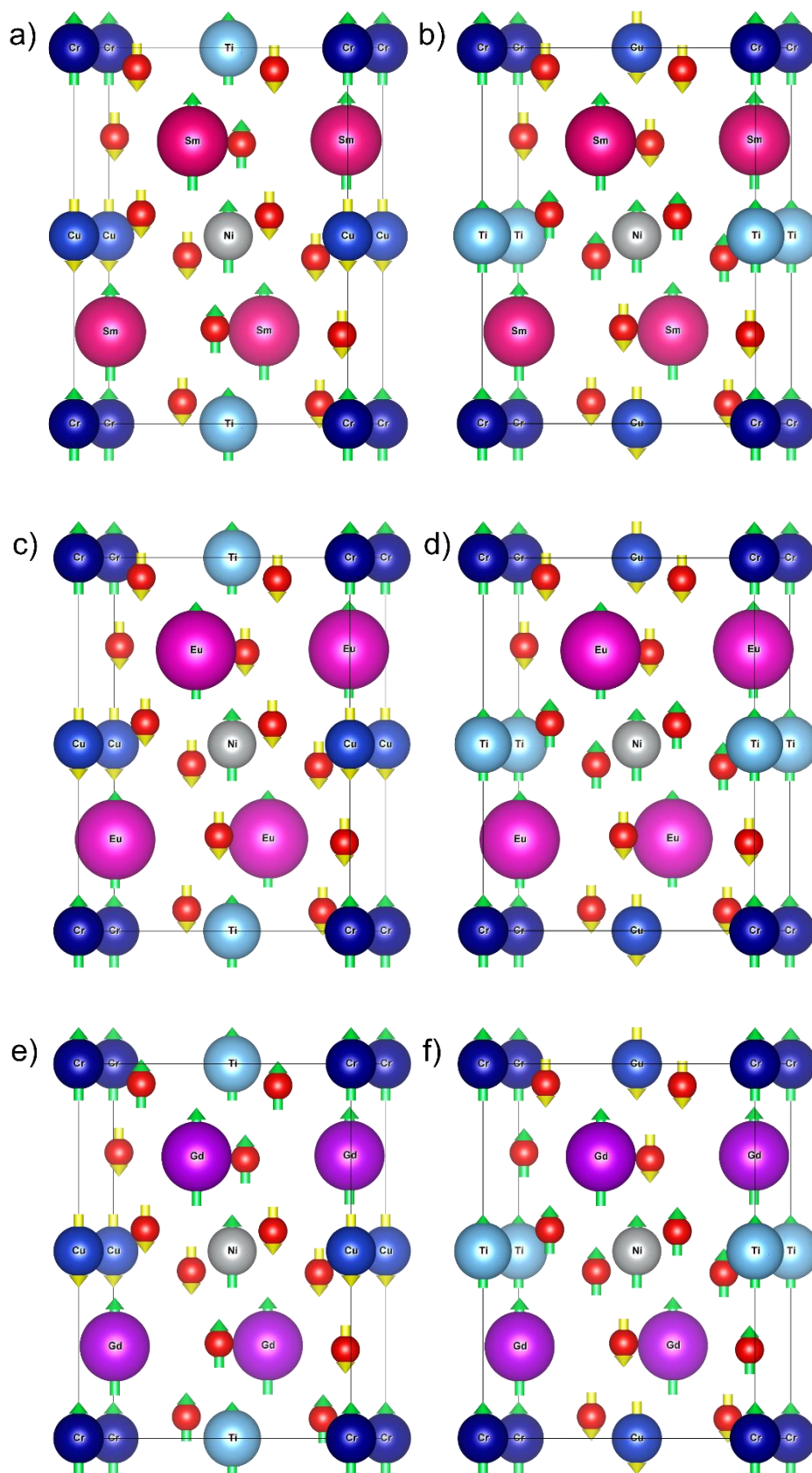


Figura 5-18: Momentos magnéticos por sítio com 4f nas configurações 1 a) Sm, c) Eu e e) Gd e na configuração 2 b) Sm, d) Eu e f) Gd.

Na Figura 5-18, apresentamos a magnetização por sítio em relação à orientação dos momentos magnéticos para as misturas com Sm, Eu e Gd, respectivamente. Na configuração 1, observamos que os átomos de oxigênio próximos ao Ti exibem uma orientação oposta ao momento magnético do Cr nos sistemas EuXO_3 . Em contraste, para os sistemas SmXO_3 , o comportamento é similar; no entanto, o oxigênio da ligação Ni-O-Ti mantém-se alinhado com o momento do Cr.

Na configuração 2, constatamos que os oxigênios na ligação Cr-O-Ti se orientam de forma oposta ao sentido do Cr nos sistemas SmXO_3 e EuXO_3 . Por sua vez, nos sistemas GdXO_3 , ambas as configurações apresentam os átomos de oxigênio alinhados de maneira semelhante aos momentos magnéticos observados nos casos sem a presença do 4f.

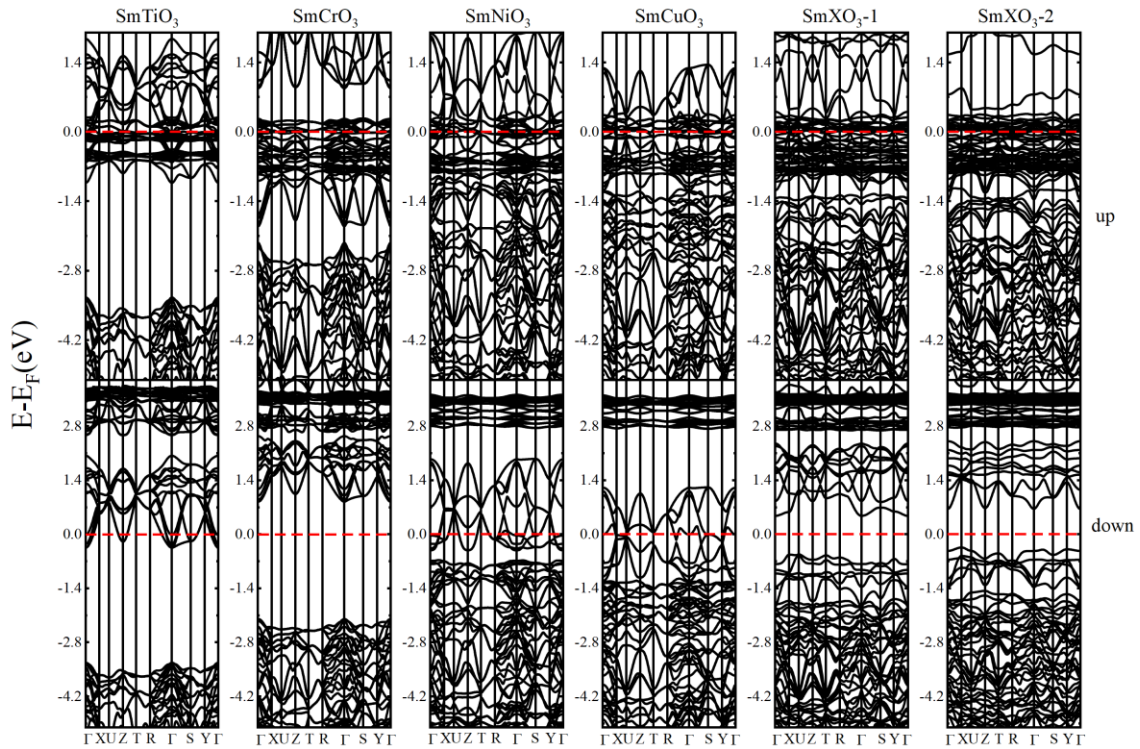


Figura 5-19: Estrutura de bandas com orbital 4f com o SmTiO_3 , SmCrO_3 , SmNiO_3 , SmCuO_3 , SmXO_3 -1 e SmXO_3 -2 nos estados de *spin up* e *down*. A linha traceja vermelha indica o nível de Fermi.

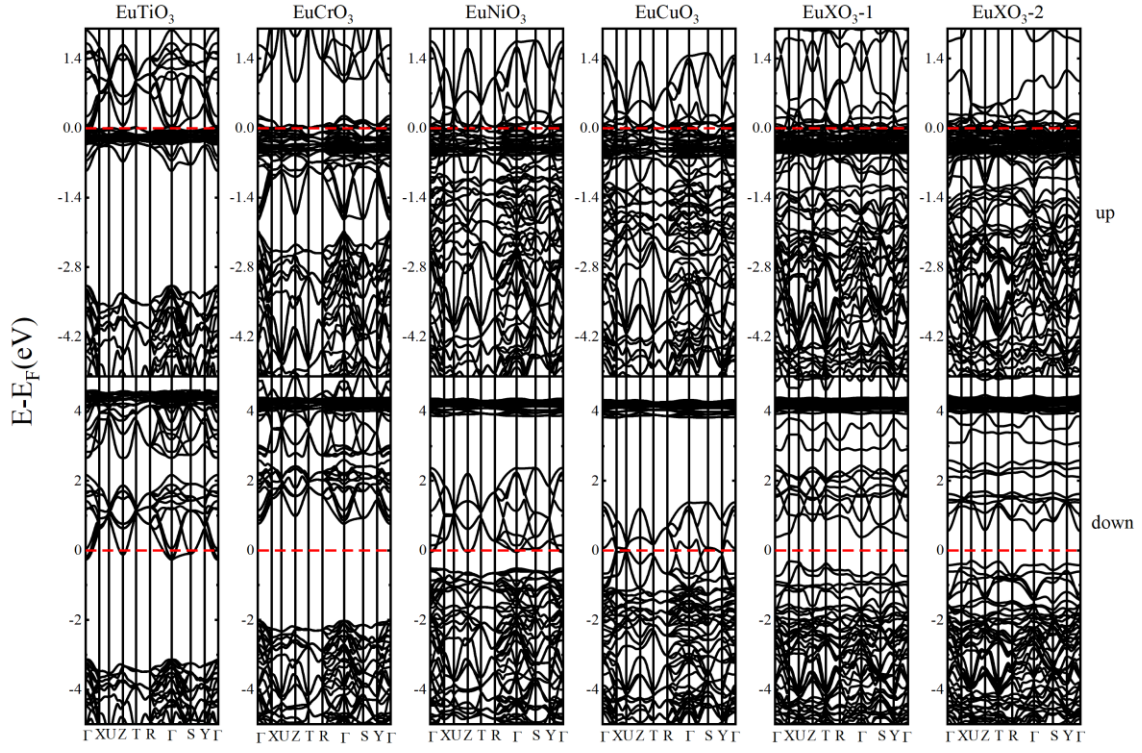


Figura 5-20: Estrutura de bandas com orbital 4f com o EuTiO_3 , EuCrO_3 , EuNiO_3 , EuCuO_3 , EuXO_3 -1 e EuXO_3 -2 nos estados de *spin up* e *down*. A linha traceja vermelha indica o nível de Fermi.

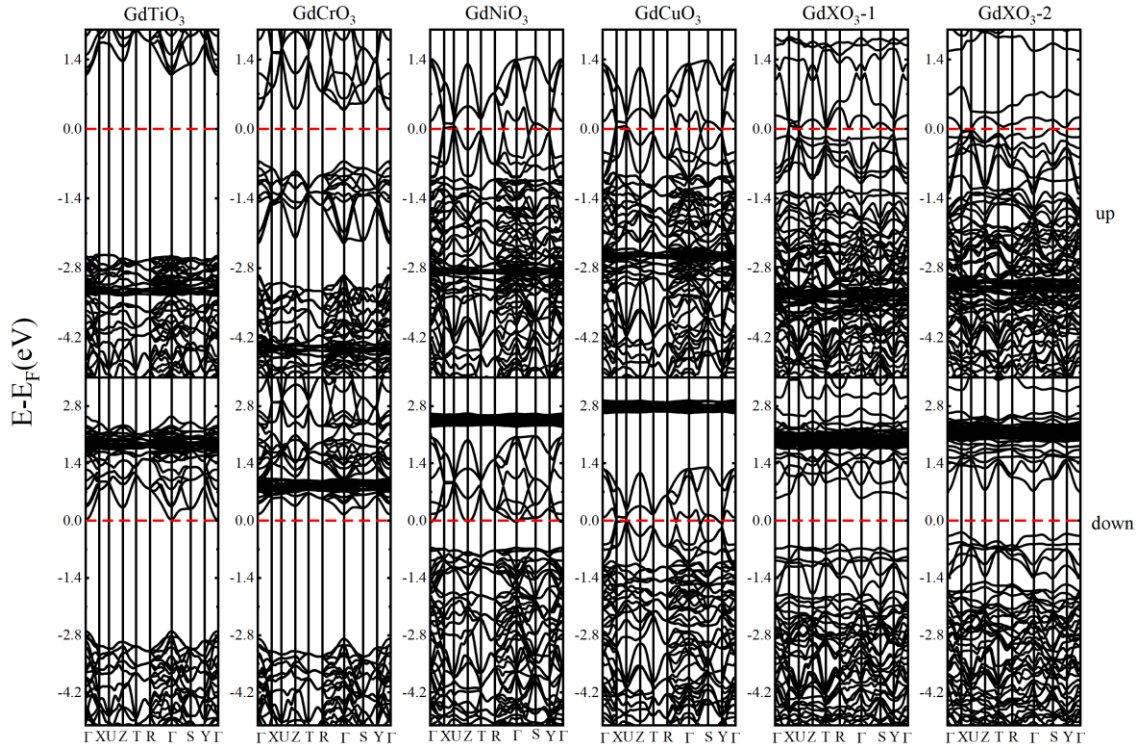


Figura 5-21: Estrutura de bandas com orbital 4f com o GdTiO_3 , GdCrO_3 , GdNiO_3 , GdCuO_3 , GdXO_3 -1 e GdXO_3 -2 nos estados de *spin up* e *down*. A linha traceja vermelha indica o nível de Fermi.

Nas Figura 5-19, Figura 5-20 e Figura 5-21, apresentamos a estrutura de bandas dos sistemas ReBO_3 (onde $B = \text{Ti, Cr, Ni e Cu}$) e suas misturas, levando em consideração a camada 4f das terras raras. As estruturas de bandas obtidas para os sistemas EuCrO_3 , EuNiO_3 , GdTiO_3 e GdCrO_3 estão em consonância com os dados da literatura (Bettir, Bekhti, Baira, & Khenata, 2022; Jain, et al., 2013).

É fundamental destacar que, ao utilizar o mesmo parâmetro de rede para as misturas e os sistemas ReBO_3 , pode haver divergências na natureza eletrônica (metálico, semicondutor ou isolante), como observado no caso do EuCrO_3 . Inicialmente, nota-se o surgimento de uma banda extremamente densa, que corresponde à camada 4f das terras raras. Essa camada tende a situar-se abaixo ou no nível de Fermi no spin up, enquanto se encontra consideravelmente acima do nível de Fermi no spin down.

Nos sistemas que contêm Eu e Sm, todos se tornam metálicos no spin up em função da influência da camada 4f. Em contrapartida, nos sistemas que incluem Gd, a camada 4f se posiciona distante do nível de Fermi tanto no spin up quanto no spin down. Essa característica pode explicar a ausência de variações no momento magnético observadas nos sistemas com Gd.

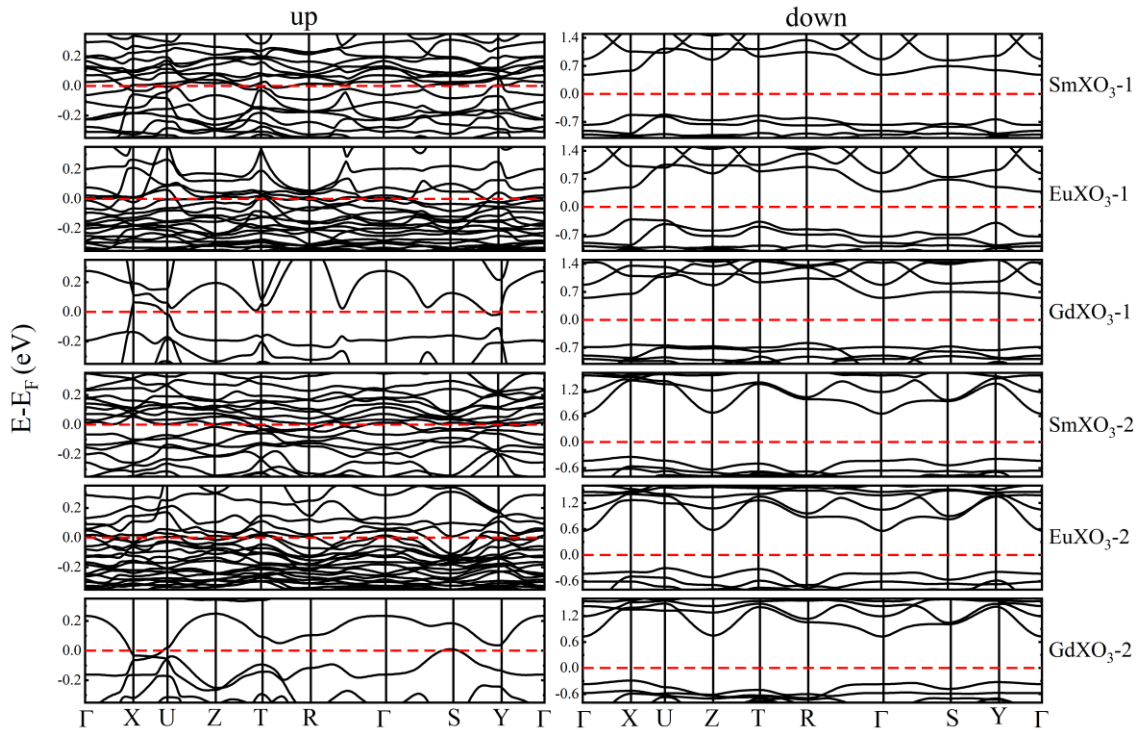


Figura 5-22: Estrutura de bandas para as misturas. A linha tracejada indica o nível de Fermi.

Na Figura 5-22, apresentamos a estrutura de bandas das configurações 1 e 2 próximas à energia de Fermi para as três terras raras. Para os sistemas GdXO_3 , tanto com quanto sem a presença da camada 4f, não se observam mudanças perceptíveis. No caso do SmXO_3 , a camada 4f demonstra uma maior dispersão, enquanto no EuXO_3 , essa camada se concentra em uma região menor.

No spin down, o EuXO_3 na configuração 1 exibe uma banda de valência com vales mais bem definidos em comparação aos sistemas SmXO_3 na mesma configuração. A banda de condução, por sua vez, apresenta mudanças mais significativas nos pontos X e S. Para a configuração 2, tanto o SmXO_3 quanto o GdXO_3 exibem a mesma estrutura de bandas. Contudo, o EuXO_3 na configuração 2 apresenta diferenças consideráveis ao longo do caminho Γ -X-U-Z-T na banda de valência e nos pontos X, Z e Y na banda de condução.

O SmXO_3 apresenta um gap indireto X- Γ de 1.00 eV e 0.98 eV para as configurações 1 e 2, respectivamente. O EuXO_3 também apresenta gaps indiretos em ambas as configurações, sendo 0.69 eV na configuração 1, envolvendo os pontos X- Γ , e 0.89 eV na configuração 2, correspondendo ao caminho T- Γ . As duas configurações do GdXO_3 apresentam um gap indireto similar ao observado nos casos sem a camada 4f, com um valor de 1.09 eV na configuração 1 (R- Γ) e 0.98 eV na configuração 2 (X- Γ).

Na Tabela 5-8, reunimos os valores de gap das duas configurações dos sistemas ReXO_3 (onde Re = Sm, Eu, Gd). A camada 4f afetou especialmente o gap do EuXO_3 , resultando em uma diminuição de 37% na configuração 1 e 14% na configuração 2. Em contrapartida, os sistemas SmXO_3 e GdXO_3 apresentaram reduções no valor do gap inferiores a 8%.

Tabela 5-8: Valores de *gap* para as configurações 1 e 2 do ReXO_3 (Re= Sm, Eu e Gd).

Sistema	Sem 4f (eV)	Com 4f (eV)
SmXO_3 -1	1.09 (R- Γ)	1.00 (X- Γ)
SmXO_3 -2	1.04 (X- Γ)	0.98 (X- Γ)
EuXO_3 -1	1.09 (R- Γ)	0.69 (X- Γ)
EuXO_3 -2	1.04 (X- Γ)	0.89 (T- Γ)
GdXO_3 -1	1.09 (R- Γ)	1.09 (R- Γ)
GdXO_3 -2	1.04 (X- Γ)	0.98 (X- Γ)

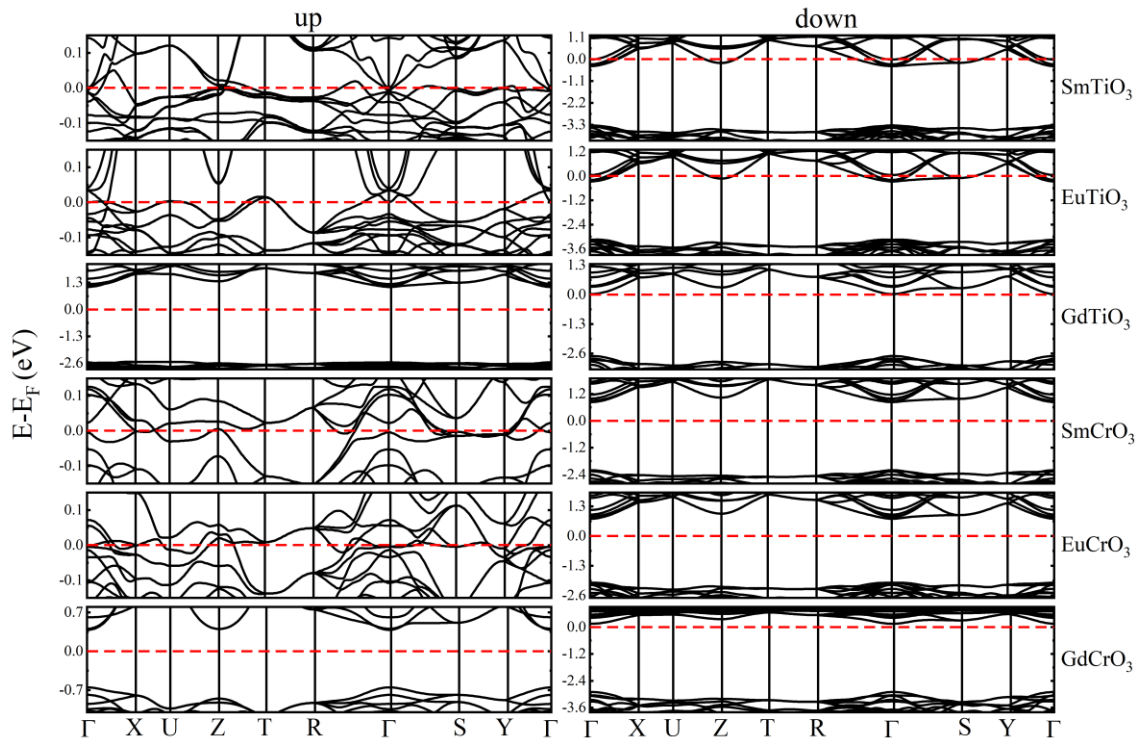


Figura 5-23: Estrutura de bandas dos sistemas ReTiO_3 e ReCrO_3 com 4f.

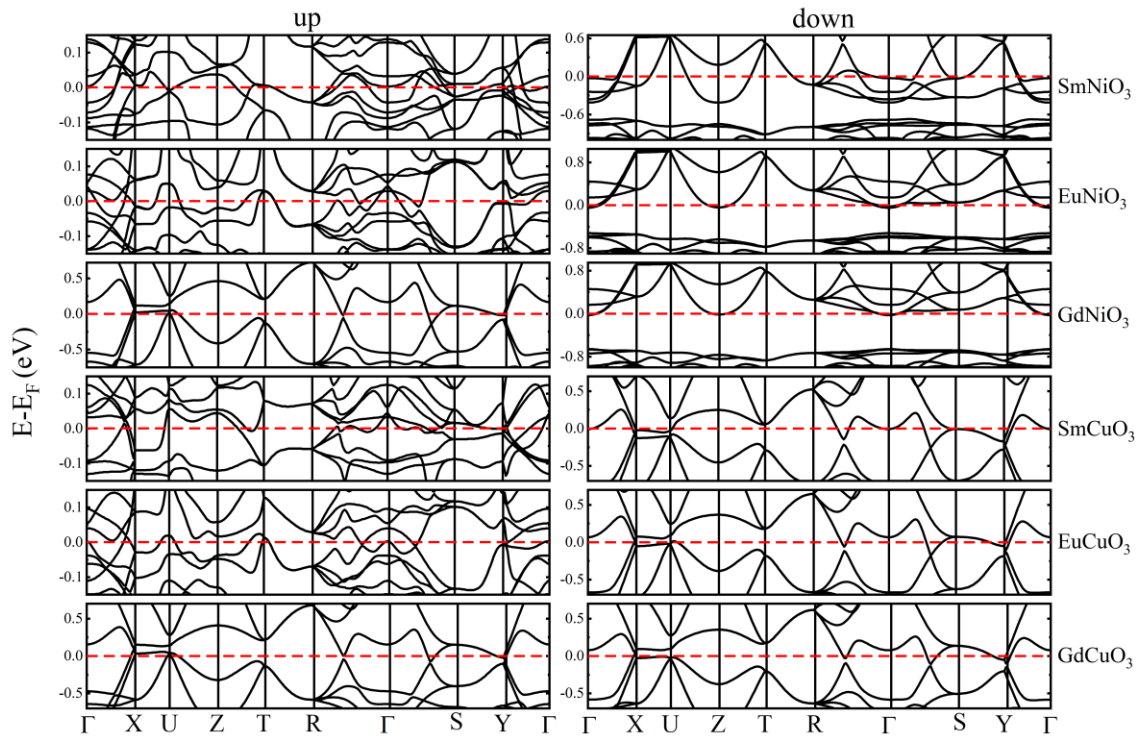


Figura 5-24: Estrutura de bandas dos sistemas puros ReNiO_3 e ReCuO_3 com 4f.

