

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS

CURSO DE MESTRADO EM FÍSICA

CÁLCULO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE NITRETOS DE FERRO

Antônio Vanderlei dos Santos

Orientador:

Prof. Dr. Carlos Alberto Kuhnen

Florianópolis - Santa Catarina

Abril - 1993

CÁLCULO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE NITRETOS DE FERRO

Antônio Vanderlei dos Santos

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de

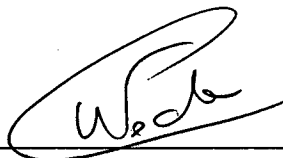
MESTRE EM CIÊNCIAS - Especialidade Física

e aprovado em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina.



---

Prof. Dr. Carlos Alberto Kuhnen, UFSC  
(orientador)



---

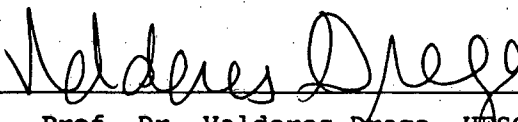
Prof. Dr. Wagner Figueiredo, UFSC  
(coordenador)

Banca Examinadora:



---

Prof. Dr. Carlos Alberto Kuhnen, UFSC



---

Prof. Dr. Valderes Drago, UFSC



---

Prof. Dr. Clederson Paduani, UFSC

**Partes desta tese foram publicadas nas seguintes revistas**

**1 "CALCULATED ELECTRONIC STRUCTURE OF  $\text{SnFe}_3\text{N}$ "**

**C. A. Kuhnen and A. V. dos Santos**

**Solid State Communications 85 (273) 1993**

**2 "MAGNETIC AND ELETRONIC STRUCTURE OF NITRIDE  $\text{PdFe}_3\text{N}$  AND  $\text{MnFe}_3\text{N}$ "**

**C. A. Kuhnen and A. V. dos Santos**

**Jornal of Magnetism and Magnetic Materials (aceito)**

**Dedico a meus pais:**

**Victal L. dos Santos**

**Diva H. das Santos**

## Acradecimentos

Ao departamento de física da UFSC, em especial a Carlos Alberto Kuhnen por sua exelente orientação.

Aos professores da UFSM João C. Denardin, Joecir Palandi e Paulo R. Magnago.

Aos amigos Ricardo L. Endres, Marcia R. Endres Tercila G. dos santos. e Fernando Kiechle Bem como aos meus irmãos Alaides L. dos santos, Higino dos Santos, Luis F. dos Santos e Carlos A. dos Santos.

Como também a todos os colegas da Pós-Graduação e graduação.

## ÍNDICE

ABSTRACT	01
RESUMO	02
CAPÍTULO I INTRODUÇÃO	03
CAPÍTULO II MÉTODO LINEAR DE ORBITAIS MUFFIN-TIN	05
II.1 INTRODUÇÃO	05
II.2 O MÉTODO LINEAR	06
II.3 MÉTODO LINEAR PARA UMA ESFERA	11
II.4.1 APROXIMAÇÃO DAS ESFERAS ATÔMICAS PARA O MÉTODO LINEAR DE ORBITAIS MUFFIN-TIN	14
II.4.2 ORBITAIS MUFFIN-TIN	16
II.4.3 HAMILTONIANA E MATRIZ DE SUPERPOSIÇÃO	18
II.4.4 DENSIDADE DE ESTADO E CARGA	20
II.4.5 PARÂMETROS FUNDAMENTAIS	23
II.5 VÁRIOS ÁTOMOS NA CÉLULA PRIMITIVA	25
CAPÍTULO III RESULTADOS PARA A LIGA $\text{SnFe}_3\text{N}$	33
III.1 INTRODUÇÃO	33
III.2.1 RESULTADOS PARA O $\text{SnFe}_3\text{N}$	35
III.2.2 DENSIDADE DE ESTADOS	38
III.2.3 DENSIDADE DE ESTADOS NO COLAPSO	43
CAPÍTULO IV RESULTADOS PARA AS LIGAS $\text{MnFe}_3\text{N}$ E $\text{PdFe}_3\text{N}$	51
IV.2.1 RESULTADOS PARA O $\text{PdFe}_3\text{N}$	53
IV.2.2 DENSIDADE DE ESTADOS DO $\text{PdFe}_3\text{N}$	56