Nas Figura 5-23 e 5.24, apresentamos a estrutura de bandas dos sistemas com um único metal em função da terra rara, próximos ao nível de Fermi. Os sistemas ReTiO_3 demonstram natureza condutora tanto no spin up quanto no spin down para Sm e Eu quando a camada 4f está presente. Essa camada 4f nas terras raras alterou a natureza dos sistemas no spin down, permitindo observar o efeito do momento magnético de $-0.5295 \mu_B$ para o Ti no GdTiO_3 . De modo geral, observa-se uma inversão dos estados de spin: o spin up do GdTiO_3 assemelha-se às bandas do SmTiO_3 e EuTiO_3 no spin down, e vice-versa.

O GdTiO_3 apresenta um gap indireto (X- Γ) de 3.6 eV no spin up, enquanto no spin down há um estado condutor com a banda de condução semi-preenchida no ponto Γ . Para o sistema ReCrO_3 com Sm e Eu, verifica-se um estado condutor no spin up e um estado semicondutor no spin down. No spin up, o GdCrO_3 apresenta um gap direto (Γ - Γ) de 1.04 eV, aproximadamente 7% inferior ao valor observado na configuração sem 4f. No spin down, o gap permanece direto (Γ - Γ) tanto com quanto sem a camada 4f; no entanto, o valor do gap sem 4f era de 3.379 eV, e a presença da camada 4f reduz esse gap em aproximadamente 10% (3.04 eV) para SmCrO_3 , cerca de 20% (2.79 eV) para EuCrO_3 e cerca de 10% (3.04 eV) para GdCrO_3 . A literatura experimental reporta um gap de 2.66 a 2.7 eV para SmCrO_3 (Kayhomayun, Ghani, & Zargoosh, 2020; Panwar, Coondoo, Kumar, Kumar, & Rao, 2019), 2.19 eV para EuCrO_3 e 3.15 eV para GdCrO_3 (Singh, Pandit, & Kumar, 2018).

Os sistemas ReNiO_3 e ReCuO_3 apresentam estados condutores tanto no spin up quanto no spin down. É interessante notar que o gap no spin down do ReNiO_3 aumenta do Sm para o Gd. Nos sistemas que envolvem Cu, apenas a terra rara apresenta um momento magnético expressivo, de modo que apenas as bandas desses elementos sofrem variação de spin up para down.

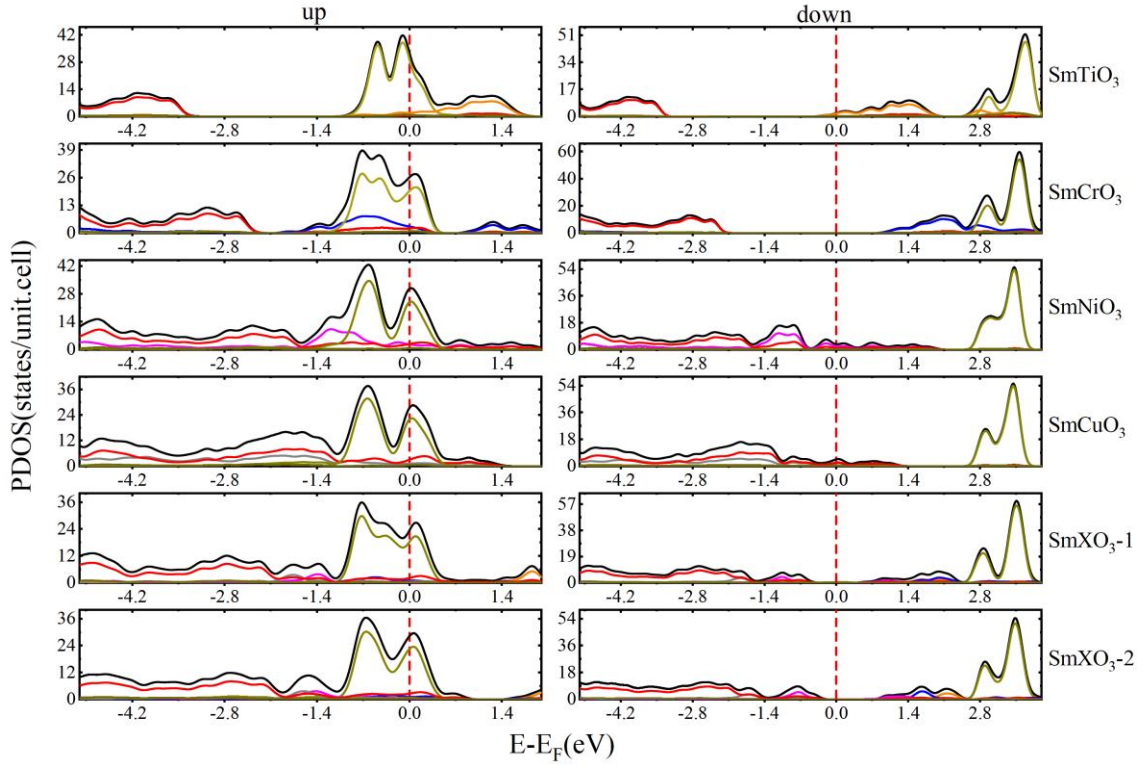


Figura 5-25: Densidade de estados dos sistemas com Sm. As linhas solidas são Total (preto), 2p-O (vermelho), 3d-Ti (laranja), 3d-Cr (azul), 3d-Ni (magenta), 3d-Cu (cinza) e 4f-Sm (amarelo-escuro). A linha traceja vermelha indica o nível de Fermi.

Na Figura 5-25, apresentamos as densidades de estado de todos os sistemas que envolvem Sm. No spin up, os sistemas SmCrO₃ e SmXO₃-1 apresentam três picos no nível de Fermi atribuídos à camada 4f. Em contrapartida, os sistemas SmTiO₃, SmNiO₃, SmCuO₃ e SmXO₃-2 exibem apenas dois picos bem definidos. Em ambos os casos, observa-se que o pico correspondente à camada 4f no nível de Fermi apresenta uma densidade de estados inferior.

No spin down, os picos trocam de posição, com a maior densidade de elétrons na camada 4f posicionando-se mais distante do nível de Fermi. Além disso, esses picos se encontram aproximadamente na mesma energia em relação ao nível de Fermi para todos os sistemas analisados.

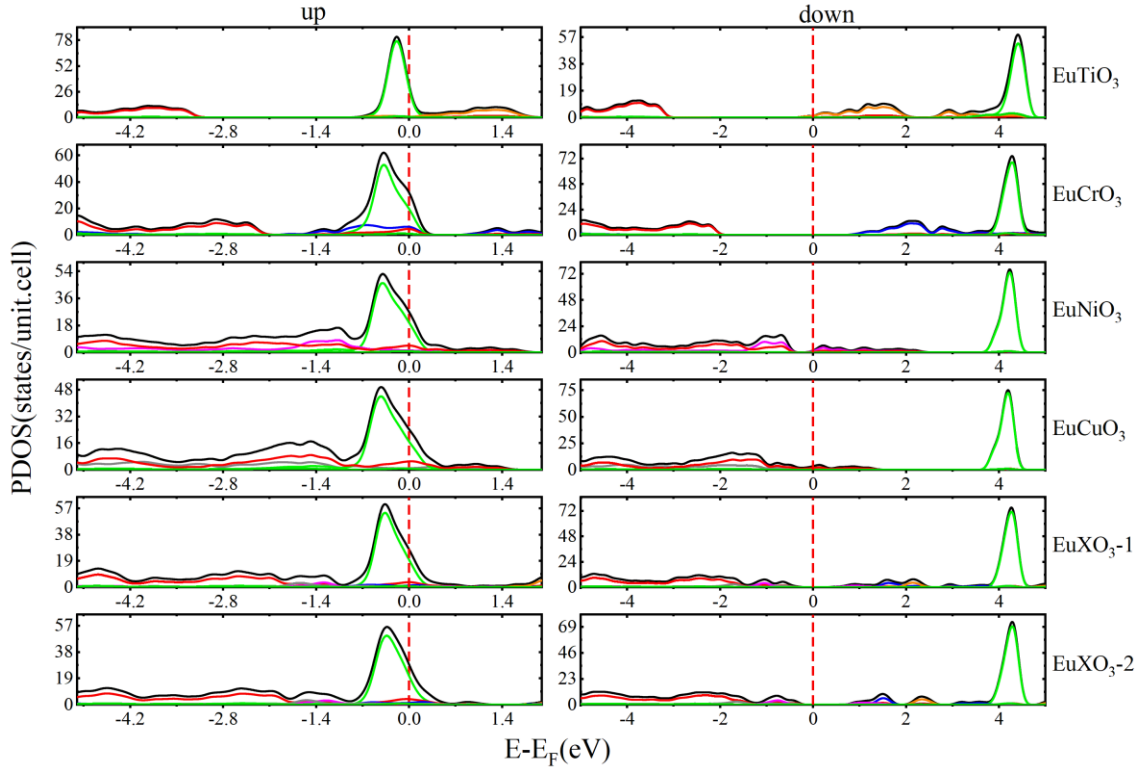


Figura 5-26: Densidade de estados dos sistemas com Eu. As linhas solidas são total (preto), 2p-O (vermelho), 3d-Ti (laranja), 3d-Cr (azul), 3d-Ni (magenta), 3d-Cu (cinza) e 4f-Eu (verde). A linha traceja vermelha indica o nível de Fermi.

Na Figura 5-26, apresentamos as densidades de estado dos sistemas que contêm Eu. No spin up, observa-se apenas um pico correspondente ao orbital 4f em todos os sistemas, com o nível de Fermi situado na extremidade desse pico em cada um deles. O sistema EuTiO_3 é o único que apresenta uma camada 4f estreita tanto no spin up quanto no spin down.

Os sistemas EuNiO_3 e EuCuO_3 exibem um ombro no pico do orbital 4f, uma característica que não é observada nos demais sistemas analisados. No spin down, o orbital 4f-Eu mantém-se aproximadamente na mesma energia para todos os sistemas, indicando uma uniformidade nessa configuração.

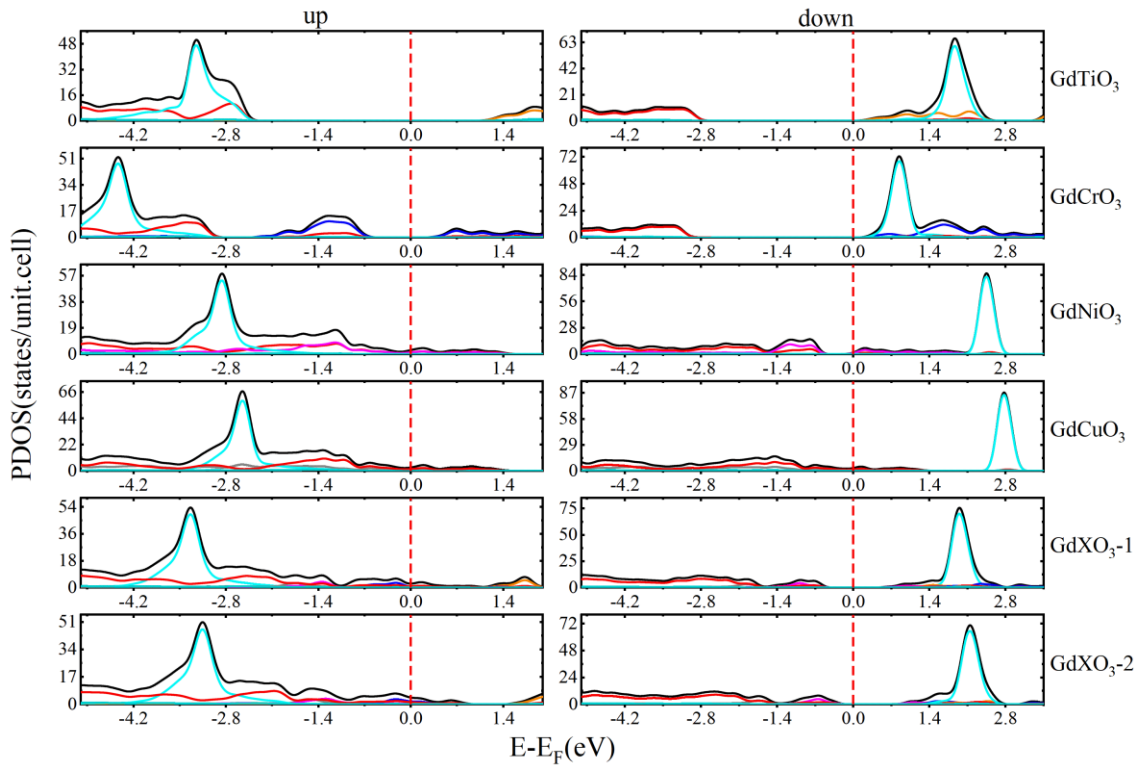


Figura 5-27: Densidade de estados dos sistemas com Gd. As linhas solidas são Total (preto), 2p-O (vermelho), 3d-Ti (laranja), 3d-Cr (azul), 3d-Ni (magenta), 3d-Cu (cinza) e 4f-Gd (ciano). A linha traceja vermelha indica o nível de Fermi.

Na Figura 5-27, apresentamos as densidades de estado dos sistemas contendo Gd. Os sistemas GdTiO_3 e GdCrO_3 são os únicos que apresentam o orbital 4f próximo ao nível de Fermi. No spin up do GdTiO_3 , a banda de valência é dominada pelos orbitais 4f-Gd e 2p-O, enquanto a banda de condução é predominantemente composta pelo orbital 3d-Ti. Observa-se uma mudança na natureza dos sistemas quando se considera a presença da camada 4f, que se manifesta como semicondutora, em contraste com a natureza metálica dos sistemas sem 4f. Essa configuração sugere uma ligação de caráter covalente entre o orbital 2p-O e o 4f-Gd.

No spin down do GdCrO_3 , a camada 4f contribui para a banda de condução. Comparativamente, no spin down, os sistemas GdTiO_3 , $\text{GdXO}_3\text{-1}$ e $\text{GdXO}_3\text{-2}$ exibem o orbital 4f-Gd significativamente mais próximo do nível de Fermi em relação aos sistemas GdNiO_3 e GdCuO_3 . Ao analisarmos o comportamento do orbital 4f nos estados de spin up e down, nota-se que, enquanto no spin up o orbital 4f se encontra distante do nível de Fermi, no spin down ele se aproxima desse nível. Essa tendência é evidente nos sistemas GdCrO_3 e GdNiO_3 .

Nas Figura 5-25, Figura 5-26 e Figura 5-27, observamos que abaixo de -2 eV, o principal contribuinte é o orbital 2p-O, tanto no spin up quanto no spin down,

desconsiderando a contribuição do 4f-Gd. Adicionalmente, os sistemas ReTiO_3 , ReCrO_3 , ReXO_3 -1 e ReXO_3 -2 apresentam essa região dominada pelo orbital 2p-O, enquanto nos sistemas ReNiO_3 e ReCuO_3 , o orbital 2p-O deixa de ser o único contribuinte nessa faixa de energia.

A escala das Figura 5-25, Figura 5-26 e Figura 5-27 não favorece a análise detalhada dos orbitais atômicos dos metais e dos oxigênios que compõem os sistemas. Portanto, torna-se necessário construir gráficos adicionais que excluam a densidade total e o orbital 4f, permitindo uma análise mais clara dos orbitais individuais.

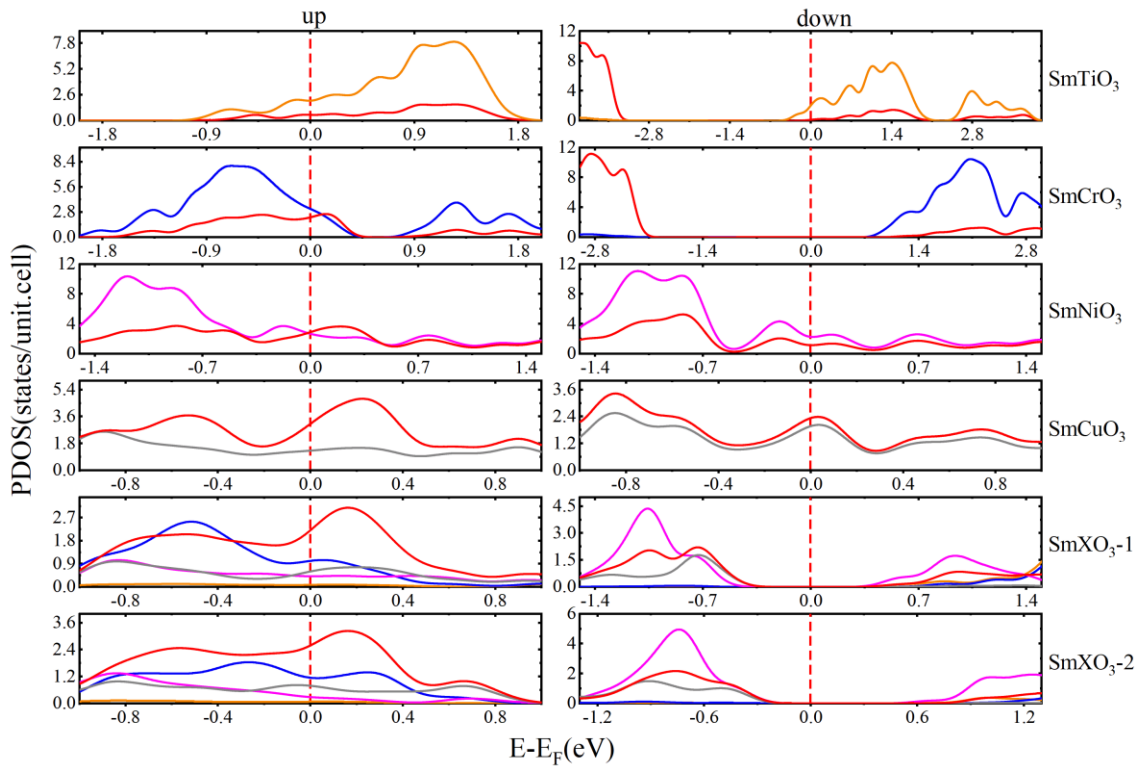


Figura 5-28: Densidade de estados dos sistemas com Sm sem a camada 4f e a densidade total. As linhas solidas são 2p-O (vermelho), 3d-Ti (laranja), 3d-Cr (azul), 3d-Ni (magenta) e 3d-Cu (cinza). A linha traceja vermelha indica o nível de Fermi.

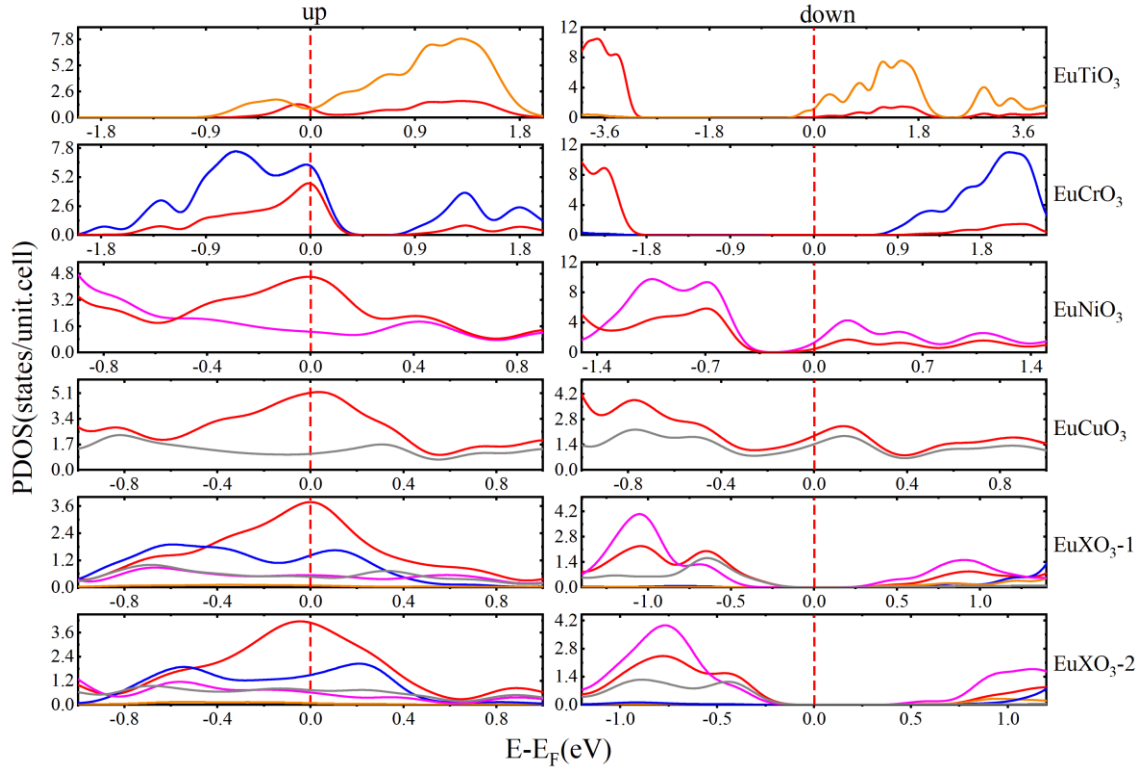


Figura 5-29: Densidade de estados dos sistemas com Eu sem a camada 4f e a densidade total. As linhas solidas são 2p-O (vermelho), 3d-Ti (laranja), 3d-Cr (azul), 3d-Ni (magenta) e 3d-Cu (cinza). A linha traceja vermelha indica o nível de Fermi.

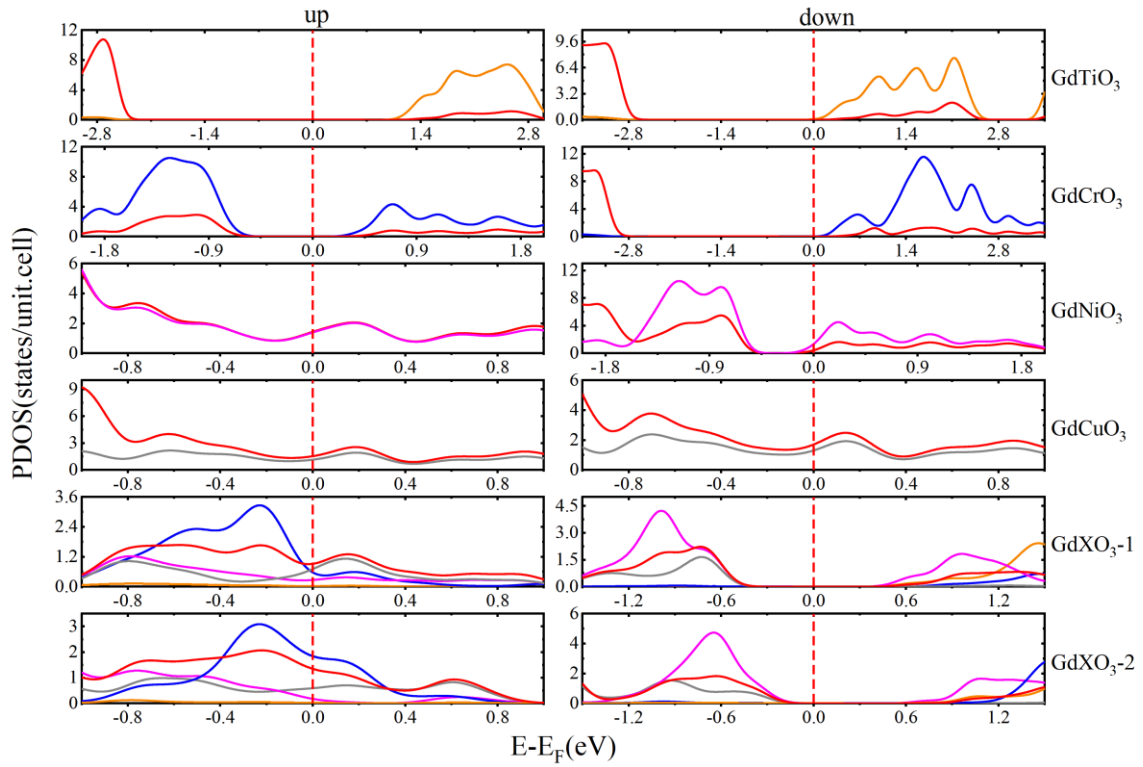


Figura 5-30: Densidade de estados dos sistemas com Gd sem a camada 4f e a densidade total. As linhas solidas são 2p-O (vermelho), 3d-Ti (laranja), 3d-Cr (azul), 3d-Ni (magenta) e 3d-Cu (cinza). A linha traceja vermelha indica o nível de Fermi.

Nas Figura 5-28, Figura 5-29 e Figura 5-30, apresentamos a densidade de estados de todos os sistemas, excluindo o orbital 4f e a densidade total. Observamos que o orbital 4f afetou principalmente o orbital 2p-O, um comportamento esperado, uma vez que os átomos de terras raras estão cercados por oxigênios. A contribuição do orbital 2p-O para o nível de Fermi aumenta ao se transitar do SmTiO_3 para o SmXO_3 -2 e do EuTiO_3 para o EuXO_3 -2.

De maneira geral, o orbital 2p-O apresenta um máximo central no nível de Fermi para Eu e um máximo levemente deslocado acima do nível de Fermi para Sm. Esse comportamento pode ser atribuído à centralização (Eu) e descentralização (Sm) do orbital 4f em relação ao nível de Fermi. No spin up dos sistemas com Eu, a contribuição do orbital 2p-O, em relação ao metal, aumenta à medida que se passa do Ti para o Cu. É interessante notar que o SmNiO_3 apresenta um comportamento semelhante ao do GdNiO_3 , que serve como referência de comparação.

Nas misturas, a principal mudança observada é que o orbital 3d-Cr se torna o maior contribuinte para o nível de Fermi. Os orbitais 3d-Ni e 3d-Cu apresentam aproximadamente a mesma contribuição na mistura 1, enquanto o 3d-Cu contribui um pouco mais que o orbital 3d-Ni na mistura 2. No spin down, não observamos mudanças significativas, pois o orbital 4f permanece muito acima do nível de Fermi. Nas misturas, há uma maior nitidez nos dois picos do orbital 2p-O na banda de valência.

Para aprofundar o estudo sobre o efeito das terras raras nos oxigênios que compõem o octaedro BO_6 , realizaremos figuras semelhantes às mostradas na Figura 5-17 para cada sistema, variando a terra rara.

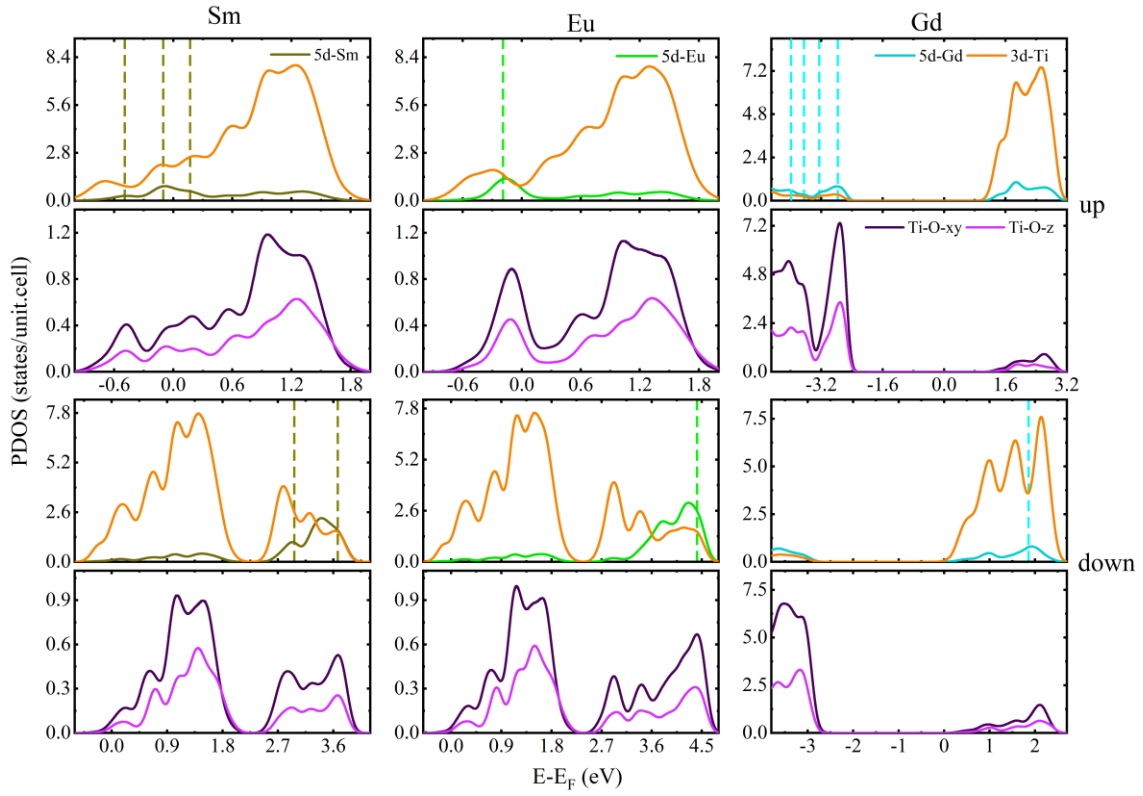


Figura 5-31: Densidade de estados dos sistemas SmTiO_3 , EuTiO_3 e GdTiO_3 com respeito a contribuição dos oxigênios que compõem o octaedro. A linha solida roxo escuro indicam oxigênios no plano do octaedro e a linha solida roxo claro indica os oxigênios periculares a esse plano. As linhas verticais tracejadas indicam os máximos do orbital 4f.

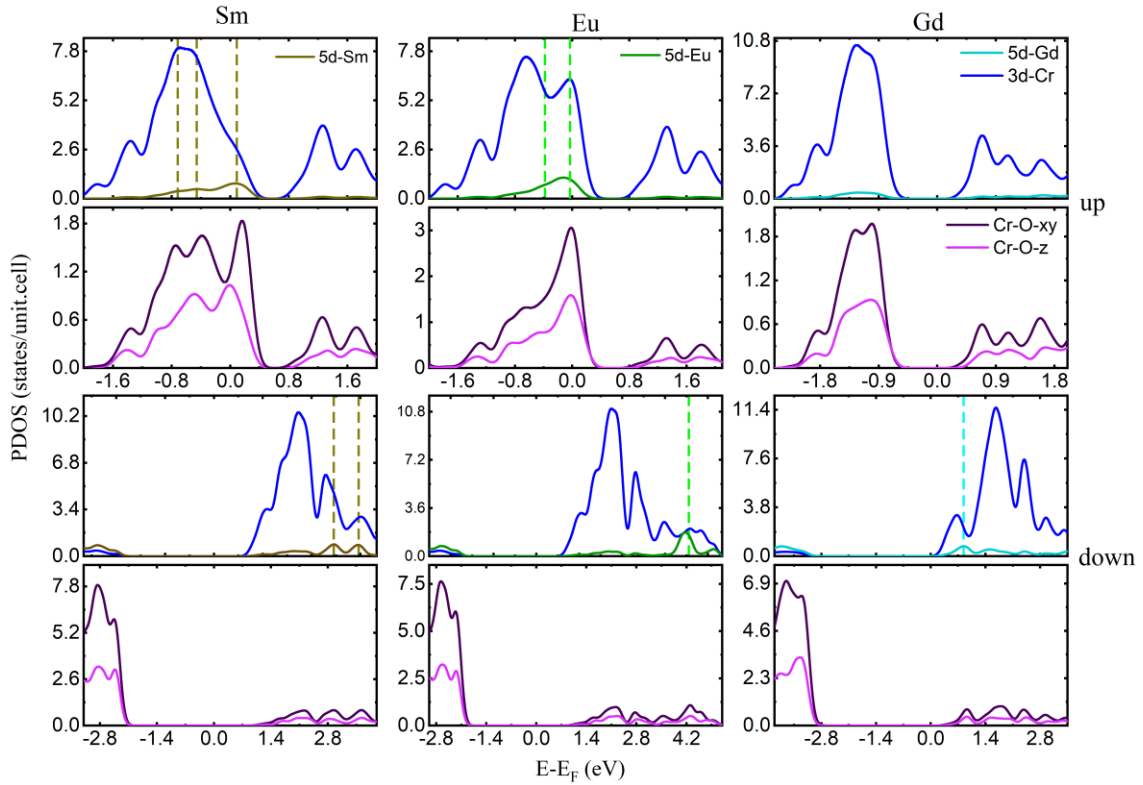


Figura 5-32: Densidade de estados dos sistemas SmCrO_3 , EuCrO_3 e GdCrO_3 com respeito a contribuição dos oxigênios que compõem o octaedro. A linha solida roxo escuro indicam oxigênios no plano do octaedro e a linha solida roxo claro indica os oxigênios periculares a esse plano. As linhas verticais tracejadas indicam os máximos do orbital 4f.

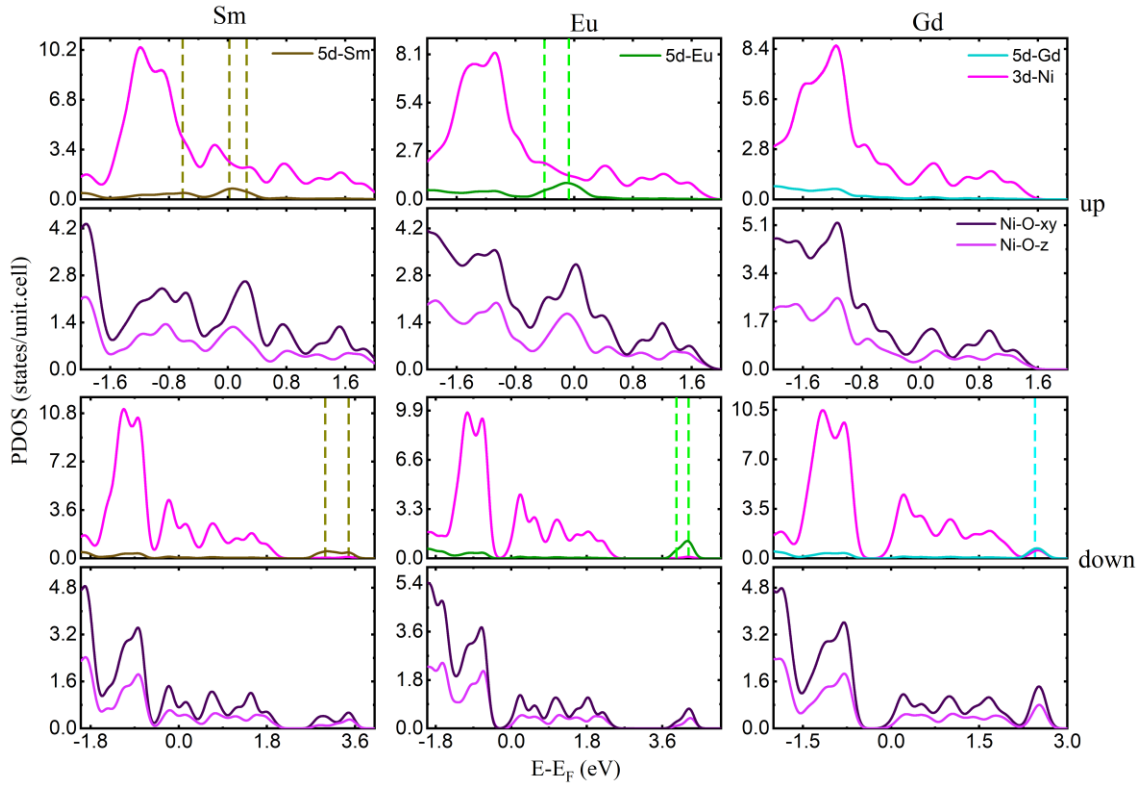


Figura 5-33: Densidade de estados dos sistemas SmNiO_3 , EuNiO_3 e GdNiO_3 com respeito a contribuição dos oxigênios que compõem o octaedro. A linha solida roxo escuro indicam oxigênios no plano do octaedro e a linha solida roxo claro indica os oxigênios periculares a esse plano. As linhas verticais tracejadas indicam os máximos do orbital 4f.

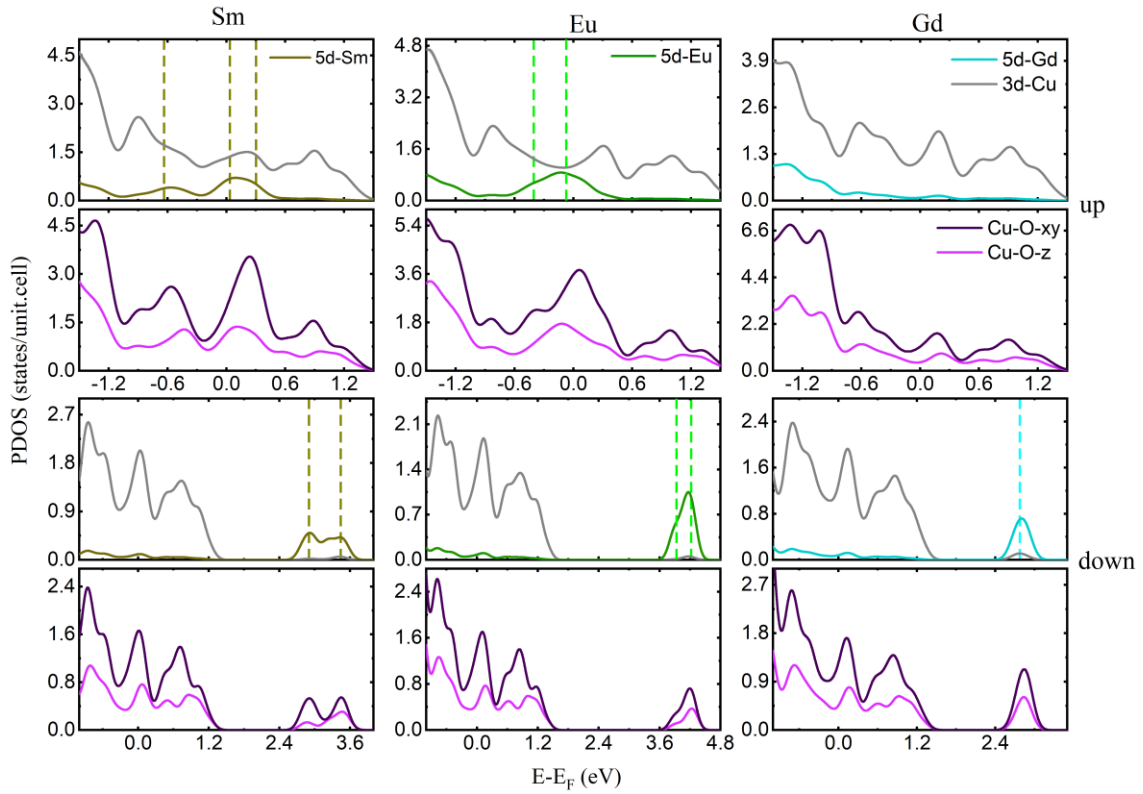


Figura 5-34: Densidade de estados dos sistemas SmCuO_3 , EuCuO_3 e GdCuO_3 com respeito a contribuição dos oxigênios que compõem o octaedro. A linha solida roxo escuro indicam oxigênios no plano do octaedro e a linha solida roxo claro indica os oxigênios periculares a esse plano. As linhas verticais tracejadas indicam os máximos do orbital 4f.

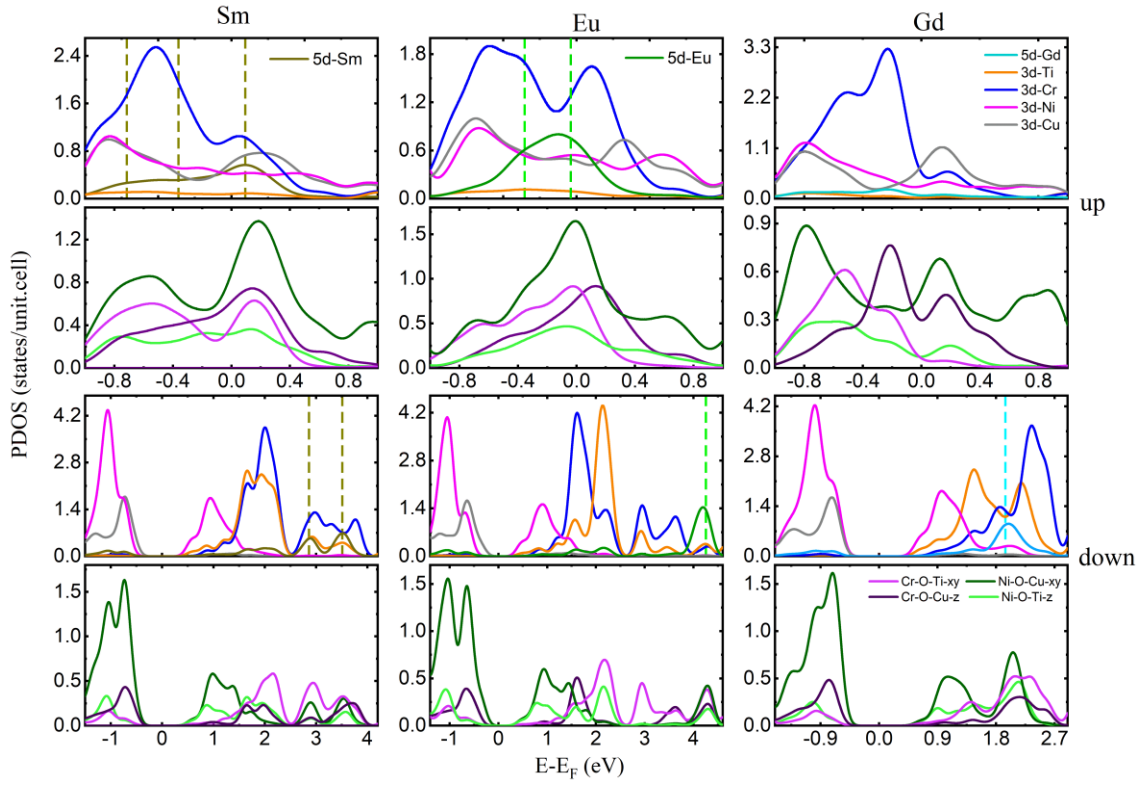


Figura 5-35: Densidade de estados dos sistemas $\text{SmXO}_3\text{-1}$, $\text{EuXO}_3\text{-1}$ e $\text{GdXO}_3\text{-1}$ com respeito a contribuição dos oxigênios que compõem o octaedro. Nas misturas temos as ligações: Cr-O-Ti (roxo claro), Cr-O-Cu (roxo escuro), Ni-O-Ti (verde claro) e Ni-O-Cu (verde escuro). As linhas verticais tracejadas indicam os máximos do orbital 4f.

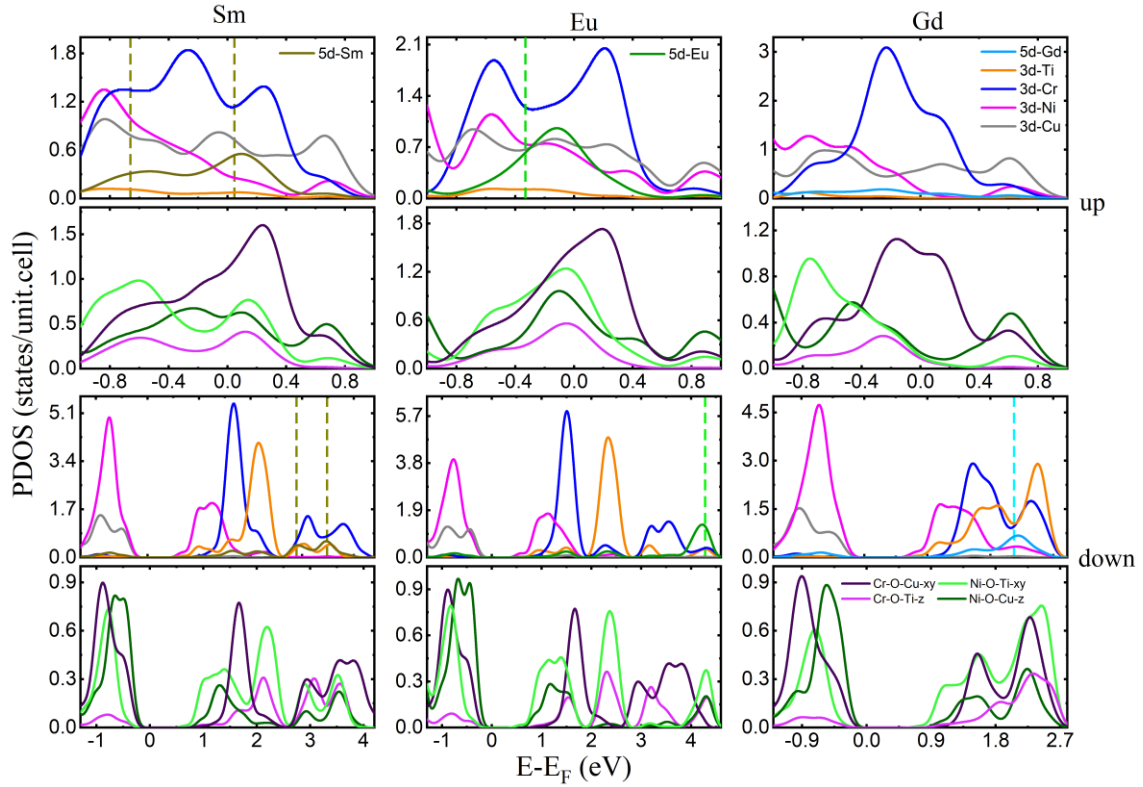


Figura 5-36: Densidade de estados dos sistemas $\text{SmXO}_3\text{-2}$, $\text{EuXO}_3\text{-2}$ e $\text{GdXO}_3\text{-2}$ com respeito a contribuição dos oxigênios que compõem o octaedro. Nas misturas temos as ligações: Cr-O-Ti (roxo claro), Cr-O-Cu (roxo escuro), Ni-O-Ti (verde claro) e Ni-O-Cu (verde escuro). As linhas verticais tracejadas indicam os máximos do orbital 4f.

Na Figura 5-31, apresentamos a densidade de estados dos oxigênios que formam o octaedro TiO_6 nos sistemas SmTiO_3 , EuTiO_3 e GdTiO_3 . De maneira geral, observa-se que o orbital 2p-O dos oxigênios no plano xy contribui mais do que os oxigênios ao longo do eixo z. Tanto no spin up quanto no spin down, longe dos máximos do orbital 4f, o orbital 2p-O nos sistemas SmTiO_3 e EuTiO_3 apresenta um perfil bastante similar ao do orbital 3d-Ti. Próximo à posição dos máximos do orbital 4f, o orbital 2p-O tende a exibir uma forte divergência. No sistema GdTiO_3 , no spin up, os oxigênios apresentam um máximo estreito na banda de valência. No spin down, para o sistema SmTiO_3 , o orbital 2p-O mostra um máximo em 3.6 eV, correspondente ao máximo do orbital 4f, além de um segundo máximo em 2.8 eV, que se relaciona ao orbital 3d-Ti. Um comportamento análogo é observado para o Eu, onde o perfil do orbital 2p-O é igual ao máximo do orbital 4f. Em GdTiO_3 , no spin down, notamos que, ao contrário do spin up, há uma banda de condução com um máximo largo do orbital 2p-O. Na interação entre os orbitais 4f e 2p-O, não se observa uma preferência clara entre os oxigênios no plano xy ou na direção z.

Na Figura 5-32, exibimos a densidade de estados dos oxigênios que formam o octaedro CrO_6 nos sistemas SmCrO_3 , EuCrO_3 e GdCrO_3 . Para SmCrO_3 e EuCrO_3 , os oxigênios no plano xy apresentam um perfil similar ao do orbital 4f. No entanto, apenas no sistema com Eu, os oxigênios do eixo z possuem o mesmo perfil que os do plano xy. Em SmCrO_3 , os oxigênios do eixo z apresentam menos máximos na região correspondente ao orbital 4f-Sm, e os máximos presentes não estão alinhados com os do plano xy. Além disso, no nível de Fermi, ambos os tipos de oxigênios contribuem de maneira equivalente.

Na Figura 5-33, apresentamos a densidade de estados dos oxigênios que formam o octaedro NiO_6 nos sistemas SmNiO_3 , EuNiO_3 e GdNiO_3 . No spin up, os oxigênios do plano xy e do eixo z exibem perfis diferentes no nível de Fermi, com destaque para os oxigênios de EuNiO_3 , onde os do plano xy apresentam um máximo estreito e os do eixo z apresentam um máximo mais amplo. No spin down, na posição do máximo do orbital 4f, observamos a presença do orbital 3d-Ni apenas no GdNiO_3 . O perfil dos oxigênios se assemelha muito ao do orbital 4f em todos os sistemas analisados.

Na Figura 5-34, apresentamos a densidade de estados dos oxigênios que formam o octaedro CuO_6 nos sistemas SmCuO_3 , EuCuO_3 e GdCuO_3 . No spin up, observamos que a diferença na contribuição dos oxigênios no plano xy e no eixo z diminui consideravelmente em SmCuO_3 em comparação com GdCuO_3 . Por outro lado, no sistema

EuCuO_3 , mantém-se a proporção esperada da contribuição dos oxigênios que compõem o octaedro. Além disso, em torno do nível de Fermi, nota-se uma diferença drástica na contribuição dos oxigênios em SmCuO_3 . Logo abaixo do nível de Fermi, os oxigênios do plano xy contribuem de maneira semelhante aos do eixo z, enquanto logo acima do nível de Fermi observamos a proporção de contribuição esperada. No spin down, não se verifica uma diferença marcante na contribuição dos oxigênios que compõem os octaedros no nível de Fermi em todos os sistemas. O comportamento dos oxigênios na região do orbital 4f é análogo ao observado nos sistemas com Ni. Ademais, ao contrário do GdNiO_3 , no GdCuO_3 , o orbital 3d-Cu não apresenta uma contribuição significativa.

Na Figura 5-35, exibimos a densidade de estados dos oxigênios que formam o octaedro XO_6 nos sistemas SmXO_3 -1, EuXO_3 -1 e GdXO_3 -1. No spin up, o nível de Fermi é dominado pelos oxigênios do plano Ni-O-Cu-xy. Os outros oxigênios contribuem de maneiras distintas entre os sistemas. Nos sistemas sem a camada 4f, os oxigênios que compõem o octaedro CuO_6 eram os mais relevantes no nível de Fermi. A presença do orbital 4f resultou em um aumento na contribuição de todos os oxigênios, especialmente os Cr-O-Ti-xy, cuja contribuição era praticamente nula anteriormente. Agora, esses oxigênios contribuem um pouco mais (no caso de EuXO_3 -1) ou um pouco menos (no caso de SmXO_3 -1) do que os oxigênios Cr-O-Cu-z. No spin down, a maior diferença na contribuição dos oxigênios ocorre na banda de valência em -1.2 eV, onde se observa um aumento na contribuição dos oxigênios Ni-O-Ti-z nos sistemas com e sem 4f. Na banda de condução, os oxigênios mais significativos são aqueles que compõem o octaedro NiO_6 , sendo os do plano xy os que mais contribuem.

Na Figura 5-36, apresentamos a densidade de estados dos oxigênios que formam o octaedro XO_6 nos sistemas SmXO_3 -2, EuXO_3 -2 e GdXO_3 -2. No spin up, todos os sistemas mostram que os oxigênios Cr-O-Cu-xy são os mais relevantes no nível de Fermi. Além disso, nos sistemas SmXO_3 -2 e GdXO_3 -2, os oxigênios apresentam uma diferença significativa de contribuição em relação a outros oxigênios. No sistema EuXO_3 -2, a contribuição dos oxigênios Cr-O-Cu-xy é próxima à dos oxigênios Ni-O-Ti-xy, embora ainda maior.

No caso de SmXO_3 -2, os oxigênios Ni-O-Ti-xy e Ni-O-Cu-z contribuem de forma similar para o nível de Fermi. Por outro lado, em EuXO_3 -2, os oxigênios Ni-O-Ti-xy têm uma contribuição superior em relação aos oxigênios Ni-O-Cu-z, mas não na proporção

esperada. Os oxigênios Cr-O-Ti-z são os que menos contribuem, tanto nos sistemas com Sm quanto nos com Eu.