IV.2.3 DENSIDADE DE ESTADOS DO PdF <sub>3</sub> N NO COLAPSO	61
IV.3 1 RESULTADOS PARA O MnFe <sub>3</sub> N	67
IV.3.2 DENSIDADE DE ESTADOS DO MnFe <sub>3</sub> N	69
IV.3.3 DENSIDADE DE ESTADO DO MnFe <sub>3</sub> N NO COLAPSO	74
CAPÍTULO V PROPRIEDADES TÉRMICAS	81
V.1 INTRODUÇÃO	81
V.2 MODELO DE DOIS NÍVEIS	82
V.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
CAPÍTULO VI CONCLUSÃO	92
REFERÊNCIAS	94

## RESUMO

Neste trabalho investigamos a estrutura eletrônica dos nitretos de ferro  $\text{PdFe}_3\text{N}$ ,  $\text{MnFe}_3\text{N}$  e  $\text{SnFe}_3\text{N}$  realizando a sua conexão com propriedades macroscópicas. Devido ao recente interesse tecnológico despertado por estes materiais, calculamos a estrutura eletrônica dos nitretos acima citados. Obtemos <sup>seus</sup> suas propriedades do estado fundamental como função do parâmetro de rede, e desta forma ganhamos uma compreensão clara da influência dos átomos de Pd, Mn e Sn nas propriedades físicas do  $\text{Fe}_4\text{N}$  (transferência de carga, magnetização nos vários sítios, etc...).



## ABSTRACT

In this work we investigate the iron nitrides  $PdFe_3N$ ,  $MnFe_3N$  and  $SnFe_3N$  electronic structure, connecting it with the macroscopic properties of these compounds. These nitrides become recently of a great technological interest. We obtain the ground-state properties as a function of lattice parameter, earning a good idea on the influence of Pd, Mn and Sn atoms in the  $Fe_4N$  physical properties (charge transference, site magnetization etc...)

## INTRODUÇÃO

A cada dia surgem novos materiais de complexibilidade cada vez maior, e a evolução da pesquisa neste campo irá num futuro não muito distante, proporcionar novas técnicas, que irão levar a obtenção de novos materiais, feitos sob medida, que desta forma, serão projetados com propriedades previamente determinadas, materiais mais leves e com um maior grau de dureza, materiais que não sofrem corrosão, bons catalisadores e até materiais com propriedades desconhecidas no momento, levando a solução de vários problemas tecnológicos.

A atual pesquisa na área de novos materiais é uma procura importante para o entendimento da física destes sistemas sendo de grande valia para a evolução deste ramo de pesquisa. Nos últimos anos tornou-se claro que para um bom entendimento da física de sólidos é necessária uma compreensão da estrutura eletrônica dos mesmos, sendo que nos sólidos em geral os elétrons não estão livres e os detalhes de seu comportamento têm grande consequência em certas propriedades dos materiais.

Com auxílio de trabalhos teóricos, como o presente, certamente estamos ajudando a ciência dos materiais a desenvolver melhores projetos para a obtenção de novos e melhores materiais. Através do método LMTO, de Andersen [01-03], com aproximação de esferas atômicas (ASA), realizamos cálculos de estrutura eletrônica com polarização de spin e usando a aproximação de von Barth e Hedin. Estudamos os nitretos  $\text{SnFe}_3\text{N}$ ,  $\text{PdFe}_3\text{N}$  e  $\text{MnFe}_3\text{N}$ , onde escolhemos estes materiais devido a existência de trabalhos experimentais recentes. No capítulo II trazemos detalhadamente uma explanação sobre o método usado e suas vantagens quando comparado com outros que também poderiam ser utilizados na resolução do nosso problema. Incluímos também um breve histórico do método.