No spin down, a banda de condução é dominada pelos oxigênios em torno do Ni, com os oxigênios Ni-O-Cu-z sendo relevantes apenas nos sistemas $\text{SmXO}_3\text{-2}$ e $\text{EuXO}_3\text{-2}$. Na banda de valência, a contribuição é majoritariamente dos oxigênios ao redor do Ni e dos oxigênios Cr-O-Cu-xy. Como não há contribuição do orbital 3d-Cr na banda de valência, a contribuição dos oxigênios Cr-O-Cu-xy se deve principalmente à interação O-Cu, assim como os oxigênios Ni-O-Ti-xy, que estão presentes na banda de valência devido à ligação Ni-O.

Ao considerarmos a camada de valência das terras raras, conseguimos explicar alguns resultados. O Sm apresenta uma camada 4f contendo 6 elétrons no spin up, enquanto o Eu tem 7 elétrons. Quando ocorre a quebra de degenerescência, o orbital 4f contribui apenas para o spin up. No spin down, o orbital 4f se posiciona bem acima da banda de condução. O Gd, por sua vez, tem uma camada 4f com 7 elétrons e uma camada 5d com 1 elétron up. Como a camada 4f não é mais a camada de valência, sua presença está distante do nível de Fermi. Assim, no spin up, o orbital 4f fica abaixo do nível de Fermi (com 7 elétrons), enquanto no spin down, ele se posiciona acima da banda de condução, pois está vazio. O Sm e o Eu preferem o compartilhamento de elétrons, enquanto o Gd tende a perder o elétron da camada 5d.

5.2.3 Efeitos da pressão nos sistemas misturados

Nessa sessão, aplicaremos pressão aos sistemas misturados, considerando o efeito do orbital 4f até 40 GPa. Os parâmetros de rede em função da pressão foram obtidos e, a partir deles, calculamos o módulo de compressibilidade volumétrico e parciais, utilizando a equação de estado Birch-Murnaghan. Selecionamos pressões de 0, 10, 20 e 30 GPa para calcular a estrutura de bandas e a densidade de estados.

Ao permitir que os sistemas misturados ajustem seus parâmetros de rede até atingir a pressão de 0 GPa, observamos que as configurações 1 e 2 apresentam valores distintos para os parâmetros de rede (a, b, c). Essa diferença pode influenciar a interação entre os orbitais e, conseqüentemente, as propriedades eletrônicas e magnéticas dos sistemas. Com o aumento da pressão, é esperado que a estrutura eletrônica e as propriedades magnéticas mudem, refletindo nas densidades de estados e nas estruturas de

bandas calculadas para cada pressão selecionada. A partir da Tabela 5-9 vemos que a diferença percentual dos parâmetros de rede da configuração 2 em relação a configuração 1 é são (+0.1%, +2.4 %, -1.6 %), (-0.2 %, +1.7%, -0.6 %) e (+0.4 %, +2.3 %, -2.1 %) para o Sm, Eu e Gd, respectivamente. Podemos observar que as variações ocorrem principalmente nas direções *b* e *c* indicando que os átomos apresentam maior mobilidade nessas direções do que na direção *a*. Já em relação aos parâmetros experimentais a variação percentual é (+0.4 %, -0.7 %, +1.8 %) para SmXO₃-1, (+1.7 %, -1.0 %, +1.0 %) para EuXO₃-1, (+0.2 %, -0.4 %, +2.4 %) para GdXO₃-1, (+0.5 %, +1.6 %, +0.2 %) para SmXO₃-2, (+1.5 %, +0.7 %, +0.4 %) para EuXO₃-2 e (+0.5 %, +1.9 %, +0.3 %) para GdXO₃-2. De maneira geral, observamos uma discrepância mínima entre os parâmetros teóricos e experimentais sob pressão zero. Essa pequena diferença sugere que os modelos teóricos utilizados para descrever a estrutura e as propriedades dos materiais estão, em grande parte, alinhados com os dados experimentais, refletindo uma boa concordância nas previsões. Essa concordância é fundamental para validar os métodos teóricos e reforçar a confiança nas simulações realizadas.

Tabela 5-9: Parâmetros de rede experimentais em condições ambiente e teóricos em pressão zero e temperatura zero.

Sistemas	a ₀ (Å)		b ₀ (Å)		c ₀ (Å)	
	TEO	EXP	TEO	EXP	TEO	EXP
SmXO ₃ -1	5.418	5.398(1)	5.529	5.569(2)	7.777	7.641(1)
EuXO ₃ -1	5.438	5.347(8)	5.536	5.591(9)	7.707	7.631(1)
GdXO ₃ -1	5.329	5.321(1)	5.599	5.621(2)	7.768	7.585(2)
SmXO ₃ -2	5.424	5.398(1)	5.661	5.569(2)	7.653	7.641(1)
EuXO ₃ -2	5.427	5.347(8)	5.629	5.591(9)	7.663	7.631(1)
GdXO ₃ -2	5.350	5.321(1)	5.727	5.621(2)	7.608	7.585(2)

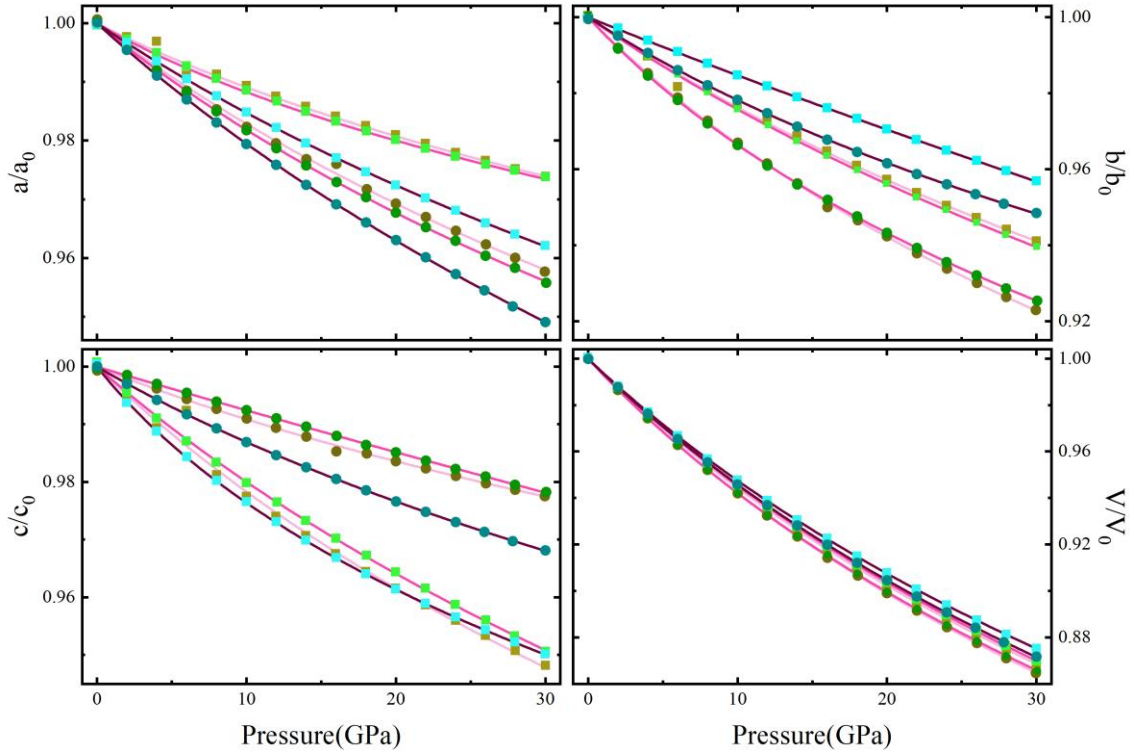


Figura 5-37: Parâmetros de rede em função da pressão e ajuste pela EOS de Birch-Murnaghan em linhas solidas. Os quadrados é a configuração 1 e as esferas a configuração 2. Por cor temos SmXO₃-1 (amarelo-queimado), SmXO₃-2 (amarelo-queimado-escuro), EuXO₃-1 (verde claro), EuXO₃-2 (verde escuro), GdXO₃-1 (ciano) e GdXO₃-2 (ciano-escuro).

Na Figura 5-37, apresentamos a relação entre os parâmetros de rede e o volume em função da pressão, juntamente com o melhor ajuste realizado pela equação de estado de Birch-Murnaghan de terceira ordem. Observamos que o parâmetro de rede a para os sistemas SmXO₃ e EuXO₃ nas configurações 1 e 2 varia de maneira semelhante sob pressão. Na configuração 1, a variação é de aproximadamente 2.6% de 0 GPa até 30 GPa, enquanto na configuração 2 a variação é de 4.3%. Por outro lado, os sistemas com Gd mostram uma variação de 3.8% e 5.1% para as configurações 1 e 2, respectivamente, indicando que, em geral, os sistemas com Sm e Eu apresentam uma variação quase 1% menor que os sistemas com Gd.

Em relação ao parâmetro de rede b , observamos uma inversão no comportamento, onde os sistemas com Sm e Eu apresentam uma maior variação em comparação aos sistemas com Gd. A variação percentual é de 6% para SmXO₃-1 (EuXO₃-1), 4.3% para GdXO₃-1, 7.6% para SmXO₃-2 (EuXO₃-2) e 5.2% para GdXO₃-2, entre 0 GPa e 30 GPa.

O parâmetro de rede c exibe comportamentos distintos nas configurações 1 e 2. Para os sistemas SmXO₃-1, EuXO₃-1 e GdXO₃-1, a variação é similar, com cerca de 5% entre 0 e 30 GPa. Por outro lado, os sistemas SmXO₃-2, EuXO₃-2 e GdXO₃-2 apresentam

uma variação em pressão semelhante à observada para o parâmetro de rede a , com variações numéricas de 2.2% para $\text{SmXO}_3\text{-2}$ ($\text{EuXO}_3\text{-2}$) e 3.2% para $\text{GdXO}_3\text{-2}$.

Até agora, realizamos comparações entre os parâmetros de rede das diferentes terras raras e configurações. Uma análise adicional interessante é a comparação dos parâmetros de rede dentro de um mesmo sistema. Nessa comparação, o parâmetro de rede b apresenta uma variação maior em relação aos parâmetros a e c sob pressão. Este comportamento é típico das perovskitas do tipo ABO_3 , conforme observado em estudos anteriores sobre SmCrO_3 , EuCrO_3 e GdCrO_3 (Bhadram, et al., 2014).

Em termos de variação percentual do volume com a pressão, observamos uma média de aproximadamente 13% para todos os sistemas. No entanto, uma análise mais detalhada revela que a variação é maior em $\text{SmXO}_3\text{-2}$, diminuindo na sequência $\text{EuXO}_3\text{-2} < \text{SmXO}_3\text{-1} < \text{EuXO}_3\text{-1} < \text{GdXO}_3\text{-2}$, com a menor variação ocorrendo em $\text{GdXO}_3\text{-1}$. Essa tendência sugere que a variação de volume é maior ao mover de Sm para Gd, o que faz sentido, considerando que o raio atômico diminui nessa direção.

Os módulos de compressibilidade volumétrica e parciais, obtidos a partir do ajuste com a equação de estado de Birch-Murnaghan, estão apresentados na Tabela 5-10. Observamos que o módulo de bulk da configuração 1 é superior ao da configuração 2 para as três terras raras analisadas. Além disso, dentro da mesma configuração, o módulo de bulk aumenta ao ir de Sm para Gd.

Os valores reportados por Bhadram et al. para o módulo de bulk, obtidos com a equação de estado de Birch-Murnaghan de segunda ordem, são de 259.2 (27) GPa para SmCrO_3 , 272.9 (57) GPa para EuCrO_3 e 326.7 (47) GPa para GdCrO_3 (Bhadram et al., 2014). Embora esses módulos de bulk sejam específicos para o Cr, podemos fazer uma comparação qualitativa com nossos resultados, que mostram que o módulo de bulk das misturas é aproximadamente 50% menor do que os valores reportados para o Cr com as mesmas terras raras.

Os módulos de bulk parciais obtidos para os parâmetros a , b e c são mostrados na Tabela 5-10. Como fica evidente na Figura 5-37 os sistemas SmXO_3 e EuXO_3 exibem comportamentos parecidos na configuração 1 e 2.

O GdXO_3 na configuração 2 apresenta a mesma relação entre os modulo parciais observada para o SmXO_3 e EuXO_3 . Quando olhamos para a configuração 1, no entanto, temos a relação $M_0^b > M_0^a > M_0^c$, onde apresenta-se a seguinte relação de proporcionalidade $M_0^b \sim M_0^a \sim 2M_0^c$.

Tabela 5-10: Módulos de compressibilidade e variação do módulo de compressibilidade com a pressão volumétrico e parcial para os sistemas SmXO₃-1, SmXO₃-2, EuXO₃-1, EuXO₃-2, GdXO₃-1 e GdXO₃-2.

Sistemas	V ₀ (Å ³)	B ₀ (GPa)	B'
SmXO ₃ -1	232.96(3)	153.0(6)	4.68(4)
EuXO ₃ -1	231.91(3)	156.9(7)	4.53(6)
GdXO ₃ -1	231.65(3)	163.0(6)	4.83(5)
SmXO ₃ -2	234.94(5)	145.1(9)	4.84(7)
EuXO ₃ -2	233.93(5)	144.3(9)	5.09(7)
GdXO ₃ -2	233.07(4)	157.4(9)	4.73(7)
	a	b	c
SmXO ₃ -1			
L ₀ (Å)	5.4178(1)	5.528(1)	7.776(3)
M ₀ (GPa)	777(7)	372(2)	396(4)
M'	30 (1)	9.6(2)	13.0(5)
EuXO ₃ -1			
L ₀ (Å)	5.43946(3)	5.5370(1)	7.7015(5)
M ₀ (GPa)	671(2)	364.5(2)	439(1)
M'	43.3(3)	9.21(2)	12.1(1)
GdXO ₃ -1			
L ₀ (Å)	5.32991(9)	5.6011(2)	7.7646(1)
M ₀ (GPa)	581.8(4)	629.3(8)	307.0(2)
M'	14.76(5)	4.54(6)	27.02(5)
SmXO ₃ -2			
L ₀ (Å)	5.4205(8)	5.6640(5)	7.6580(2)
M ₀ (GPa)	511(3)	247.6(5)	958(6)
M'	14.6(3)	10.40(5)	29.0(8)
EuXO ₃ -2			
L ₀ (Å)	5.4257(2)	5.6277(2)	7.6648(2)
M ₀ (GPa)	476.2(5)	235.2(2)	1297(3)
M'	15.01(6)	12.79(3)	4.7(2)
GdXO ₃ -2			
L ₀ (Å)	5.3490(1)	5.7292(2)	7.6076(1)
M ₀ (GPa)	430.6(4)	389.3(4)	664.5(5)
M'	11.10(4)	13.99(5)	20.71(6)

As propriedades físicas das perovskitas apresentam forte dependência em relação à sua estrutura cristalina. A perovskita ortorrômbica do tipo ABO_3 , classificada no grupo espacial Pnma , é derivada da rede cúbica ideal por meio de duas inclinações independentes, denotadas como θ e ϕ , que afetam a disposição dos octaedros. A inclinação θ refere-se ao eixo a , enquanto a inclinação ϕ se relaciona ao eixo c . Ademais, observa-se que as distâncias entre os átomos B e O variam dentro do octaedro, especialmente no plano xy (são quatro ligações $\langle B - O \rangle_{xy}$) e na direção z (são duas ligações $\langle B - O \rangle_z$) do octaedro. Ou seja, na rede cúbica ideal, $\langle B - O \rangle_{xy} = \langle B - O \rangle_z$ e $\theta = \phi = 0$ (Zhao, Weidner, Parise, & Cox, 1993).

No caso de um sistema ReBO_3 (com apenas um metal), os octaedros têm duas distâncias médias $\langle B - O \rangle_{xy}$ e $\langle B - O \rangle_z$, além de dois ângulos, θ e ϕ . Em nossos sistemas misturados, observamos a presença de quatro octaedros distintos, correspondentes a cada metal presente na estrutura. Consequentemente, é necessário analisar um total de oito ângulos e oito distâncias. Ao monitorar a variação desses parâmetros sob pressões de 0 GPa, 10 GPa, 20 GPa e 30 GPa, obtemos uma tabela que compreende 32 distâncias e 32 ângulos. Essa extensa quantidade de dados gera evidentes dificuldades na análise e interpretação dos resultados.

Em investigações anteriores, direcionamos nossa atenção para as ligações Cr–O–Ti, Cr–O–Cu, Ni–O–Ti e Ni–O–Cu, conforme ilustrado na Figura 5-16, que integra os quatro octaedros. Dessa forma, podemos analisar os ângulos de abertura dessas ligações, em vez de nos concentrarmos nas inclinações individuais de cada octaedro. Nesse contexto, a abertura angular X–O–X aproxima-se da configuração cúbica ideal ao atingir o valor de 180° . Para facilitar a análise das distâncias, optamos por examinar as razões entre elas $\langle B - O \rangle_{xy} / \langle B - O \rangle_z$ para um dado octaedro.

Tabela 5-11: Razão entre as distancias medias $\langle B-O \rangle_{xy}$ e $\langle B-O \rangle_z$ para o Ti, Cr, Ni e Cu nas pressões 0 GPa, 10 GPa, 20 GPa e 30 GPa.

Pressão (GPa)	Ti	Cr	Ni	Cu	$\langle Cr-O-Ti \rangle$ (°)	$\langle Cr-O-Cu \rangle$ (°)	$\langle Ni-O-Ti \rangle$ (°)	$\langle Ni-O-Cu \rangle$ (°)
SmXO ₃ -1								
0	1.029	1.063	0.953	0.953	151.23	151.08	153.37	152.46
10	1.021	1.044	0.975	0.978	152.74	153.8	156.02	154.56
20	1.016	1.035	0.986	0.985	153.46	155.33	157.71	157.02
30	1.014	1.032	0.992	0.987	153.45	156.46	159.06	160.11
EuXO ₃ -1								
0	1.024	1.072	0.974	0.965	153.6	152.78	154.82	154.39
10	1.018	1.052	0.991	0.985	155.1	154.85	156.72	156.62
20	1.014	1.041	0.998	0.991	155.89	155.92	157.85	159.11
30	1.015	1.037	1.002	0.992	155.9	156.7	158.81	162.76
GdXO ₃ -1								
0	1.032	1.059	0.935	0.955	146.87	145.16	147.41	148.74
10	1.03	1.045	0.958	0.989	147.91	147	149.09	148.99
20	1.028	1.038	0.972	0.999	148.28	148.21	150.34	149.32
30	1.025	1.032	0.979	1.001	148.46	149.22	151.4	149.71
SmXO ₃ -2								
0	0.994	0.98	1.036	1.065	151.12	147.34	149.19	150.4
10	0.993	0.982	1.035	1.031	154.97	150	151.11	154.25
20	0.99	0.981	1.025	1.012	157.65	151.41	152.4	156.96
30	0.988	0.979	1.014	0.999	160.02	152.27	153.31	159.34
EuXO ₃ -2								
0	0.997	0.978	1.032	1.043	153.33	149.6	151.31	152.1
10	0.991	0.975	1.027	1.023	156.61	151.76	153.12	155.46
20	0.988	0.973	1.013	1.006	158.84	152.89	154.46	157.72
30	0.987	0.972	1	0.995	160.76	153.55	155.35	159.64
GdXO ₃ -2								
0	0.996	0.977	1.027	1.08	146.04	144.15	146.1	145.09
10	0.996	0.981	1.033	1.068	147.92	145.19	146.9	146.98
20	0.998	0.987	1.035	1.049	149.61	145.97	147.41	148.62
30	0.999	0.989	1.033	1.041	150.95	146.32	147.68	150.04

Na Tabela 5.11, observa-se que o ângulo de abertura das ligações B-O-B aumenta com o incremento da pressão, o que sugere que, à medida que a pressão se eleva, os octaedros tendem a se alinhar. A seguir, analisaremos a razão entre as ligações B-O no plano xy e ao longo da direção z. Na configuração 1, constatamos que as razões são superiores a 1 para os metais Ni e Cu, enquanto para Ti e Cr, as razões são inferiores a 1. Ao avançarmos para a configuração 2, o comportamento se inverte: agora, as razões para Ti e Cr são inferiores a 1, enquanto as razões para Ni e Cu superam 1. Indicando as ligações Ni/Cu-O são as mais curtas dos seus respectivos octaedros, visto que na confirmação 1 eles estão no mesmo plano ($\langle \text{Ni/Cu-O} \rangle_{xy} < \langle \text{Ni/Cu-O} \rangle_z$) enquanto na configuração 2 estão ao longo do eixo z ($\langle \text{Ni/Cu-O} \rangle_{xy} > \langle \text{Ni/Cu-O} \rangle_z$). Por outro lado, a ligação Ti/Cr-O tendem a ser a maior distante nos octaedros, pois na configuração 1 estão no mesmo plano ($\langle \text{Ti/Cr-O} \rangle_{xy} > \langle \text{Ti/Cr-O} \rangle_z$) e na configuração 2 estão ao longo do eixo z ($\langle \text{Ti/Cr-O} \rangle_{xy} < \langle \text{Ti/Cr-O} \rangle_z$).

Ao aplicarmos pressão nas configurações 1 e 2 vemos que as razões $\langle \text{B-O} \rangle_{xy} / \langle \text{B-O} \rangle_z$ comportam se de maneiras diferentes. Quando a razão aumenta mostra que a distância $\langle \text{B-O} \rangle_z$ diminui mais que $\langle \text{B-O} \rangle_{xy}$ ($\langle \text{B-O} \rangle_{xy} > \langle \text{B-O} \rangle_z$), já quando a razão diminui observamos o comportamento inverso ($\langle \text{B-O} \rangle_{xy} < \langle \text{B-O} \rangle_z$). Na configuração 1, as distâncias das ligações B-O nos octaedros tendem a se igualar quando se aproximam de 1, apresentando uma variação mais acentuada ao longo do eixo z para os sistemas Ni/Cr e no plano xy para Ti/Cr. Na configuração 2, os sistemas SmXO_3 e EuXO_3 exibem razões que diminuem com o aumento da pressão para todos os octaedros. Notamos que as razões das ligações B-O nos octaedros de Ni e Cu se aproximam de 1, enquanto nos octaedros de Ti e Cr, essas razões se afastam de 1. Esse comportamento sugere que, nos octaedros contendo Ti e Cr, os metais estão mais próximos dos átomos de oxigênio no plano xy.

No sistema GdXO_3 -2, a pressão provoca um aumento nas razões para Ti, Cr e Ni, enquanto a razão para Cu diminui. Isso indica que os átomos de oxigênio ao longo do eixo z estão mais próximos em comparação aos do plano xy, enquanto para Ti, Cr e Ni, observa-se o comportamento oposto.

Nas Figura 5-38 (Figura 5-39) e Figura 5-40 (Figura 5-41), apresentamos a estrutura de bandas para os sistemas SmXO_3 , EuXO_3 e GdXO_3 nas configurações 1 e 2, respectivamente, considerando os spins up e down. Não identificamos mudanças significativas no perfil geral da estrutura de bandas ao compararmos os parâmetros de

rede experimentais com os de 0 GPa para os seis sistemas. Uma alteração comum observada foi a diminuição na densidade das bandas com o aumento da pressão, um fenômeno que pode ser atribuído ao aumento do espaço recíproco associado ao incremento da pressão.

O orbital 4f nos sistemas contendo Sm e Eu não apresenta deslocamento ou alargamento com o aumento da pressão. Por outro lado, o orbital 4f do Gd exibe um alargamento, embora sem deslocamento visível. No caso do spin down, observamos uma diminuição do gap com o aumento da pressão. De maneira geral, há um aumento nas cristas das bandas de condução e valência com o incremento da pressão. No próximo parágrafo, forneceremos uma descrição mais detalhada das alterações na estrutura de bandas próximas ao nível de Fermi.

Considerando a variação dos parâmetros de rede entre 0 GPa e pressão ambiente, conforme indicado na Tabela 5-9, é necessário comparar os valores de gap obtidos em ambos os casos. De maneira geral, observamos uma diminuição de aproximadamente 2% no valor do gap, o que pode ser verificado ao comparar as Tabelas Tabela 5-8 e Tabela 5-12. Com exceção do $\text{EuXO}_3\text{-2}$, o gap se apresenta nos mesmos pontos de alta simetria. No caso do $\text{EuXO}_3\text{-2}$, observamos uma incerteza no ponto de alta simetria na banda de valência. A pequena diferença que existia entre as cristas em T e U desaparece com o completo relaxamento da estrutura.

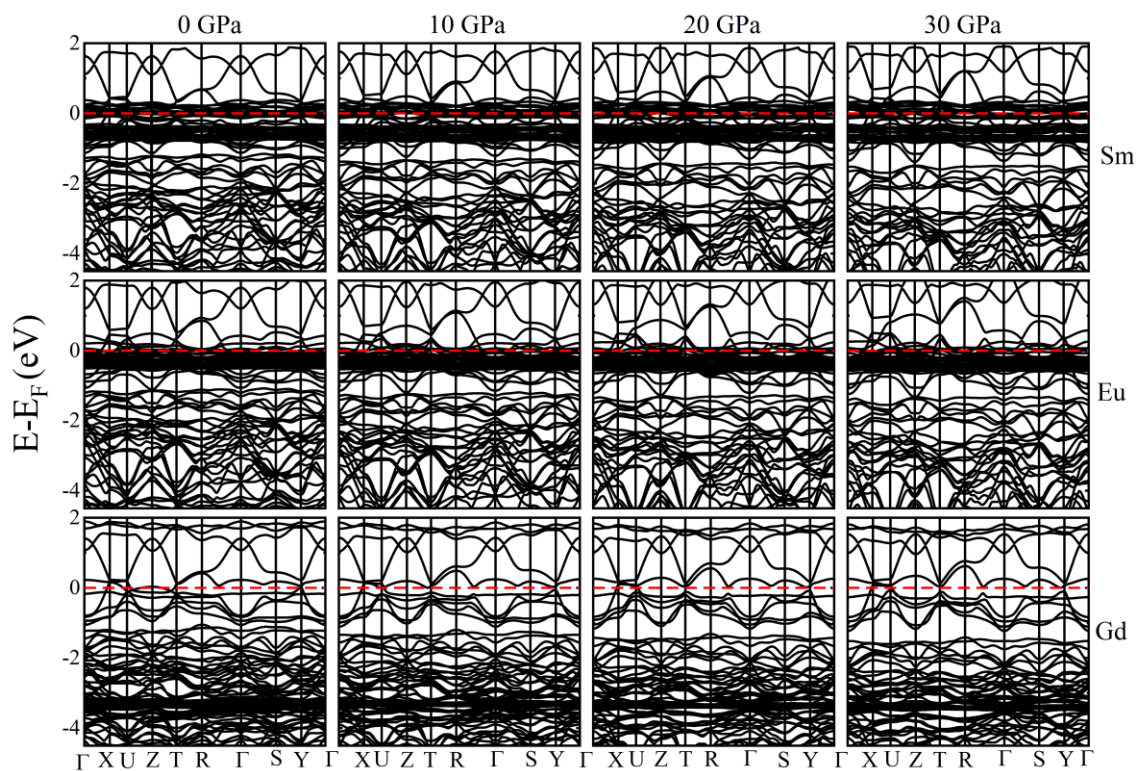


Figura 5-38: Estrutura de bandas do $\text{SmXO}_3\text{-1}$, $\text{EuXO}_3\text{-1}$ e $\text{GdXO}_3\text{-1}$ no *spin up* nas pressões de 0 GPa, 10 GPa, 20 GPa e 30 GPa. A linhas tracejada vermelha indica o nível de Fermi.

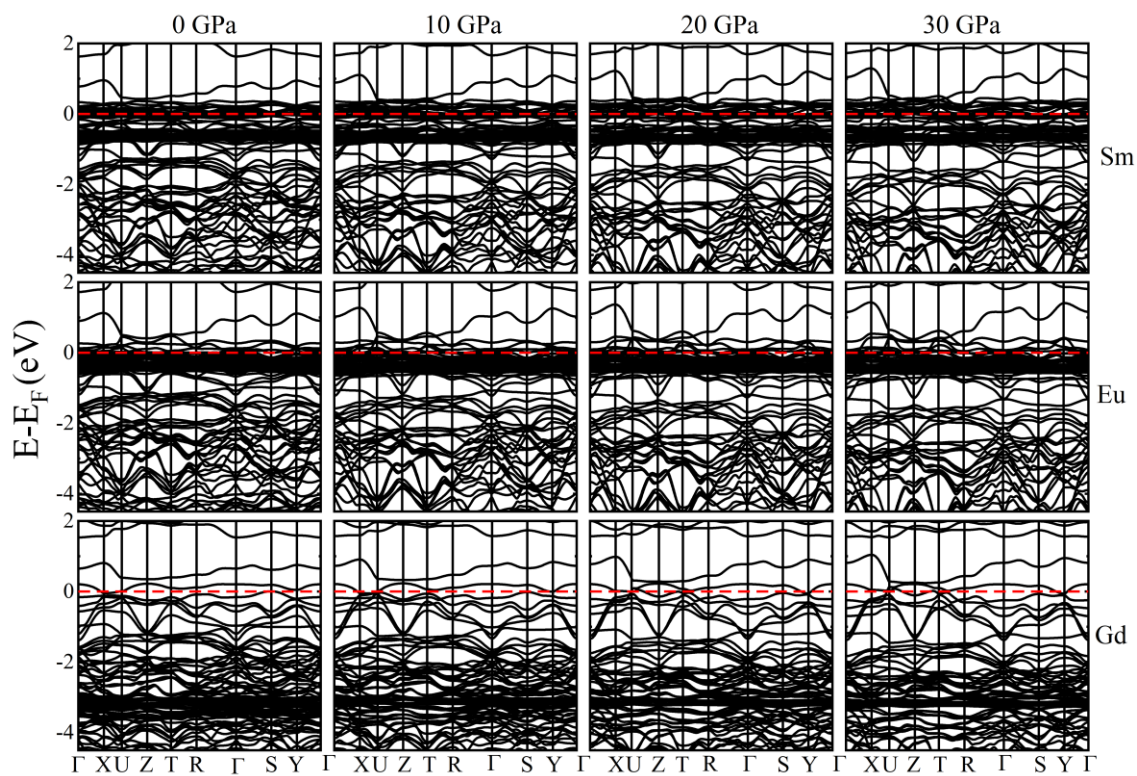


Figura 5-39: Estrutura de bandas do $\text{SmXO}_3\text{-2}$, $\text{EuXO}_3\text{-2}$ e $\text{GdXO}_3\text{-2}$ no *spin up* nas pressões de 0 GPa, 10 GPa, 20 GPa e 30 GPa. A linhas tracejada vermelha indica o nível de Fermi.

Nas Figuras Figura 5-38 e Figura 5-39, observamos que nos sistemas ReXO_3 -1 e ReXO_3 -2 (Re = Sm e Eu) no spin up, as bandas se afastam da energia de Fermi com o aumento da pressão. Devido à presença do orbital 4f, torna-se difícil estudar os efeitos da pressão na estrutura de bandas no nível de Fermi. Em contrapartida, os sistemas GdXO_3 -1 e GdXO_3 -2 no spin up permitem uma análise detalhada das alterações no nível de Fermi em função da pressão. É importante destacar que as bandas analisadas nos sistemas com Gd estão imediatamente acima do nível de Fermi em comparação aos sistemas com Sm e Eu.

Para simplificar a descrição, designamos como banda de “valência” a banda abaixo do nível de Fermi e como banda de “condução” a banda acima desse nível. Iniciando pela configuração 1 a 0 GPa, o nível de Fermi corta a banda de “valência” nos pontos X e Y, e a banda de “condução” nos pontos U e T. É notável que a banda de “valência” é cortada pelo nível de Fermi ao longo de praticamente toda a extensão entre X e U. Ao atingirmos 10 GPa, as bandas de “condução” e “valência” se afastam do nível de Fermi, resultando em um cenário onde o nível de Fermi corta a banda de “valência” apenas na região X-U.

Nos pontos de 20 GPa e 30 GPa, a banda de “valência” continua a ser cortada pelo nível de Fermi nessa mesma região. Por outro lado, as cristas da banda de “condução” se aproximam do nível de Fermi ao passar de 20 para 30 GPa. No GdXO_3 -2, o nível de Fermi corta a banda de “condução” na região X-U e a banda de “valência” no ponto S. Ao atingir 10 GPa, a banda de “valência” no ponto S posiciona-se abaixo do nível de Fermi, enquanto a banda de “condução” no ponto Y se aproxima desse nível.

Entre 10 GPa e 20 GPa, a banda de “condução” na região X-U deixa de ser cortada pelo nível de Fermi. Por outro lado, uma crista da banda de “valência” na região U-Z, que surgiu a 10 GPa, passa a ser cortada pelo nível de Fermi. Adicionalmente, a crista existente no ponto T a 10 GPa se divide em duas cristas menores a 20 GPa, das quais apenas a crista à esquerda do ponto T é cortada pelo nível de Fermi. Finalmente, a crista da banda de “condução” no ponto Y permanece inalterada. Ao alcançarmos 30 GPa, as cristas nas regiões U-Z e no ponto Y mantêm o comportamento observado a 20 GPa. A crista da banda de “valência” à esquerda do ponto T passa a ser cortada pelo nível de Fermi, enquanto à direita deste ponto, as cristas das bandas de “valência” e “condução” se aproximam do nível de Fermi.

É interessante notar que as bandas observadas no spin up dos sistemas $\text{GdXO}_3\text{-1}$ e $\text{GdXO}_3\text{-2}$ estão aproximadamente 0.5 eV acima do nível de Fermi nos sistemas $\text{SmXO}_3\text{-1}$ ($\text{EuXO}_3\text{-1}$) e $\text{SmXO}_3\text{-2}$ ($\text{EuXO}_3\text{-2}$), respectivamente. Ao contrário do que ocorre no spin up, no spin down conseguimos analisar as variações das bandas em função da pressão para todos os sistemas. Portanto, optamos por discutir as configurações de maneira separada para todas as terras raras.

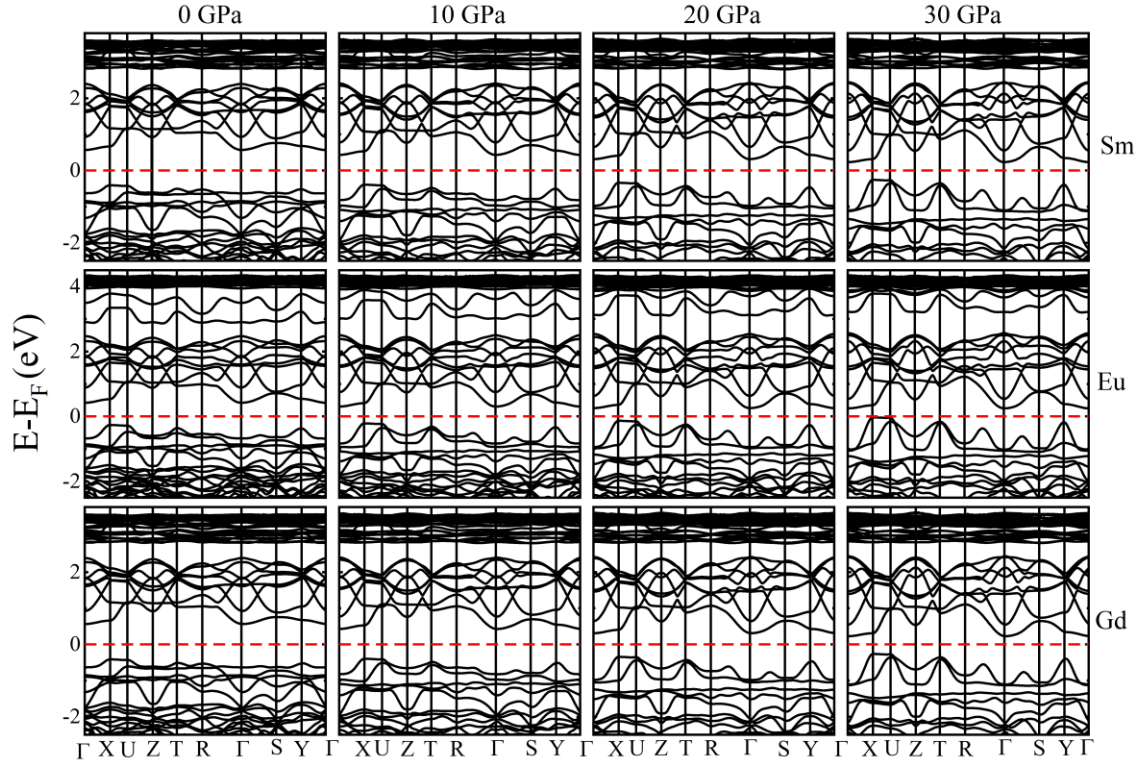


Figura 5-40: Estrutura de bandas do $\text{SmXO}_3\text{-1}$, $\text{EuXO}_3\text{-1}$ e $\text{GdXO}_3\text{-1}$ no *spin down* nas pressões de 0 GPa, 10 GPa, 20 GPa e 30 GPa. A linha tracejada vermelha indica o nível de Fermi.

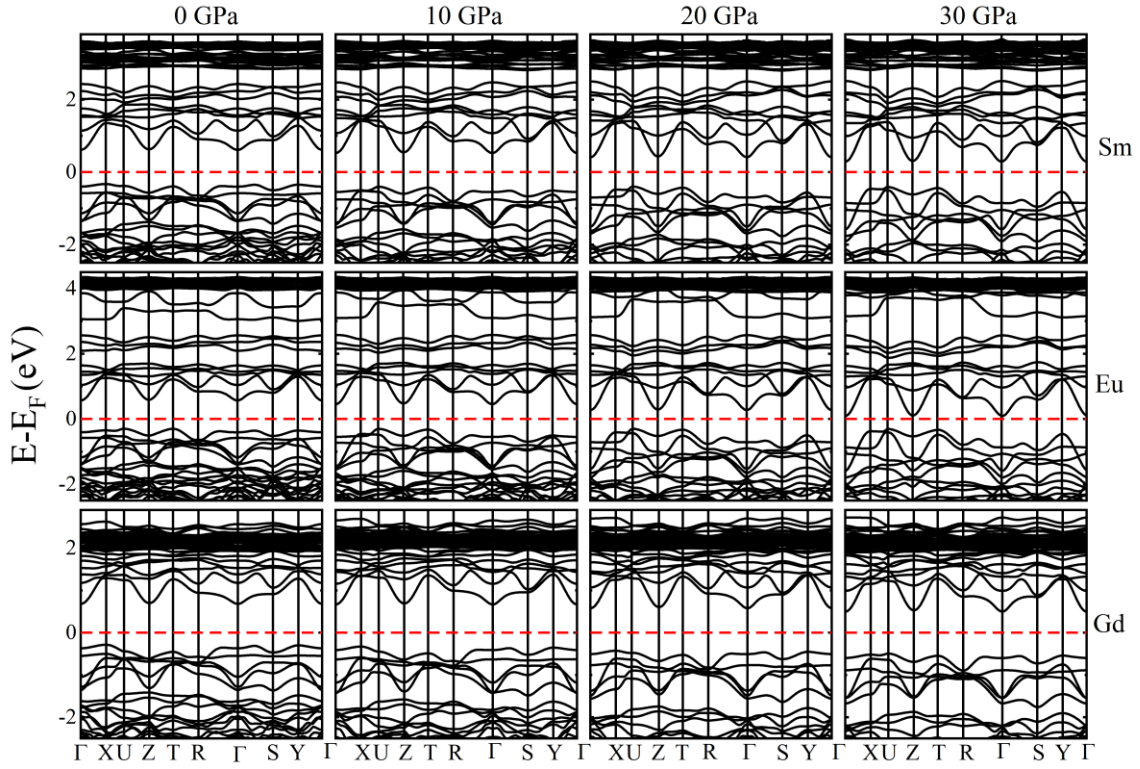


Figura 5-41: Estrutura de bandas do $\text{SmXO}_3\text{-2}$, $\text{EuXO}_3\text{-2}$ e $\text{GdXO}_3\text{-2}$ no *spin down* nas pressões de 0 GPa, 10 GPa, 20 GPa e 30 GPa. A linha tracejada vermelha indica o nível de Fermi.

No $\text{SmXO}_3\text{-1}$ no *spin down*, conforme ilustrado na Figura 5-40, ao transitar de 0 para 10 GPa, as cristas da banda de valência nos pontos X, U, T e Y tornam-se mais proeminentes. Ao avançar de 10 GPa para 20 GPa, além das cristas previamente mencionadas, observam-se duas novas cristas localizadas entre os pontos R- Γ e Γ -S. Entre 20 GPa e 30 GPa, a banda de valência não exibe variações perceptíveis nas cristas.

A banda de condução, entre 0 e 30 GPa, aproxima-se do nível de Fermi, especialmente nos pontos Γ e Z. Notavelmente, no ponto Γ , há uma variação aproximada de 0,1 eV para cada incremento de pressão. Em contraste, a crista mais alta da banda de valência, situada no ponto X, apresenta um aumento de 0.02 eV de 0 a 10 GPa, 0.05 eV de 10 a 20 GPa e 0.09 eV de 20 a 30 GPa. As cristas da banda de valência e condução do $\text{EuXO}_3\text{-1}$ exibem um comportamento semelhante ao observado no $\text{SmXO}_3\text{-1}$. A principal diferença é que a crista que sofre a maior variação com a pressão não é a do ponto Γ , mas a do ponto X.

No $\text{GdXO}_3\text{-1}$, ao passar de 0 para 10 GPa, observamos uma mudança visível na banda de valência nos pontos U e R. Um aspecto menos evidente, porém significativo, é que a crista de valência mais alta muda do ponto R em 0 GPa para o ponto X em 10 GPa. A diferença de energia entre esses dois pontos em 0 GPa é de 0.1 eV, enquanto em 10

GPa essa diferença reduz-se a 0.03 eV. É interessante notar uma inversão nas posições das cristas nos pontos T e Z quando a pressão é aumentada de 0 para 10 GPa: em 0 GPa, a crista no ponto Z é maior do que a no ponto T, enquanto em 10 GPa ocorre o inverso.

De 10 para 20 GPa, as cristas da banda de valência nos pontos Y e T tornam-se mais proeminentes. Além disso, a crista no ponto T apresenta uma energia 0.02 eV superior à crista no ponto R. Ao alcançar 30 GPa, observamos uma diminuição da crista em R e um aumento da crista na região Γ -S na banda de valência. A banda de condução é caracterizada pelo aumento da crista no ponto Z com o aumento da pressão. Em termos comparativos, a crista no ponto Γ se aproxima do nível de Fermi em 0.1 eV de 0 a 30 GPa, enquanto a crista no ponto Z apresenta um aumento de 0.4 eV.

No SmXO_3 -2 no spin down, conforme ilustrado na Figura 5.41, em 0 GPa, a banda de valência apresenta vales proeminentes nos pontos Z, R e S. As energias nas cristas dos pontos de alta simetria diminuem na seguinte ordem: $X > Y > \Gamma\text{-S} > U > R\text{-}\Gamma > T$. A diferença de energia entre as cristas nos pontos X e T é aproximadamente 0,05 eV. Ao avançar de 0 para 10 GPa, observamos que as cristas nos pontos U e T tornam-se as mais próximas do nível de Fermi, mantendo-se como as cristas mais proeminentes até 30 GPa. A diferença entre as cristas em U e T permanece em cerca de 0.03 eV durante o intervalo de 10 a 30 GPa.

A partir de 10 GPa, a pressão atua principalmente para tornar as cristas nos pontos X, Γ -S, R- Γ e Y mais bem definidas. Notavelmente, na região X-U, observa-se um patamar de energia aproximadamente constante próximo ao nível de Fermi. A banda de condução exibe cristas proeminentes nos pontos Γ e Z, com uma diferença de energia de cerca de 0.01 eV entre esses dois pontos nas pressões de 0, 10, 20 e 30 GPa. A crista no ponto Γ é a mais próxima do nível de Fermi em 0 GPa e continua a permanecer assim até 30 GPa, com uma variação de energia de 0.3 eV ao longo desse intervalo. Em contrapartida, a variação na energia da crista no ponto U da banda de valência é de 0.07 eV de 10 até 30 GPa.

As cristas do EuXO_3 apresentam um comportamento geral similar ao observado no SmXO_3 , com a diferença de que os efeitos da pressão são mais pronunciados. Em 0 GPa, as cristas mais próximas do nível de Fermi estão localizadas em U e T. Ao atingir 30 GPa, as bandas de condução nos pontos Γ e Z estão muito mais próximas do nível de Fermi do que no caso do SmXO_3 -2.

A estrutura de bandas do GdXO_3 no spin down começa a exibir mudanças semelhantes às observadas no SmXO_3 -2 e EuXO_3 -2 apenas a partir de 20 GPa. A transição da crista mais próxima do nível de Fermi na banda de valência do ponto X para U ocorre somente em 30 GPa. Comparativamente, a banda do Gd em 20 GPa assemelha-se à banda do Sm em 0 GPa, enquanto a banda do Gd em 30 GPa é semelhante à banda do Eu em 0 GPa. Assim como na configuração 1, observamos que as alterações no sistema com Gd ocorrem de maneira mais lenta.

Na Tabela 5-8, observa-se que a banda de gap da configuração 1 é indireta, conectando os pontos X e Γ , e diminui com o aumento da pressão para os sistemas Sm e Eu. As variações no valor do gap para o SmXO_3 -1 e EuXO_3 -1 com a pressão são, respectivamente, aproximadamente 0.16 eV (0.16 eV) de 0 a 10 GPa, 0.17 eV (0.13 eV) de 10 a 20 GPa, e 0.16 eV (0.11 eV) de 20 a 30 GPa. A variação do gap em SmXO_3 -1 é aproximadamente constante, enquanto o EuXO_3 -1 apresenta uma diminuição na variação do gap com o aumento da pressão, possivelmente relacionado ao fato de que o nível de Fermi já está em contato com a banda de valência.

O GdXO_3 -1, por sua vez, exibe um aumento de 0.01 eV no gap ao passar de 0 GPa para 10 GPa, o que pode estar associado à transição da crista mais alta da banda de valência do ponto R para o ponto X. Essa mudança resulta na convergência dos pontos em que o gap da configuração 1 ocorre para as três terras raras. É notável que, com o aumento da pressão, o GdXO_3 -1 deve preservar seu caráter de filtro de spin para pressões superiores a 30 GPa, ao passo que o SmXO_3 -1 e o EuXO_3 -1 podem perder essa propriedade, tornando-se condutores no spin down.

Na Tabela 5-8, a banda de gap da configuração 2 é também indireta, mas seus pontos variam com o aumento da pressão. Para o SmXO_3 -2, ao aumentar a pressão de 0 para 10 GPa, observa-se uma diminuição de 0.01 eV no gap, acompanhada pela mudança no ponto mais elevado da banda de valência, que passa de X para U. O aumento da pressão mantém o gap indireto (U- Γ) e resulta em uma diminuição do gap, com uma variação numérica de aproximadamente 0.11 eV de 10 a 20 GPa e 0.12 eV de 20 a 30 GPa.

O EuXO_3 -2 também apresenta um gap indireto (U- Γ) que diminui com o aumento da pressão, com variações de cerca de 0.11 eV de 0 a 10 GPa, 0.18 eV de 10 a 20 GPa e 0.16 eV de 20 a 30 GPa. O GdXO_3 -2 exibe um aumento no gap de 0.03 eV de 0 a 10 GPa e aproximadamente 0.01 eV de 10 a 20 GPa. No entanto, ao passar de 20 para 30 GPa, observa-se uma diminuição de 0.02 eV no gap, associada à mudança no ponto mais

elevado da banda de valência, que passa de X para U. Com base no comportamento observado para os sistemas Sm e Eu na configuração 2, espera-se que o sistema GdXO₃-2 mantenha a tendência de diminuição do gap.

Ao compararmos as duas configurações, é evidente que os sistemas contendo Sm e Eu apresentam uma resposta mais pronunciada à aplicação de pressão em relação aos sistemas com Gd. Esse comportamento pode ser atribuído à presença do orbital 4f próximo ao nível de Fermi na banda de valência.

Em relação aos metais, a análise sob pressão revela que a transição da banda de valência para a banda de condução ocorre no plano que contém os átomos de Ni e Cu. Na configuração 1, esse plano é definido pelos pontos Γ -X-S, enquanto na configuração 2 é representado pelos pontos Γ -U-Z, conforme ilustrado na Figura 5-6.

Tabela 5-12: Valores de *gap* para os sistemas SmXO₃, EuXO₃ e GdXO₃ nas configurações 1 e 2 nas pressões de 0 GPa, 10 GPa, 20 GPa e 30 GPa.

		0 GPa	10 GPa	20 GPa	30 GPa
Config. 1	Sm	0.98 ($X - \Gamma$)	0.82 ($X - \Gamma$)	0.65 ($X - \Gamma$)	0.49 ($X - \Gamma$)
	Eu	0.68 ($X - \Gamma$)	0.52 ($X - \Gamma$)	0.39 ($X - \Gamma$)	0.28 ($X - \Gamma$)
	Gd	1.08 ($R - \Gamma$)	1.09 ($X - \Gamma$)	1.03 ($X - \Gamma$)	0.98 ($X - \Gamma$)
Config. 2	Sm	0.94 ($X - \Gamma$)	0.93 ($U - \Gamma$)	0.82 ($U - \Gamma$)	0.70 ($U - \Gamma$)
	Eu	0.87 ($U/T - \Gamma$)	0.76 ($U - \Gamma$)	0.58 ($U - \Gamma$)	0.42 ($U - \Gamma$)
	Gd	0.97 ($X - \Gamma$)	1.00 ($X - \Gamma$)	1.01 ($X - \Gamma$)	0.99 ($U - \Gamma$)

Assim como foi realizado para a análise da estrutura de bandas, procederemos à separação dos sistemas por configuração e por spin. A densidade de estados dos sistemas na configuração 1, projetada sobre os orbitais atômicos nas pressões de 0 GPa, 10 GPa, 20 GPa e 30 GPa, é apresentada na Figura 5-42 para spin up e na Figura 5-43 para spin down. Para os sistemas na configuração 2, as representações são mostradas na Figura 5-44 para spin up e na Figura 5-45 para spin down.

Considerando que o orbital 4f se mostra significativamente mais proeminente do que os orbitais dos metais e dos oxigênios, nossa discussão será dividida entre o orbital 4f e os demais orbitais.

Na configuração 1, o orbital 4f apresenta um deslocamento para energias abaixo do nível de Fermi tanto no spin up quanto no spin down para as três terras raras. Na configuração 2, observamos um comportamento similar para os sistemas com Sm e Eu. No caso do GdXO_3 -2, o orbital 4f do Gd no spin up se aproxima do nível de Fermi de 0 a 20 GPa, enquanto, de 20 a 30 GPa, ocorre um afastamento. No spin down, o comportamento é inverso: o orbital 4f se afasta do nível de Fermi de 0 a 10 GPa e, em seguida, se aproxima dele entre 10 e 30 GPa.