No capítulo III começamos por aplicar o método e obtemos alguns resultados sobre a estrutura eletrônica do nitreto  $\text{SnFe}_3\text{N}$ . Neste capítulo analisamos a influência na estrutura eletrônica do nitreto

$\text{Fe}_4\text{N}$  devido a substituição de um átomo de Fe por um de Sn. A análise da densidade de estados dá um bom entendimento da influência desta troca na estrutura eletrônica do  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Verificamos também o colapso do momento magnético como função do volume.

Na procura de novos materiais realizamos o cálculo da estrutura eletrônica para mais dois nitretos; o  $\text{PdFe}_3\text{N}$  e o  $\text{MnFe}_3\text{N}$ . A investigação da influência na magnetização e estrutura eletrônica do  $\text{Fe}_4\text{N}$  devido a substituição do átomo de Fe por outro metal de transição (Pd ou Mn) está discutida no capítulo IV, bem como a magnetização em relação ao volume e o aparecimento de ferrimagnetismo no nitreto  $\text{MnFe}_3\text{N}$ .

No capítulo V vamos discutir propriedades térmicas dos materiais. Finalizando este trabalho no capítulo VI apresentamos uma breve conclusão dos resultados obtidos nos demais capítulos.

CAPÍTULO II  
MÉTODO LINEAR DE ORBITAIS MUFFIN-TIN

II INTRODUÇÃO

Certamente para termos um bom conhecimento das propriedades físicas dos sólidos, é necessário que efetuemos o cálculo de sua estrutura eletrônica. Para realizarmos este cálculo, transformamos o problema de várias partículas (férmions), em um problema de uma única partícula sujeita a um potencial efetivo. Desta forma devemos resolver a equação de Schrödinger para um potencial efetivo:

$$\left\{ -\nabla^2 + v_{ef} \right\} \varphi_i = E_i \varphi_i \quad ( II.1.1 )$$

Os primeiros cálculos de estrutura de bandas de metais e ligas feitos na década de 60, usavam métodos tradicionais como LCAO, que empregava uma base fixa de funções ( ondas planas, orbitais atômicos ou orbitais Gaussianos ), bem como o APW e KKR, que por sua vez usavam ondas parciais dependentes da energia.

Ambos os métodos apresentam vantagens e desvantagens. O método LCAO apresenta a vantagem de resumirmos o cálculo a um problema algébrico de autovalores. Entretanto, existem dificuldades quanto a escolha de uma base de autofunções, pequena e precisa, e também o fato de termos que resolver um grande número de integrais, que envolvem potenciais atômicos e orbitais centrados em diferentes sítios. Já nos métodos que usam ondas parciais, o espaço é dividido em esferas (denominadas MUFFIN-TIN ) que envolvem os núcleos, nos quais o potencial é esférico-simétrico, sendo o mesmo constante nas regiões intersticiais (o potencial assim definido é chamado potencial

MUFFIN-TIN). Da continuidade das funções de onda e suas derivadas na superfície da esfera, resulta um sistema de equações lineares homogêneas que possuem uma dependência complicada com a energia. Isto torna os cálculos muito mais complexos, mas tem a vantagem de possuir precisão arbitrária, e o potencial entra no problema via derivada logarítmica (função da energia) das funções de onda na superfície da esfera.

O método linear de Andersen [01], usa uma base fixa de funções construídas a partir de ondas parciais e suas derivadas primeira em relação a energia, as quais são obtidas com a aproximação MUFFIN-TIN para o potencial. Logo o método linear combina as propriedades proeminentes dos métodos de base fixa e de ondas parciais, ou seja: solução algébrica e alta precisão.