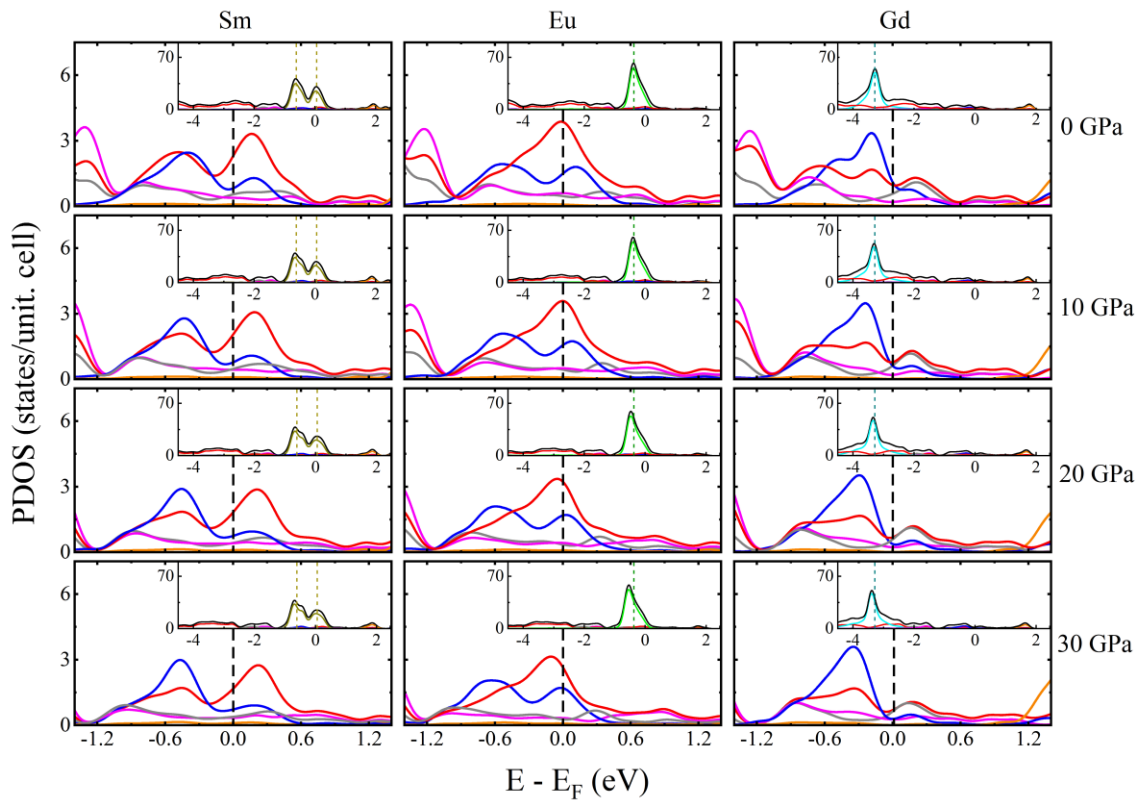


Figura 5-42: Densidade de estados Total (preto) no *spin up* do SmXO_3 -1 (primeira coluna), do EuXO_3 -1 (segunda coluna) e do GdXO_3 -1 (terceira coluna) projetada sobre os orbitais atômicos 4f-Sm (amarelo escuro)/ 4f-Eu (verde)/ 4f-Gd (ciano), 2p-O (vermelho) e do orbital 3d dos átomos Ti (laranja), Cr (azul), Ni (magenta) e Cu (cinza) nas pressões de 0 GPa, 10 GPa, 20 GPa e 30 GPa. A linha tracejada amarela escura, verde escuro e ciano escuro indicam a posição dos máximos do orbital 4f para o Sm, Eu e Gd, respectivamente, em 0 GPa. A linha tracejada preta indica o nível de Fermi.

Na Figura 5-42, observamos a contribuição dos orbitais atômicos dos metais e do oxigênio próximos ao nível de Fermi para a configuração 1 no spin up. No sistema com Sm, acima do nível de Fermi, nota-se uma diminuição na contribuição do orbital 3d-Cr de 0 para 10 GPa, enquanto a contribuição abaixo do nível de Fermi aumenta, um

comportamento que continua com o aumento da pressão. Inicialmente, a contribuição do orbital 3d-Cu é superior à do orbital 3d-Ni em 0 GPa; no entanto, em 10 GPa, a contribuição do Cu diminui, enquanto a do Ni aumenta. Aos 20 GPa, ambos os orbitais atingem valores equivalentes, mas em 30 GPa, a contribuição do Cu novamente supera a do Ni. O orbital 2p-O, ao redor do nível de Fermi, não apresenta mudanças significativas no perfil com o aumento da pressão, mas há uma diminuição geral de sua contribuição.

O orbital 3d-Cu destaca-se como o que mais diminui sua contribuição no nível de Fermi entre 0 e 30 GPa. No sistema com Eu, a contribuição do orbital 3d-Cr no nível de Fermi diminui de 0 a 10 GPa, enquanto um estado abaixo do nível de Fermi se torna mais proeminente. Comparado ao sistema com Sm, a variação observada no Eu é menos acentuada. Entre 0 e 30 GPa, os perfis dos orbitais 2p-O e 3d-Cr não se alteram significativamente ao redor do nível de Fermi, embora ambos se desloquem para energias inferiores ao nível de Fermi de 10 a 30 GPa. Esses fatores combinados resultam em uma diminuição da contribuição do orbital 2p-O no nível de Fermi, ao passo que a contribuição do orbital 3d-Cr aumenta, sugerindo que, em pressões superiores, a contribuição de ambos os orbitais pode se igualar.

Em 0 GPa, o orbital 3d-Ni tem uma contribuição superior à do orbital 3d-Cu, e essa relação se mantém com o aumento da pressão. É relevante observar que o orbital 2p-O apresenta uma tendência de deslocamento similar à do orbital 4f nos sistemas com Sm e Eu, o que pode ser atribuído à interação direta entre as terras raras e os oxigênios.

No sistema com Gd, a 0 GPa, o nível de Fermi é dominado pelos orbitais 2p-O, 3d-Cr e 3d-Cu, com o 3d-Cr apresentando uma contribuição ligeiramente superior à do 2p-O (com uma diferença de aproximadamente 0.14 eV). O orbital 3d-Cu contribui com cerca da metade da contribuição do Cr e do O, enquanto o 3d-Ni apresenta uma contribuição equivalente à metade da do 3d-Cu. Ao aumentar a pressão para 10 GPa, a contribuição do orbital 3d-Cr diminui próximo ao nível de Fermi, enquanto aumenta abaixo dele, fazendo com que a contribuição dos orbitais 3d-Cr e 3d-Cu se torne equivalente. Nessa situação, o orbital 2p-O se torna o dominante no nível de Fermi.

A 20 GPa, o perfil de contribuição dos orbitais se mantém, embora todos sejam deslocados para energias inferiores ao nível de Fermi, resultando em uma diminuição da contribuição do 3d-Cr e um aumento das contribuições dos orbitais 3d-Cu e 2p-O no nível de Fermi. A redução da contribuição do 3d-Cr faz com que seus valores se aproximem dos do 3d-Ni. O aumento da pressão tende a acentuar as tendências observadas a 20 GPa.

É importante ressaltar que o deslocamento de estados para energias acima do nível de Fermi indica que esses estados estão sendo desocupados. No caso do sistema com Sm, elétrons dos orbitais 3d-Ni e 3d-Cu se deslocam para ocupar estados no orbital 3d-Cr. No sistema com Eu, também se observa um aumento na ocupação do orbital 2p-O. Por outro lado, no sistema com Gd, verifica-se uma diminuição na ocupação dos orbitais 3d-Cr e 2p-O no nível de Fermi, enquanto a ocupação desses orbitais aumenta em estados abaixo do nível de Fermi.

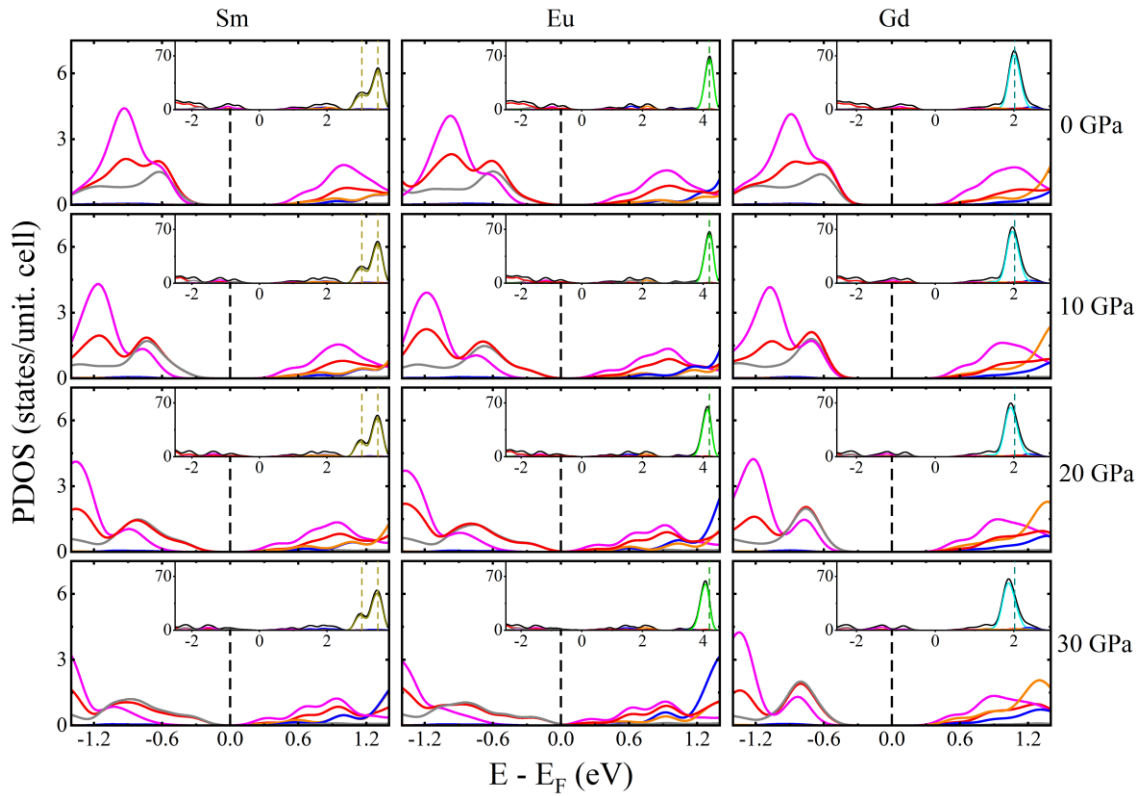


Figura 5-43: Densidade de estados Total (preto) no *spin down* do $\text{SmXO}_3\text{-1}$ (primeira coluna), do $\text{EuXO}_3\text{-1}$ (segunda coluna) e do $\text{GdXO}_3\text{-1}$ (terceira coluna) projetada sobre os orbitais atômicos 4f-Sm (amarelo escuro)/ 4f-Eu (verde)/ 4f-Gd (ciano), 2p-O (vermelho) e do orbital 3d dos átomos Ti (laranja), Cr (azul), Ni (magenta) e Cu (cinza) nas pressões de 0 GPa, 10 GPa, 20 GPa e 30 GPa. A linha tracejada amarela escura, verde escuro e ciano escuro indicam a posição dos máximos do orbital 4f para o Sm, Eu e Gd, respectivamente, em 0 GPa. A linha tracejada preta indica o nível de Fermi.

Na Figura 5-43, analisamos a contribuição dos orbitais atômicos dos metais e do oxigênio próximos ao nível de Fermi para a configuração 1 no spin down. No sistema com Sm a 0 GPa, a banda de valência é dominada pelos orbitais 2p-O, 3d-Ni e 3d-Cu. Ao examinar a região em torno de -0.6 eV, onde existe um estado bem definido na banda de valência, observamos que os orbitais 3d-Ni e 3d-Cu apresentam uma contribuição

equivalente em -0.5 eV. No entanto, a partir desse ponto, a contribuição do orbital 3d-Ni diminui rapidamente, reduzindo-se a um terço da contribuição do orbital 3d-Cu em -0.4 eV. Nesse intervalo, os orbitais 3d-Cu e 2p-O têm contribuições semelhantes, evidenciando o forte caráter covalente da ligação Cu-O. Portanto, podemos concluir que os elétrons mais elevados da banda de valência pertencem majoritariamente à ligação Cu-O.

Na banda de condução, encontramos um estado em 0.6 eV que é composto pelos orbitais 3d-Ni, 2p-O e 3d-Ti. Esse estado é dominado pelo orbital 3d-Ni, com os orbitais 3d-Ti e 2p-O contribuindo com um terço da contribuição do 3d-Ni.

Com o aumento da pressão de 0 para 10 GPa, observamos mudanças significativas na banda de valência. A contribuição dos orbitais 3d-Ni e 2p-O próximo ao nível de Fermi diminui, enquanto a contribuição do orbital 3d-Cu aumenta. Ao mesmo tempo, os orbitais 3d-Ni se afastam do nível de Fermi, enquanto uma parte do orbital 3d-Cu se aproxima. Como resultado, a banda de valência passa a ser dominada pelos orbitais 2p-O e 3d-Cu. Na banda de condução, os orbitais 3d-Ni, 3d-Ti e 2p-O se aproximam do nível de Fermi.

Em 20 e 30 GPa, essa tendência de movimentação dos estados nas bandas de valência e condução se mantém, levando a uma diminuição progressiva do gap. Notamos que os elétrons de condução emergem principalmente do 3d-Cu ou 2p-O, migrando predominantemente para o orbital 3d-Ni, embora ainda exista uma pequena probabilidade de que os elétrons possam ser ocupados nos orbitais 2p-O e 3d-Ti.

De maneira geral, o comportamento observado no sistema com Eu no spin down é semelhante ao do Sm, com mudanças ocorrendo mais rapidamente no Eu. É interessante destacar que tanto no Sm quanto no Eu, o metal mais fortemente magnético (Cr up e Ni down) apresenta uma queda na contribuição próximo ao nível de Fermi de 0 a 10 GPa.

No sistema com Gd, a 0 GPa, o topo da banda de valência é dominado pelos orbitais 3d-Cu, 2p-O e 3d-Ni, sendo que 2p-O e 3d-Ni têm contribuições aproximadamente iguais e superiores à do 3d-Cu. Isso indica que, no Gd, os elétrons do topo da banda de valência são provenientes da ligação Ni-O. Ao alcançarmos 10 GPa, o comportamento da banda de valência se alinha ao observado para o Sm e Eu, sugerindo que a mudança na crista mais alta da banda de valência do GdXO_{3-1} está ligada à alteração na ligação mais relevante próxima ao nível de Fermi (de Ni-O para Cu-O).

Na banda de condução, a única diferença em relação ao Sm e Eu é que a relação entre os orbitais 3d-Ti e 2p-O muda com o aumento da pressão, com o orbital 3d-Ti começando a contribuir mais do que o orbital 2p-O.

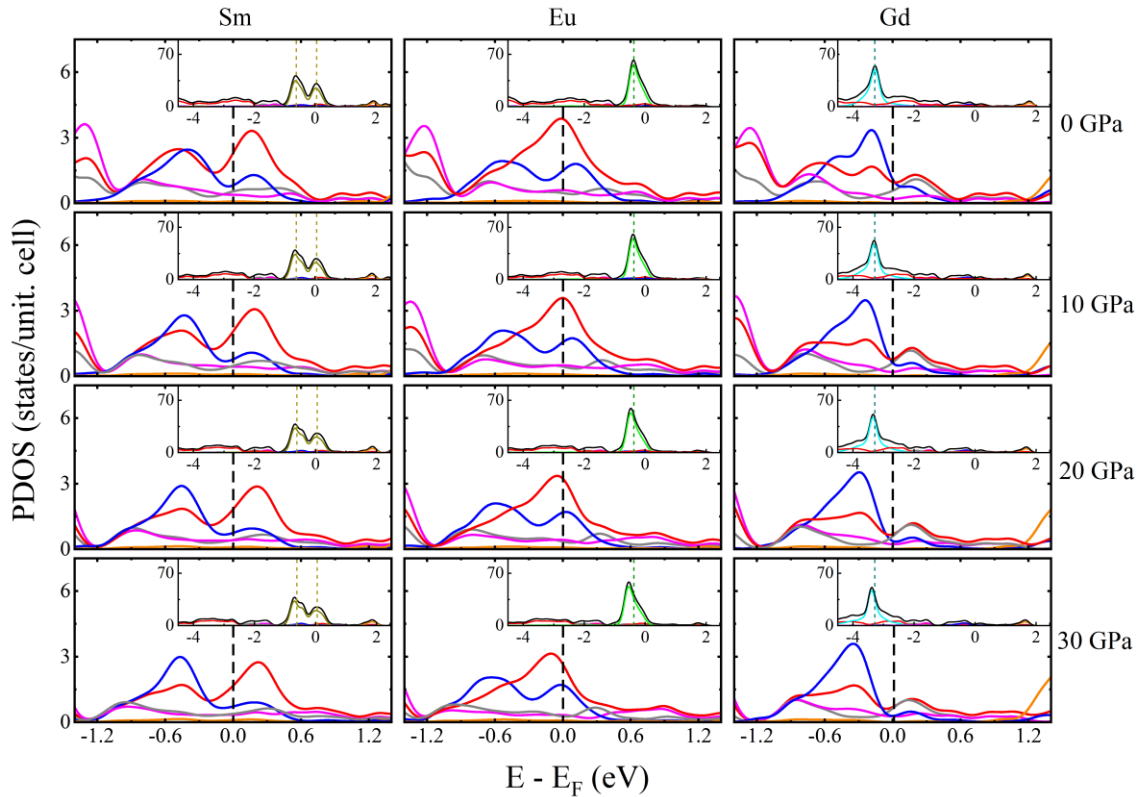


Figura 5-44: Densidade de estados Total (preto) no *spin up* do SmXO_{3-2} (primeira coluna), do EuXO_{3-2} (segunda coluna) e do GdXO_{3-2} (terceira coluna) projetada sobre os orbitais atômicos 4f-Sm (amarelo escuro)/ 4f-Eu (verde)/ 4f-Gd (ciano), 2p-O (vermelho) e do orbital 3d dos átomos Ti (laranja), Cr (azul), Ni (magenta) e Cu (cinza) nas pressões de 0 GPa, 10 GPa, 20 GPa e 30 GPa. A linha tracejada amarela escura, verde escuro e ciano escuro indicam a posição dos máximos do orbital 4f para o Sm, Eu e Gd, respectivamente, em 0 GPa. A linha tracejada preta indica o nível de Fermi.

Na Figura 5-44, examinamos a contribuição dos orbitais atômicos dos metais e do oxigênio próximos ao nível de Fermi para a configuração 2 no spin up. Para o sistema com Sm a 0 GPa, a contribuição no nível de Fermi é dominada pelo orbital 2p-O. O orbital 3d-Cr contribui com metade da contribuição do 2p-O, enquanto os orbitais 3d-Ni e 3d-Cu têm contribuições menores, representando aproximadamente um quarto da contribuição do 3d-Cr.

Ao aumentar a pressão para 10 GPa, observamos um aumento na contribuição do orbital 3d-Cu e uma diminuição proporcional das contribuições dos orbitais 2p-O e 3d-Cr. A contribuição do orbital 3d-Ni sofre uma redução seis vezes menor em comparação

com os outros orbitais. Acima do nível de Fermi, a ocupação do orbital 3d-Cr diminui, enquanto as contribuições dos orbitais 3d-Cu e 3d-Ni aumentam. Abaixo do nível de Fermi, o comportamento é inverso, com um crescimento na contribuição do orbital 3d-Cr e uma diminuição nos orbitais 3d-Ni e 3d-Cu. De modo geral, o orbital 2p-O apresenta uma diminuição de contribuição tanto acima quanto abaixo do nível de Fermi, além de um deslocamento para a direita em relação ao nível de Fermi.

Com o aumento da pressão para 20 GPa, observamos um aumento na contribuição do orbital 3d-Ni e uma diminuição do 3d-Cu. Em 30 GPa, as tendências se mantêm, resultando em uma equalização das contribuições entre os orbitais Cr, Ni e Cu. A pressão favorece o deslocamento da contribuição do Cu e Ni para energias acima do nível de Fermi, enquanto a contribuição do Cr se desloca para energias abaixo do nível de Fermi.

No sistema com Eu a 0 GPa, a ordem de contribuição no nível de Fermi é similar, com $2p-O > 3d-Cr > 3d-Cu > 3d-Ni$, onde a contribuição do 3d-Cu é cerca da metade da do 3d-Cr. À medida que a pressão aumenta de 0 GPa a 30 GPa, o orbital 3d-Ni cresce enquanto as contribuições dos orbitais 2p-O, 3d-Cr e 3d-Cu diminuem. Em 10 GPa, as contribuições dos orbitais 3d-Ni e 3d-Cu tornam-se aproximadamente iguais, e a partir de 20 GPa, o 3d-Ni passa a contribuir mais que o 3d-Cu. O comportamento dos orbitais em relação ao nível de Fermi é semelhante ao observado para o Sm, com o 3d-Cr mantendo uma contribuição constante em uma faixa de -0.5 eV a 0.5 eV em 30 GPa.

Para o sistema com Gd a 0 GPa, a contribuição do nível de Fermi é significativa para os orbitais 2p-O e 3d-Cr, enquanto os orbitais 3d-Cu e 3d-Ni contribuem com cerca de 20% e 5%, respectivamente, da contribuição do 3d-Cr. Em 10 GPa, há um aumento nas contribuições dos orbitais 2p-O, 3d-Ni e 3d-Cu, enquanto a contribuição do 3d-Cr diminui. Em 20 GPa, as contribuições dos orbitais 3d-Ni e 3d-Cu continuam aumentando, e a do 3d-Cr diminui. O orbital 2p-O, por sua vez, também reduz sua contribuição no nível de Fermi. Em 30 GPa, a contribuição do 3d-Cu diminui, mas os outros orbitais mantêm a tendência observada em 20 GPa.

Analisando a região ao redor do nível de Fermi, notamos que de 0 para 10 GPa, o orbital 2p-O abaixo do nível de Fermi se desloca para a direita, aumentando sua contribuição no nível de Fermi. Com o aumento da pressão, esse estado se desloca para a esquerda, resultando na diminuição posterior da contribuição. Acima do nível de Fermi, o orbital 2p-O tem um estado que não se desloca, mas cuja ocupação aumenta com a pressão.

O orbital 3d-Cr apresenta dois estados ao redor do nível de Fermi que se deslocam em sentidos opostos com o aumento da pressão. O estado abaixo do nível de Fermi se move para a esquerda, enquanto o estado acima se desloca para a direita, resultando na diminuição da contribuição desse orbital no nível de Fermi. O orbital 3d-Ni tem um estado abaixo do nível de Fermi que se reduz de 0 a 20 GPa e se mantém constante de 20 a 30 GPa, deslocando-se continuamente para a direita, o que explica o aumento da contribuição do 3d-Ni no nível de Fermi.

O orbital 3d-Cu possui dois estados, um acima e outro abaixo do nível de Fermi, que contribuem igualmente para a densidade total. De 0 a 10 GPa, o estado abaixo do nível de Fermi se desloca para o nível do estado acima, resultando em um aumento da contribuição deste último. Esse comportamento persiste com o aumento da pressão, com o estado acima do nível de Fermi se deslocando para a esquerda de 0 a 10 GPa, sem se mover de 10 a 20 GPa e, em seguida, se deslocando para a direita de 20 a 30 GPa.

De maneira geral, a pressão não melhorou o caráter covalente das ligações metal-oxigênio nos sistemas com Sm e Eu. No sistema com Gd, a ligação Cr-O alcançou um caráter totalmente covalente em 20 GPa, com os dois orbitais contribuindo igualmente para o nível de Fermi. O aumento da pressão levou à diminuição desse caráter covalente, resultando no aumento da contribuição do orbital 2p-O. O deslocamento de estados para energias acima do nível de Fermi indica que esses estados estão sendo desocupados, favorecendo a ocupação do orbital 3d-Cr em detrimento dos orbitais 2p-O, 3d-Ni e 3d-Cu.

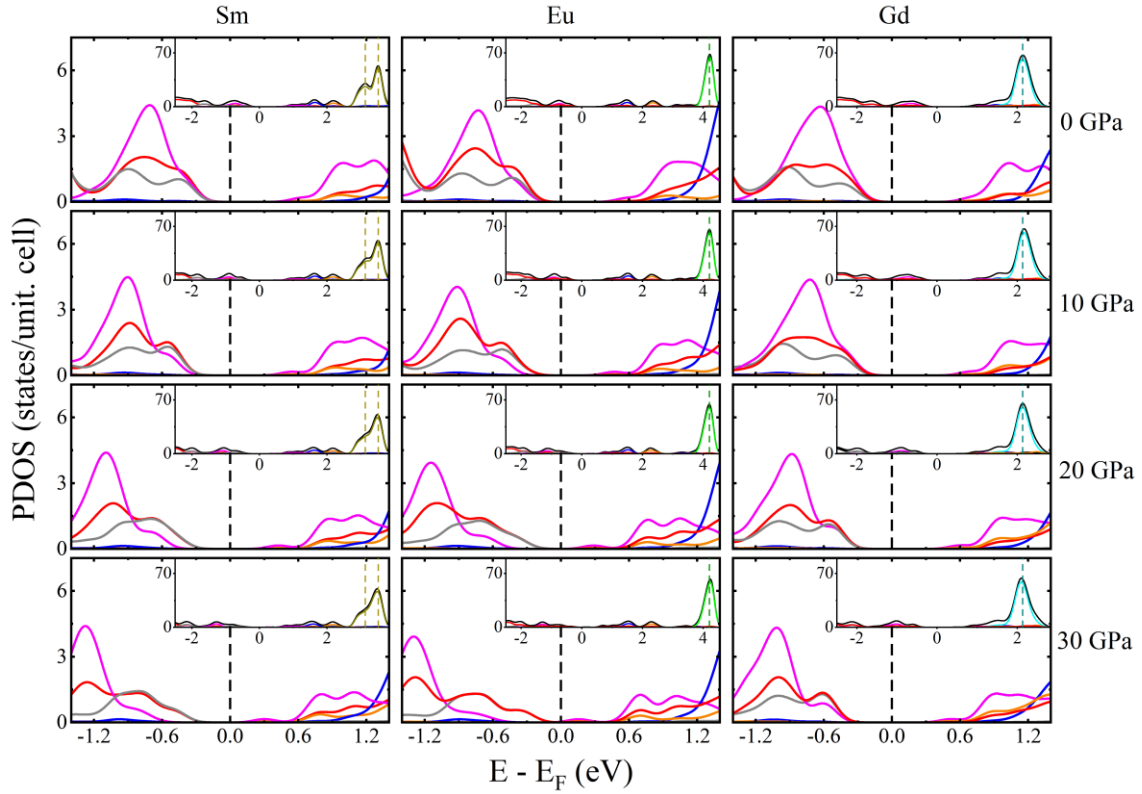


Figura 5-45: Densidade de estados Total (preto) no *spin down* do $\text{SmXO}_3\cdot 2$ (primeira coluna), do $\text{EuXO}_3\cdot 2$ (segunda coluna) e do $\text{GdXO}_3\cdot 2$ (terceira coluna) projetada sobre os orbitais atômicos 4f-Sm (amarelo escuro)/ 4f-Eu (verde)/ 4f-Gd (ciano), 2p-O (vermelho) e do orbital 3d dos átomos Ti (laranja), Cr (azul), Ni (magenta) e Cu (cinza) nas pressões de 0 GPa, 10 GPa, 20 GPa e 30 GPa. A linha tracejada amarela escura, verde escuro e ciano escuro indicam a posição dos máximos do orbital 4f para o Sm, Eu e Gd, respectivamente, em 0 GPa. A linha tracejada preta indica o nível de Fermi.

Na Figura 5-45, analisamos a contribuição dos orbitais atômicos dos metais e do oxigênio próximos ao nível de Fermi para a configuração 2 no spin down. Para o sistema com Sm a 0 GPa, o topo da banda de valência é dominado pelos orbitais 3d-Ni e 2p-O. Ao aumentar a pressão para 10 GPa, observamos uma mudança significativa, com o orbital 3d-Cu tornando-se o dominante, resultado do deslocamento do 3d-Ni para a esquerda em relação ao nível de Fermi.

A banda de condução, inicialmente dominada pelo orbital 3d-Ni a 0 GPa, também sofre um deslocamento à esquerda com o aumento da pressão. Este comportamento é semelhante ao observado para o sistema com Eu. Notavelmente, mesmo na configuração 2, o orbital 3d-Cu se desloca para a esquerda, embora um estado permaneça aproximadamente fixo durante o aumento da pressão.

No sistema com Gd, notamos um aumento no gap entre 0 e 10 GPa, refletindo na densidade de estados como uma aparente imobilidade do topo da banda de valência e condução. De 10 a 20 GPa, o gap permanece praticamente constante, mas há uma diminuição na contribuição do orbital 3d-Ni e um aumento na contribuição do 3d-Cu no

topo da banda de valência. De 20 a 30 GPa, essa tendência se mantém, e o topo da banda de valência é agora dominado pelo orbital 3d-Cu. Essa mudança coincide com a alteração na posição do ponto mais alto da banda de valência, que passa de X para U.

Em 30 GPa, a densidade de estados do Gd torna-se similar à dos sistemas Sm e Eu em 10 GPa. Assim como observado na configuração 1, o aumento da pressão favorece a ligação Cu-O em detrimento da ligação Ni-O, corroborando nossa análise qualitativa dos metais em pontos de alta simetria.

Um ponto interessante é que o comportamento dos orbitais é consistente independentemente da configuração, o que é favorável ao nosso modelo de estudo que opta por analisar um número limitado de configurações em vez de supercélulas. Assim como em capítulos anteriores, faremos uma análise dos oxigênios que compõem os octaedros BO_6 . Além disso, devido à conexão dos metais com os oxigênios, podemos relacionar diretamente o movimento dos orbitais 2p-O sob pressão com o movimento dos orbitais 3d dos metais.

Devido à complexidade das curvas e à variação da pressão, focaremos apenas nos orbitais 2p-O em função da pressão, seguindo a organização mostrada na Figura 5-16.

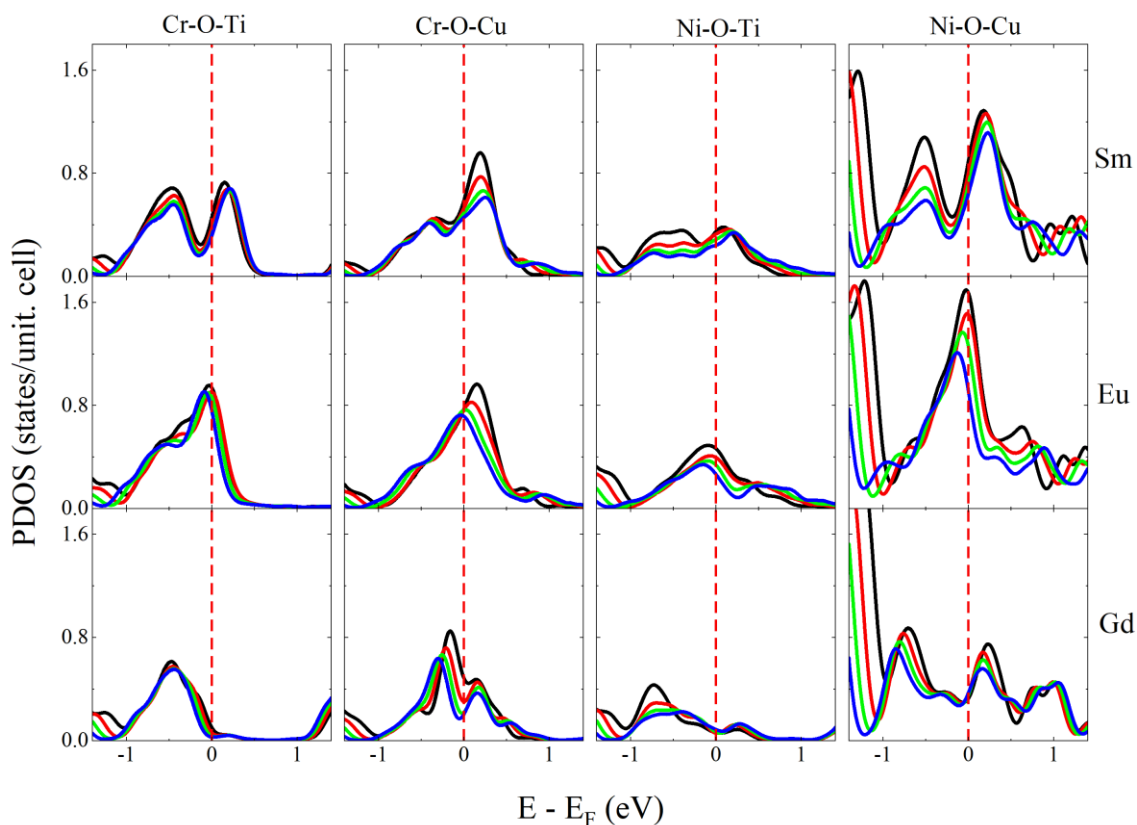


Figura 5-46: Projeção da densidade de estados sobre o orbital 2p-O no *spin up* da configuração 1 nas pressões de 0 GPa (preto), 10 GPa (vermelho), 20 GPa (verde) e 30 GPa (azul). A linha tracejada vermelha indica o nível de Fermi.

Na Figura 5-46, analisamos a contribuição dos oxigênios Cr-O-Ti, Cr-O-Cu, Ni-O-Ti e Ni-O-Cu em função da pressão para a configuração 1 no *spin up* para os sistemas com Sm, Eu e Gd. Os oxigênios Cr-O-Ti e Ni-O-Cu estão localizados no plano xy dos octaedros, enquanto os oxigênios Cr-O-Cu e Ni-O-Ti estão dispostos ao longo da direção z.

A 0 GPa, no sistema com Sm, observamos que o oxigênio que menos contribui para o nível de Fermi é o Ni-O-Ti, enquanto os oxigênios Cr-O-Ti, Cr-O-Cu e Ni-O-Cu têm contribuições semelhantes. Isso sugere uma forte homogeneidade na contribuição dos oxigênios que formam o octaedro CrO₆. Com o aumento da pressão, os estados acima do nível de Fermi deslocam-se para a direita, enquanto os estados abaixo se deslocam para a esquerda. Os oxigênios Cr-O-Ti são os menos afetados acima do nível de Fermi, mas abaixo do nível de Fermi, observamos uma redução em sua contribuição.

Os oxigênios Cr-O-Cu sofrem uma redução acima do nível de Fermi, mas não apresentam mudanças significativas abaixo do nível de Fermi. A redução observada no orbital 3d-Cr, conforme mostrado na Figura 5-42, reflete o comportamento dos oxigênios

ao redor do Cr. Similarmente, os oxigênios Ni-O-Ti e Ni-O-Cu mostram redução abaixo do nível de Fermi, alinhando-se com a redução do orbital 3d-Ni.

No sistema com Eu, os oxigênios Cr-O-Ti e Cr-O-Cu têm contribuições semelhantes a 0 GPa. Os oxigênios Ni-O-Cu, por outro lado, apresentam uma contribuição aproximadamente duas vezes maior que os oxigênios ao redor do Cr. A menor contribuição no nível de Fermi é observada para os oxigênios Ni-O-Ti. Com o aumento da pressão, as contribuições dos oxigênios Cr-O-Cu, Ni-O-Ti e Ni-O-Cu diminuem, enquanto os oxigênios Cr-O-Ti praticamente não sofrem redução no nível de Fermi, mas apresentam um deslocamento para a esquerda a partir de 10 GPa.

Para o sistema com Gd, os oxigênios que contribuem de forma semelhante para o nível de Fermi são Cr-O-Cu e Ni-O-Cu, enquanto os oxigênios Ni-O-Ti e Cr-O-Ti contribuem cinco vezes menos. O aumento da pressão resulta na redução da contribuição dos oxigênios Cr-O-Cu e no aumento da contribuição dos oxigênios Ni-O-Ti e Ni-O-Cu. Observa-se que a contribuição dos oxigênios Cr-O-Ti tende a zero devido ao deslocamento de um estado para a esquerda.

Comparando as três terras raras, notamos que na configuração 1 os oxigênios ao redor do Cu são os que mais contribuem para o nível de Fermi. A presença do orbital 4f (no caso de Sm e Eu) favorece a contribuição dos oxigênios Cr-O-Ti ao nível de Fermi, enquanto no sistema com Gd, onde esse orbital está ausente, a contribuição dos oxigênios Cr-O-Ti é praticamente nula.

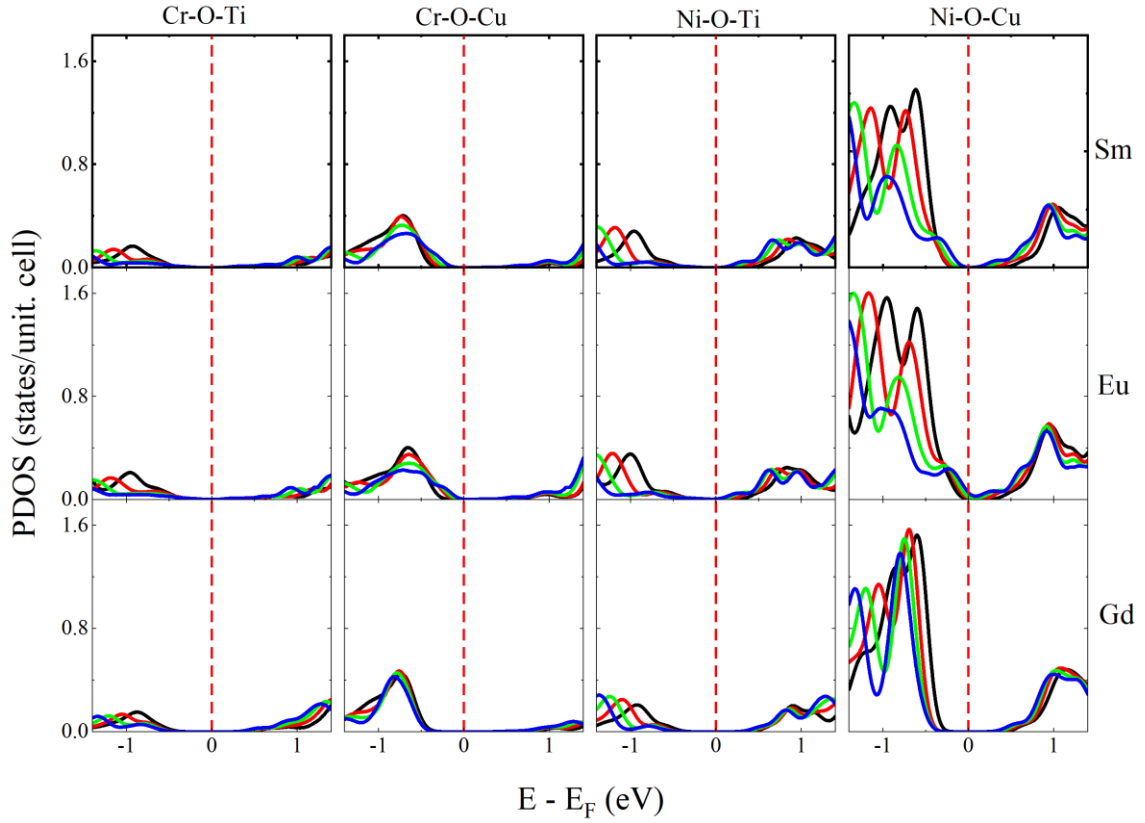


Figura 5-47: Projeção da densidade de estados sobre o orbital 2p-O no *spin down* da configuração 1 nas pressões de 0 GPa (preto), 10 GPa (vermelho), 20 GPa (verde) e 30 GPa (azul). A linha tracejada vermelha indica o nível de Fermi.

Na Figura 5-47, analisamos a contribuição dos oxigênios Cr-O-Ti, Cr-O-Cu, Ni-O-Ti e Ni-O-Cu em função da pressão para a configuração 1 no spin down para os sistemas com Sm, Eu e Gd. A 0 GPa, os oxigênios Ni-O-Cu concentram a totalidade da contribuição para o topo da banda de valência nas três terras raras, enquanto a contribuição dos demais oxigênios é aproximadamente igual.

Na banda de condução, apenas os oxigênios Ni-O-Cu e Ni-O-Ti dominam, constituindo o octaedro NiO₆. Com o aumento da pressão, os oxigênios Cr-O-Ti e Ni-O-Ti na banda de valência se deslocam rapidamente para a esquerda do nível de Fermi, reduzindo sua contribuição ao topo da banda de valência a praticamente zero. Em contraste, os oxigênios Cr-O-Cu permanecem aproximadamente fixos em energia, mas se alargam com a pressão, resultando na geração de estados próximos ao nível de Fermi.

Os oxigênios Ni-O-Cu, em particular, apresentam um comportamento intrigante, contribuindo para a diminuição do gap. Na banda de valência, observamos um deslocamento de estados para a esquerda, influenciados principalmente pelo orbital 3d-Ni, enquanto na banda de condução, estados se deslocam de forma semelhante,

aproximando as bandas. Em relação ao orbital 3d-Cr, os estados se deslocam para a direita do nível de Fermi, o que também contribui para a diminuição do gap.

No sistema com Eu, essa tendência se acentua, com um deslocamento maior dos estados. Por outro lado, no sistema com Gd, não observamos deslocamentos dos oxigênios Cr-O-Cu e Ni-O-Cu para a direita do nível de Fermi. Contudo, os oxigênios do octaedro NiO₆ continuam a deslocar seus estados para a esquerda, o que pode levar ao fechamento do gap, especialmente já que os oxigênios do octaedro CuO₆ se deslocam lentamente para a esquerda.

Embora a estrutura de banda sugerisse que o Gd chegaria à mesma transição que Sm e Eu, o comportamento dos orbitais atômicos indica que a presença do orbital 4f no nível de Fermi é crucial para o deslocamento de estados nos orbitais 3d-Cu e 2p-O, que fazem parte do octaedro CuO₆.

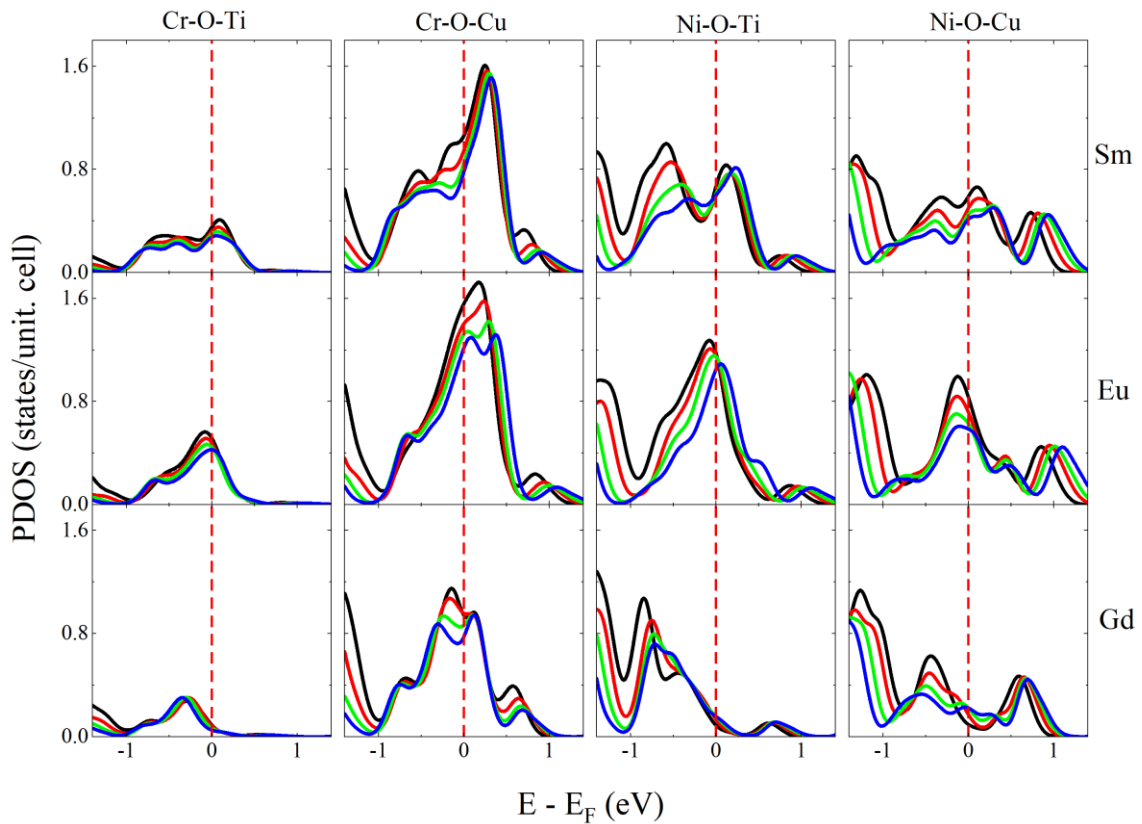


Figura 5-48: Projeção da densidade de estados sobre o orbital 2p-O no *spin up* da configuração 2 nas pressões de 0 GPa (preto), 10 GPa (vermelho), 20 GPa (verde) e 30 GPa (azul). A linha tracejada vermelha indica o nível de Fermi.

Na Figura 5-48, analisamos a contribuição dos oxigênios Cr-O-Ti, Cr-O-Cu, Ni-O-Ti e Ni-O-Cu em função da pressão para a configuração 2 no spin up, considerando os

sistemas com Sm, Eu e Gd. Nesta configuração, os oxigênios Cr-O-Cu e Ni-O-Ti estão no plano xy dos octaedros, enquanto os oxigênios Cr-O-Ti e Ni-O-Cu estão ao longo da direção z.

A 0 GPa, os oxigênios Cr-O-Cu são os que mais contribuem para o nível de Fermi em todos os sistemas. No caso do Sm, os oxigênios Ni-O-Ti e Ni-O-Cu apresentam contribuições semelhantes, enquanto os oxigênios Cr-O-Ti são os que menos contribuem. Com o aumento da pressão, observamos uma redução nas contribuições dos oxigênios Cr-O-Ti, Cr-O-Cu e Ni-O-Cu. Os oxigênios Ni-O-Ti, por outro lado, sofrem uma redução apenas de 0 a 10 GPa, mas sua contribuição se estabiliza com o aumento da pressão.

No sistema com Eu, há uma redução na contribuição de todos os oxigênios. Os oxigênios Cr-O-Ti, Cr-O-Cu e Ni-O-Ti se deslocam para a direita do nível de Fermi, enquanto os oxigênios Ni-O-Cu tendem a se deslocar para a esquerda. No sistema com Gd, o deslocamento dos orbitais 3d-Ni e 3d-Cu para a direita do nível de Fermi influencia a tendência dos oxigênios Ni-O-Ti e Ni-O-Cu, resultando em um aumento na contribuição desses oxigênios para o nível de Fermi.

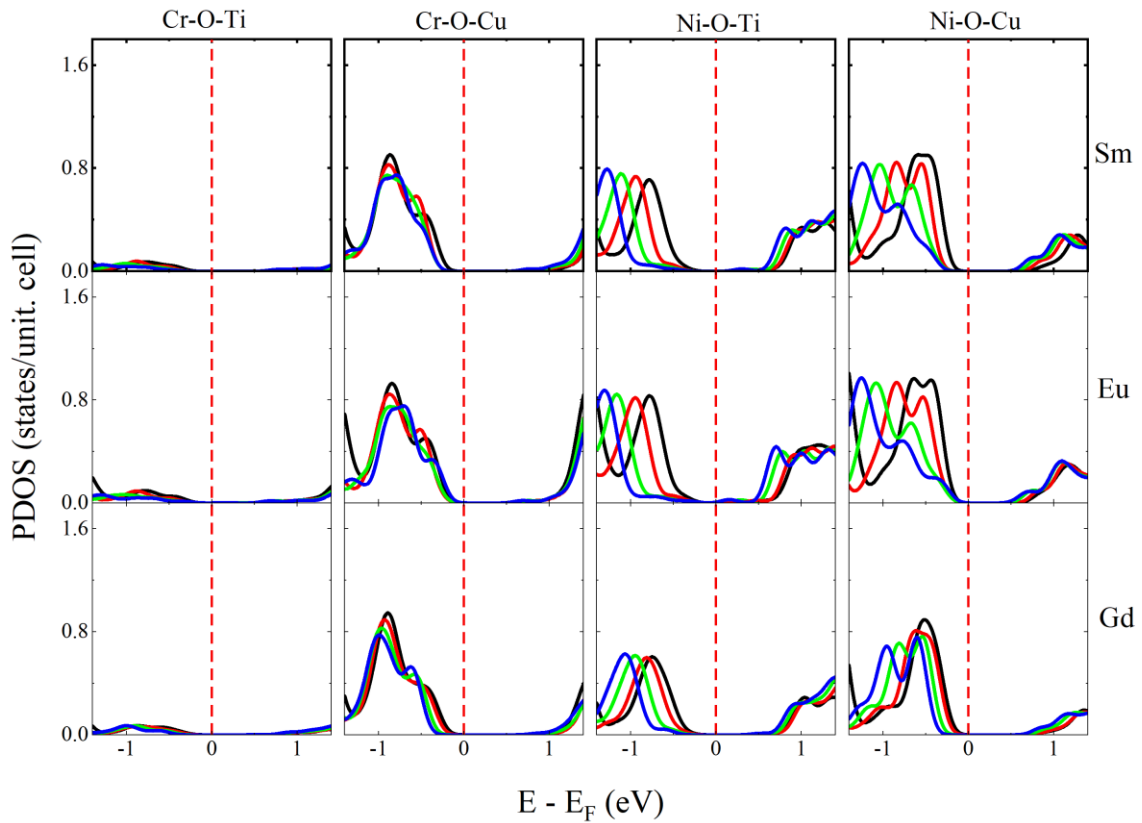


Figura 5-49: Projeção da densidade de estados sobre o orbital 2p-O no *spin down* da configuração 2 nas pressões de 0 GPa (preto), 10 GPa (vermelho), 20 GPa (verde) e 30 GPa (azul). A linha tracejada vermelha indica o nível de Fermi.

Na Figura 5-49, analisamos a contribuição dos oxigênios Cr-O-Ti, Cr-O-Cu, Ni-O-Ti e Ni-O-Cu em função da pressão para a configuração 2 no spin down, considerando os sistemas com Sm, Eu e Gd. Comparando com a configuração 1, notamos um aumento na contribuição dos oxigênios Cr-O-Cu e Ni-O-Ti para a banda de valência, enquanto a contribuição dos oxigênios Ni-O-Cu diminui. Essa variação está relacionada ao número de oxigênios que contribuem para cada tipo: os oxigênios Cr-O-Ti e Ni-O-Cu passam de 4 para 2, enquanto os Cr-O-Cu e Ni-O-Ti aumentam de 2 para 4.

Apesar dessas mudanças, os oxigênios Cr-O-Cu e Ni-O-Cu permanecem os mais relevantes para a banda de valência. Na banda de condução, os oxigênios Ni-O-Ti e Ni-O-Cu continuam a ter a maior contribuição. Com o aumento da pressão, os oxigênios Cr-O-Cu nos sistemas com Sm e Eu se comportam de maneira semelhante. De 0 a 10 GPa, observamos um deslocamento de estados para a esquerda do nível de Fermi, resultando em um aumento na contribuição no topo da banda de valência. No entanto, de 10 GPa em diante, a contribuição começa a diminuir devido ao deslocamento de estados para a direita.

Os oxigênios Ni-O-Cu na banda de valência, em 10 GPa, apresentam um deslocamento geral para a esquerda, com alguns estados acompanhando o orbital 3d-Ni, enquanto outros permanecem "estáticos", acompanhando o orbital 3d-Cu. Os oxigênios Ni-O-Ti também experimentam um deslocamento rápido para a esquerda do nível de Fermi na banda de valência, o que contribui para a diminuição do gap.

No sistema com Gd, notamos que os oxigênios Cr-O-Ti, Ni-O-Ti e Ni-O-Cu se deslocam para a esquerda tanto na banda de valência quanto na de condução. A ausência de estados "estáticos" nos oxigênios que formam o octaedro CuO_6 pode ser atribuída à presença do orbital 4f nos sistemas com Sm e Eu.

Ao comparar as duas configurações, observamos que o fechamento do gap ocorre durante a transição de um elétron do Cu para o Ni. Quando Ni e Cu estão no mesmo plano, a pressão favorece essa transição, promovendo a desocupação do orbital 3d-Cu e a ocupação do 3d-Ni, com os orbitais 2p-O seguindo essa tendência. Em contraste, quando estão em planos diferentes, a pressão apenas favorece a ocupação dos estados na

banda de condução, refletindo as complexas interações entre os orbitais atômicos sob diferentes condições de pressão.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, investigamos perovskitas óxidas de média entropia, especificamente $\text{Sm}(\text{Ti}_{0.18}\text{Cr}_{0.23}\text{Ni}_{0.29}\text{Cu}_{0.30})\text{O}_3$, $\text{Eu}(\text{Ti}_{0.18}\text{Cr}_{0.23}\text{Ni}_{0.29}\text{Cu}_{0.30})\text{O}_3$ e $\text{Gd}(\text{Ti}_{0.18}\text{Cr}_{0.23}\text{Ni}_{0.27}\text{Cu}_{0.32})\text{O}_3$ sintetizado por meio de moagem mecânica. A estrutura cristalina foi caracterizada por meio de difração de raios X e pelo método de Rietveld. A modelagem desses sistemas inéditos foi realizada sem a utilização de supercélulas, considerando uma característica específica da estrutura do tipo perovskita. Dessa forma, foi possível simular, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), os sistemas $\text{Sm}(\text{Ti}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25})\text{O}_3$, $\text{Eu}(\text{Ti}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25})\text{O}_3$ e $\text{Gd}(\text{Ti}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25})\text{O}_3$, nos quais aplicamos os parâmetros de rede experimentais. Além disso, calculamos a estrutura de bandas e a densidade de estados, considerando tanto a presença quanto a ausência do orbital 4f, uma vez que sua inclusão eleva o custo computacional. Por fim, analisamos os efeitos da pressão nos sistemas simulados até 30 GPa.

Devido à extensão da discussão dos resultados, a conclusão será organizada na forma de sumários.

1. Obtivemos sucesso na síntese de perovskitas ortorrômbicas. $\text{Sm}(\text{Ti}_{0.18}\text{Cr}_{0.23}\text{Ni}_{0.29}\text{Cu}_{0.30})\text{O}_3$, $\text{Eu}(\text{Ti}_{0.18}\text{Cr}_{0.23}\text{Ni}_{0.29}\text{Cu}_{0.30})\text{O}_3$ e $\text{Gd}(\text{Ti}_{0.18}\text{Cr}_{0.23}\text{Ni}_{0.27}\text{Cu}_{0.32})\text{O}_3$ com porcentagem de fase 73 %, 80 % e 86 %, respectivamente.
2. Observamos que as três fases são estáveis sob tratamentos térmicos a 500 °C.
3. Por meio do refinamento de Rietveld, obtivemos o tamanho médio de cristalitos (ver Tabela 5.2) e os parâmetros de rede (ver Tabela 5.1) para cada um dos sistemas analisados.
4. Observamos que todas as possíveis configurações dos metais apresentam energias aproximadamente iguais até a primeira casa decimal.
5. Constatamos a presença de duas tendências ferromagnéticas para os metais, ambas com momento magnético total de $\sim 3.0\mu_B$, que é a configuração 1

(configuração 2) momento magnético Cr $\sim 2.0\mu_B$ ($\sim 1.7\mu_B$) e do Ni $\sim 0.9\mu_B$ ($\sim 1.4\mu_B$).

6. A estrutura de bandas e a densidade de estados, desconsiderando o orbital 4f da terra rara, indicam um caráter condutor para o spin up e semicondutor para o spin down. Os metais mais significativos para o spin up são o Cr e o Cu, enquanto para o spin down destacam-se o Ni e o Cu.
7. Com a inclusão do orbital 4f nas terras raras, o caráter condutor para o spin up e semicondutor para o spin down é mantido para as três terras raras no contexto ferromagnético.
8. A presença dos orbitais 4f do Sm e do Eu no nível de Fermi resultou em uma redução no gap para o spin down (ver Tabela 5-8).
9. O orbital 4f do Gd não se encontra no nível de Fermi, tanto para o spin up quanto para o spin down. Consequentemente, sua influência no sistema é muito baixa.
10. Os oxigênios nas misturas, tanto com o orbital 4f quanto sem ele, que apresentam maior relevância próxima ao nível de Fermi são aqueles ligados ao Cr, Ni ou Cu.
11. A pressão exerceu o efeito de diminuir o gap, seja pelo deslocamento da banda de valência e da banda de condução (configuração 1), seja pela movimentação da banda de condução (configuração 2).
12. Os oxigênios nas misturas estão sempre ligados a dois metais diferentes (B1-O-B2). Observamos que o efeito da pressão nos orbitais 2p é espelhado pelos movimentos dos orbitais 3d dos metais (B1 e B2).

A partir de todas essas conclusões, constatamos que conseguimos produzir e caracterizar um novo material com grande potencial de aplicabilidade na spintrônica, devido ao seu caráter de filtro de spin, o qual pode ser modificado por meio da aplicação de pressão.

7 REFERÊNCIAS

- Alonso, J. A., Martínez-Lope, M. J., & Rasines, I. (1995). Preparation, Crystal Structure, and Metal-to-Insulator Transition of EuNiO_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, 120, pp. 170-174.
- Alonso, J., Martínez-Lope, M., Casais, M., Aranda, M., & Fernández-Díaz, M. (1999). Metal-insulator transitions, structural and microstructural evolution of RNiO_3 ($\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$) perovskites: Evidence for room-temperature charge disproportionation in monoclinic HoNiO_3 and YNiO_3 . *Journal of the American Chemical Society*, 121(20), 4754-4762.
- Amrani, M. E., Zaghrioui, M., phuoc, V. T., Gervais, F., & Massa, N. E. (2014). Local symmetry breaking and spin-phonon coupling in SmCrO_3 orthochromite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 361, pp. 1-6.
- Bai, Y., Wang, S., Zhang, X., Zhao, Z., Shao, Y., Yao, R., . . . Gao, Y. (2019). Negative magnetization, dielectric and magnetodielectric properties of EuCrO_3 . *Materials Research Express*, 6(2).
- Bessas, D., Glazyrin, K., Ellis, D. S., Kantor, I., Merkel, D. G., Cerantola, V., . . . Hermann, R. P. (2018). Pressure-mediated structural transitions in bulk EuTiO_3 . *PHYSICAL REVIEW B*, 98, p. 054105.
- Bettir, K., Bekhti, A. S., Baira, M., & Khenata, R. (3 de 2022). Analysis of physical properties of the orthorhombic perovskite compound EuCrO_3 using DFT approach. *Journal of Solid State Chemistry*, 307, 122808.
- Bhadram, V. S., Swain, D., Dhanya, R., Polentarutti, M., Sundaresan, A., & Narayana, C. (2014). Effect of pressure on octahedral distortions in RCrO_3 ($\text{R} = \text{Lu}, \text{Tb}, \text{Gd}$,

- Eu e Sm): the role of R-ion size and its implications. *Materials Research Express*, 1, p. 026111.
- Bjaalie, L., Azcatl, A., McDonnell, S., Freeze, C., Stemmer, S., Wallace, R., & Van de Walle, C. (11 de 2016). Band alignments between SmTiO_3 , GdTiO_3 , and SrTiO_3 . *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 34(6), 061102.
- Bjaalie, L., Verma, A., Himmetoglu, B., Janotti, A., Raghavan, S., Protasenko, V., . . . Walle, C. G. (2015). Determination of the Mott-Hubbard gap in GdTiO_3 . *PHYSICAL REVIEW B*, 92, p. 085111.
- Björkman, T. (2011). CIF2Cell : Generating geometries for electronic structure programs. *Computer Physics Communications*, 182(5), 1183-1186.
- Braun, J., Rost, C., Lim, M., Giri, A., Olson, D., Kotsonis, G., . . . Hopkins, P. (2018). Charge-induced disorder controls the thermal conductivity of entropy-stabilized oxides. *Advanced Materials*, 30(51), 1-8.
- Cantor, B., Chang, I. T., & Vincent, P. K. (2004). Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, pp. 213-218.
- Castle, E., Csanadi, T., Grasso, S., & Reece, J. D. (2018). Processing and Properties of High-Entropy Ultra-High Temperature Carbides. *Scientific Reports*, 8(1), 1-12.
- Chen, H., Xiang, H., Dai, F., Liu, J., Lei, Y., Zhang, J., & Zhou, Y. (2019). High porosity and low thermal conductivity high entropy $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$. *Journal of Materials Science and Technology*, 35(8), 1700-1705. Fonte: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.04.006>
- Chen, J., Liu, W., Liu, J., Zhang, X., Yuan, M., Zhao, Y., . . . Yin, Z. (2019). Stability and Compressibility of Cation-Doped High-Entropy Oxide MgCoNiCuZnO_5 . *Journal of Physical Chemistry C*, 123(29), pp. 17735-17744.
- Chen, X., Xu, J., Xu, Y., Luo, F., & Du, Y. (2019). Rare earth double perovskites: a fertile soil in the field of perovskite oxides. *Inorg. Chem. Front*, pp. 2226–2238.
- Cheng, K., Tsai, C., Lin, S., & Yeh, J. (2011). Effects of silicon content on the structure and mechanical properties of $(\text{AlCrTaTiZr})\text{-Si}_x\text{-N}$ coatings by reactive RF magnetron sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(20).
- Cumbrera, F. S.-B. (1997). The Use of the Pseudo-Voigt Function in the Variance Method of X-ray Line-Broadening Analysis. *J. Appl. Cryst.*, 30, pp. 427-430.

- Di Rocco, H. O., & Cruzado, A. (s.d.). The Voigt Profile as a Sum of a Gaussian and a Lorentzian Functions, when the Weight Coefficient Depends Only on the Widths Ratio. *ACTA PHYSICA POLONICA A*, 122, pp. 666-669.
- Dong, Y., Ren, K., Lu, Y., Wang, Q., Liu, J., & Wang, Y. (2019). High-entropy environmental barrier coating for the ceramic matrix composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 39(7), 2574-2579. Fonte: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.022>
- El Amrani, M., Zaghrioui, M., Ta Phuoc, V., Gervais, F., & Massa, N. (2014). Local symmetry breaking and spin-phonon coupling in SmCrO₃ orthochromite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 361, 1-6.
- Ellis, D. S., Uchiyama, H., Tsutsui, S., Sugimoto, K., Kato, K., Ishikawa, D., & Baron, A. Q. (2012). Phonon softening and dispersion in EuTiO₃. *Physical Review B*, 86, p. 220301.
- Feng, R., Liaw, P., & Widom, M. G. (2017). First-principles prediction of high-entropy-alloy stability. *Npj Comput. Mater.*, 1-6.
- Gao, M., Gao, P., Hawk, J., Ouyang, L., & Widom, D. A. (2017). Computational modeling of high-entropy alloys: Structures, thermodynamics and elasticity. *J. Mater. Res.*, 3627-3641.
- García-Muñoz, J. L., Rodríguez-Carvajal, J., Lacorre, P., & Torrance, J. B. (Agosto de 1992). Neutron-diffraction study of RNiO₃ (R = La, Pr, Nd and Sm): Electronically induced structural changes across the metal-insulator transition. *Physical Review B*, 46, p. 4414.
- George, E., Raabe, D., & Ritchie, R. (2019). High-entropy alloys. *Nat. Rev. Mater.*, 515–534.
- Ghosh, A., Dey, K., Chakraborty, M., Majumdar, S., & Giri, S. (2014). Polar octahedral rotations, cation displacement and ferroelectricity in multiferroic SmCrO₃. *EPL*, 107, p. 47012.
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., . . . Sbraccia, C. (2009). QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics:Condensed Matter*, 21, 395502.

- Gild, J., Braun, J., Kaufmann, K., Marin, E., Harrington, T., Hopkins, P., . . . Luo, J. (2019). A high-entropy silicide: (Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2})Si₂. *Journal of Materiomics*, 5(3), 337-343. Fonte: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.03.002>
- Gild, J., Zhang, Y., Harrington, T., Jiang, S., Hu, T., Quinn, M., . . . Luo, J. (2016). High-Entropy Metal Diborides: A New Class of High-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics. *Scientific Reports*, 6(November), 2-11.
- Gogebakan, M., Kursun, C., & Eckert, J. (2013). Formation of new Cu-based nanocrystalline powders by mechanical alloying technique. *Powder Technology*, 247, 172-177. Fonte: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2013.07.019>
- Guo, Q., Zhao, Y., Jiang, C., Mao, W., & Wang, Z. (2008). Phase transformation in Sm₂O₃ at high pressure: In situ synchrotron X-ray diffraction study and ab initio DFT calculation. *Solid State Communications*, 145(5-6), pp. 250-254.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136, 864-871.
- Hsieh, M., Tsai, M., Shen, W., & Yeh, J. (2013). Structure and properties of two Al-Cr-Nb-Si-Ti high-entropy nitride coatings. *Surface and Coatings Technology*, 221, 118-123. Fonte: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.036>
- Hu, H., Su, Y., Shi, C., Gong, G., Zhou, J., & Wang, Y. (2022). Influence of particle size on the magnetocaloric and dielectric properties of GdCrO₃. *J. Mater Sci: Mater Electron*, 33, pp. 12113-12125.
- Huang, P., & Yeh, J. (2010). Inhibition of grain coarsening up to 1000 °C in (AlCrNbSiTiV)N superhard coatings. *Scripta Materialia*, 62(2), 105-108. Fonte: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.09.015>
- Ida, T., Ando, M., & Toraya, H. (2000). Extended pseudo-Voigt function for approximating the Voigt profile. *Journal of Applied Crystallography*, 33, pp. 1311-1316.
- Irshad, K., & Chandra Shekar, N. (7 de 2017). Anomalous lattice compressibility of hexagonal Eu₂O₃. *Materials Chemistry and Physics*, 195, 88-93.
- Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., . . . Persson, K. A. (18 de July de 2013). Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, p. 011002. Fonte: APL Materials: <https://doi.org/10.1063/1.4812323>

- Jaiswal, A., Das, R., Vivekanand, K., Maity, T., Abranam, P. M., Adyanthaya, S., & Poddar, P. (2010). Magnetic and dielectric properties and Raman spectroscopy of GdCrO₃ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 107, p. 013912.
- Jebari, H., Ouichou, H., Hamideddine, I., Boudad, L., Tahiri, N., Mansouri, A. E., . . . Ez-Zahraouy, H. (2023). First-principles calculations to investigate structural, electronic, optical, thermoelectric, magnetic, and magnetocaloric properties of the orthochromite EuCrO₃. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1220, p. 113993.
- Jiang, S., Hu, T., Gild, J., Zhou, N., Nie, J., Qin, M., . . . Luo, K. V. (2018). A new class of high-entropy perovskite oxides. *Scripta Materialia*, 116-120.
- Jiang, S., Liu, J., Lin, C., Li, X., & Li, Y. (3 de 2013). High-pressure x-ray diffraction and Raman spectroscopy of phase transitions in Sm₂O₃. *Journal of Applied Physics*, 113(11).
- Kadim, G., Masrour, R., & Jabar, A. (3 de 2022). *Magnetocaloric, electronic, magnetic, optical and thermoelectric properties in antiferromagnetic semiconductor GdCrO₃: Monte Carlo simulation and density functional theory* (Vol. 581). Elsevier B.V.
- Kayhomayun, Z., Ghani, K., & Zargoosh, K. (2020). Surfactant-assisted synthesis of fluorescent SmCrO₃ nanopowder and its application for fast detection of nitroaromatic and nitramine explosives in solution. *Materials Chemistry and Physics*, 247, p. 122899.
- Kirklin, S., Saal, J., Meredig, B., Thompson, A., Doak, J., Aykol, M., . . . Wolverton, C. (2015). The Open Quantum Materials Database (OQMD): Assessing the accuracy of DFT formation energies. *npj Computational Materials*, 1(September). Fonte: <http://dx.doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.10>
- Kohn, W., & Sham, L. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(0), 1133-1138.
- Krawczyk, P. A., Jurczyszyn, M., Pawlak, J., Salamon, W., Baran, P., Kmita, A., . . . Zywczyak, J. W. (2020). High-Entropy Perovskites as Multifunctional Metal Oxide Semiconductors: Synthesis and Characterization of (Gd_{0.2}Nd_{0.2}La_{0.2}Sm_{0.2}Y_{0.2})CoO₃. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 3211-3220.
- Kursun, C., Gogebakan, M., Uludag, E., Bozgeyik, M., & Uludag, F. (2018). Structural, electrical and magnetic properties of Nd – A – CoO₃ (A = Sr, Ca) Perovskite

- Powders by Mechanical Alloying. *Scientific Reports*, 8(1), 1-14. Fonte: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-018-31458-7>
- Lacorre, P., Torrance, J. B., Pannetier, J., Nazzari, A. I., Wang, P. W., & Huang, T. C. (1991). Synthesis, crystal structure, and properties of metallic PrNiO₃: Comparison with metallic NdNiO₃ and semiconducting SmNiO₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 91, pp. 225-237.
- Lai, C., Lin, S., Yeh, J., & Chang, S. (2006). Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(6), 3275-3280. Fonte: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.06.048>
- Leineweber, A. (2011). Understanding anisotropic microstrain broadening in Rietveld refinement. 226, 905-923.
- Liu, Y., Lin, J., Huang, G., & Y. Guo, C. D. (2001). Simple empirical analytical approximation to the Voigt profile. *Journal of the Optical Society of America B*, 18, pp. 666-672.
- Mccusker, L., Von Dreele, R., Cox, D., Louër, D., & Scardi, P. (1999). Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, 32(1), 36-50.
- Meisenheimer, P. B., & Heron, J. T. (2020). Oxides and the high entropy regime: A new mix for engineering physical properties. 3419-2436.
- Michielon De Souza, S., Ordozgoith Da Frota, H., Trichês, D., Ghosh, A., Chaudhuri, P., Silva Dos Santos Gusmao, M., . . . Cardoso De Lima, J. (2 de 2016). Pressure-induced polymorphism in nanostructured SnSe. *Journal of Applied Crystallography*, 49, 213-221.
- Miracle, D. B. (2019). High entropy alloys as a bold step forward in alloy development. *Nat. Commun.*, 1805.
- Monkhorst, H., & Pack, J. (1976). Spacial points for Brillhoiun-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188-5192.
- Msetra, Z., Khitouni, N., Suñol, J., Khitouni, M., & Chemingui, M. (2021). Characterization and thermal analysis of new amorphous Co₆₀Fe₁₈Ta₈B₁₄ alloy produced by mechanical alloying. *Materials Letters*, 292, 129532. Fonte: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129532>
- Omote, H., Watanabe, S., Matsumoto, K., Gilmudtinov, I., Kiiamov, A., & Tayurskii, D. (2019). Magnetocaloric effect in single crystal GdTiO₃. *Cryogenics*, 101, pp. 58-62.

- Panwar, N., Coondoo, I., Kumar, S., Kumar, S., & Rao, M. V. (2019). Structural, electrical, optical and magnetic properties of SmCrO₃ chromites: Influence of Gd and Mn co-doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 792, pp. 1122-1131.
- Pecharsky, V., & Zavalij, P. (2009). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* (2 ed.). New York, NY: Springer.
- Perdew, J., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. (3), 3865-3868.
- Qin, Y., Liu, J., Li, F., Wei, X., Wu, H., & Zhang, G. (2019). A high entropy silicide by reactive spark plasma sintering. *Journal of Advanced Ceramics*, 8(1), 148-152.
- Rebelo, Q., de Souza, S., Trichês, D., de Figueiredo Pereira, A., & de Lima, J. (2017). High pressure x-ray diffraction studies of the nanostructured Ge₃₄Sb₆₆ solid solution produced by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 722, 131-137.
- Ren, X., Tian, Z., Zhang, J., & Wang, J. (2019). Equiatomic quaternary (Y_{1/4}Ho_{1/4}Er_{1/4}Yb_{1/4})₂SiO₅ silicate: A perspective multifunctional thermal and environmental barrier coating material. *Scripta Materialia*, 168, 47-50. Fonte: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.04.018>
- Rietveld, H. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta*, 22, 151-152.
- Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, pp. 65-71.
- Rodríguez-Carvajal, J., Rosenkranz, S., Medarde, M., Lacorre, P., Fernandez-Díaz, M. T., Fauth, F., & Trounov, V. (1998). Neutron-diffraction study of the magnetic and orbital ordering in 154 SmNiO₃ and 153 EuNiO₃. *PHYSICAL REVIEW B*, 57, 456-464.
- Rost, C., Sachet, E., Borman, T., Moballegh, A., Dickey, E., Hou, D., . . . Maria, J. (2015). Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications*, 6.
- Saal, J., Kirklin, S., Aykol, M., Meredig, B., & Wolverton, C. (2013). Materials design and discovery with high-throughput density functional theory: The open quantum materials database (OQMD). *Jom*, 65(11), 1501-1509.
- Sahni, V. (2004). *Quantal Density Functional Theory*. New York: Springer.
- Sahu, P., Lonappan, D., & Shekar, N. (2012). High pressure structural studies on rare-earth sesquioxides. *Journal of Physics: Conference Series*, 377(1).

- Sang, L., & Xu, Y. (2020). Amorphous behavior of $Zr_xFeNiSi_{0.4}B_{0.6}$ high entropy alloys synthesized by mechanical alloying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 530(December 2019), 119854.
- Sardar, K., Lees, M. R., Kashtiban, R. J., Sloan, J., & Walton, R. I. (2011). Direct Hydrothermal Synthesis and Physical Properties of Rare-Earth and Yttrium Orthochromite Perovskites. *Chem. Mater.*, 23, pp. 48-56.
- Sarkar, A., Djenadic, R., Wang, D., Hein, C., Kautenburger, R., Clemens, O., & Hahn, H. (2018). Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(5), 2318-2327. Fonte: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.058>
- Sarker, P., Harrington, T., Toher, C., Oses, C., Samiee, M., Maria, J., . . . Curtarolo, S. (2018). High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors. *Nature Communications*, 9(1), 1-10. Fonte: <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-018-07160-7>
- Serrano-Sánchez, F., Martínez, J., Fauth, F., & Alonso, J. (2021). On the lack of monoclinic distortion in the insulating regime of EuNiO_3 and GdNiO_3 perovskites by high-angular resolution synchrotron X-ray diffraction: A comparison with YNiO_3 . *Dalton Transactions*, 50(20), 7085-7093.
- Sheng, J., Li-Gang, B., Jing, L., Wan-Sheng, X., Xiao-Dong, L., Yan-Chun, L., . . . Li-Rong Zheng. (2009). The Phase Transition of Eu_2O_3 under High Pressures. *CHIN. PHYS. LETT*, 26, p. 076101.
- Singh, K. D., Pandit, R., & Kumar, R. (2018). Effect of rare earth ions on structural and optical properties of specific perovskite orthochromates; RCrO_3 ($R = \text{La, Nd, eu, Gd, Dy and Y}$). *Solid State Sciences*, 85, pp. 70-75.
- Stephens, P. W. (1999). Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 32(2), pp. 281-289.
- Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46.
- Taheri, M., Razavi, F. S., Yamani, Z., Flacau, R., Reuvekamp, P. G., Schulz, A., & K.Kremer, R. (2016). Magnetic structure, magnetoelastic coupling, and thermal properties of EuCrO_3 nanopowders. *Physical Review B*, 93, p. 104414.

- Thompson, P., Cox, D. E., & Hastings, J. (1987). Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. *Journal of Applied Crystallography*, 20, pp. 79-83.
- Tilley, R. J. (2016). *Perovskites: structure-property relationships*. John Wiley & Sons.
- Toby, B. (3 de 2006). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*, 21(1), 67-70.
- Torrance, J. B., Lacorre, P., Nazzari, A. I., Ansaldo, E. J., & Niedermayer, C. (1 de Abril de 1992). Systematic study of insulator-metal transitions in perovskites RNiO₃ (R = Pr, Nd, Sm and Eu) due to closing of charge-transfer gap. *Physical Review B*, 45, p. 8209.
- Wertheim, G. K., Butler, M. A., & Buchanan, D. N. (1974). Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes. *Review of Scientific Instruments*, 45, pp. 1369-1371.
- Widom, M. (2018). Modeling the structure and thermodynamics of high-entropy alloys. *J. Mater. Res.*, 2881–2898.
- Witte, R., Sarkar, A., Kruk, R., Eggert, B., Brand, R. A., Wende, H., & Hahn, H. (2019). High-entropy oxides: An emerging prospect for magnetic rare-earth transition metal perovskites. *Phys. Rev. Materials*, 034406.
- Yang, Y., Wang, W., Gan, G., Shi, X., & Tang, B. (2018). Structural, mechanical and electronic properties of (TaNbHfTiZr)C high entropy carbide under pressure: Ab initio investigation. *Physica B: Condensed Matter*, 550(September), 163-170. Fonte: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.09.014>
- Yeh, J. W. (2006). Recent progress in high-entropy alloys. *Ann. Chim. Sci. Des. Mater.*, 633–648.
- Yeh, J., Chen, S., Lin, S., Gan, J., Chin, T., Shun, T., . . . Chang, S. (2004). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5), 299-303.
- Yoo, P., & Liao, P. (12 de 2020). First principles study on hydrogen doping induced metal-to-insulator transition in rare earth nickelates RNiO₃ (R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy and Yb). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22, pp. 6888-6895.
- Yoshii, K. (2001). Magnetic properties of perovskite GdCrO₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 159(1), 204-208.
- Young, R. (1993). *The Rietveld Method*. New York: Oxford University Press.

- Zeng, Z., Xu, Y., Zhang, Z., Gao, Z., Luo, M., Yin, Z., . . . Yan, C. (2020). Rare-earth-containing perovskite nanomaterials: design, synthesis, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.*, pp. 1109-1143.
- Zhang, F., Lang, M., Wang, J., Becker, U., & Ewing, R. (8 de 2008). Structural phase transitions of cubic Gd₂O₃ at high pressures. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 78(6).
- Zhang, R., Gucci, F., Zhu, H., Chen, K., & Reece, M. (2018). Data-Driven Design of Ecofriendly Thermoelectric High-Entropy Sulfides. *Inorganic Chemistry*, 57(20), 13027-13033.
- Zhao, Y., Weidner, D. J., Parise, J. B., & Cox, D. E. (1993). Thermal expansion and structural distortion of perovskite-data for NaMgF₃ perovskite. Part I. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 76, pp. 1-16.
- Zhao, Z., Xiang, H., Dai, F., Peng, Z., & Zhou, Y. (2019). (TiZrHf)P₂O₇: An equimolar multicomponent or high entropy ceramic with good thermal stability and low thermal conductivity. *Journal of Materials Science and Technology*, 35(10), 2227-2231.
- Zheng, Y., Yi, Y., Fan, M., Liu, H., Li, X., Zhang, R., . . . Qiao, Z. (2019). A high-entropy metal oxide as chemical anchor of polysulfide for lithium-sulfur batteries. *Energy Storage Materials*, 23(January), 678-683. Fonte: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.02.030>
- Zinkevich, M. (5 de 2007). Thermodynamics of rare earth sesquioxides. *Progress in Materials Science*, 52(4), 597-647.