## II.2 O MÉTODO LINEAR

O método linear desenvolvido em 1971 por Ole K. Andersen [01], mostrou ser possível usar as vantagens dos métodos de base fixa juntamente com os métodos que empregam ondas parciais. Nos métodos lineares é empregado uma base fixa de funções independentes da energia, obtidas de ondas parciais, tendo a vantagem de fornecer soluções com precisão arbitrária, quando aplicada a parte MUFFIN-TIN do potencial, usando somente derivadas logarítmicas como parâmetros para descrever o potencial. Para conseguirmos uma base de funções no método linear, comparamos a descrição de uma molécula diatômica homonuclear pelos métodos LCAO e o de ondas parciais. Sendo que aqui consideramos somente ondas s ( $l=0$ ).

Existem dois estados, ligante e antiligante com energias  $E_b$  e  $E_a$  respectivamente e na descrição feita pelo método LCAO os dois estados são:

$$\psi_{A(B)} = \phi_{(r)} + \phi_{(r-R)} \quad (II.2.1)$$

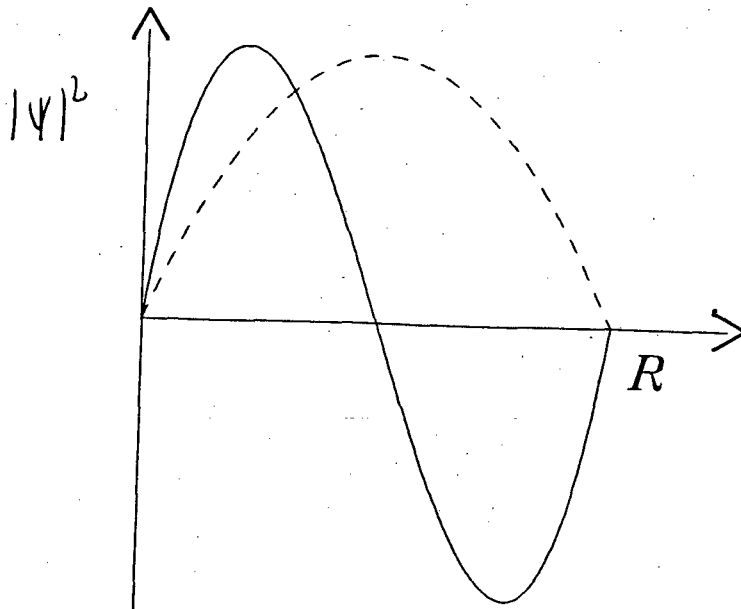


Figura II.2.1 Estado ligado (linha tracejada), estado antiligante (linha cheia)

Na descrição por ondas parciais, resolve-se a parte radial da equação de Schrödinger para o potencial na esfera MUFFIN-TIN, para um certo número de energias  $E$  e a energia do estado ligado corresponde a inclinação nula na superfície da esfera ( $r=s$ ) da função de onda radial. Assim temos,

$$\psi_B = \phi_{(E_b, r)} \quad r \leq s \quad ( \text{II.2.2} )$$

desde que 
$$D_{(E_b)} = \left. \frac{\phi'(E, r)}{\phi(E, r)} \right|_{E=E_b} = 0$$

O estado antiligante corresponde a existência de um nó na superfície da esfera, ou seja,

$$\psi_A = \phi_{(E_a, r)} \quad ( \text{II.2.3} )$$

se  $D_{(E_a)} \longrightarrow \text{infinito}$

As funções de base do método LCAO são orbitais atômicos, com extremidades aumentadas por  $(\phi(E_b, r) - \phi(E_a, r))/2$  dentro das outras esferas. Neste sentido elas podem formar soluções próprias para a parte MUFFIN-TIN do potencial dentro daquelas esferas. Dentro de sua própria esfera o orbital deve ser igual a  $(\phi(E_b, r) + \phi(E_a, r))/2$ , sendo assim anulam-se os rabos das funções.

Já no caso de um sólido, temos não apenas as energias  $E_a$  e  $E_b$ , mas sim uma banda de energia entre  $E_b$  e  $E_a$ . Neste caso a dependência de  $\phi(E, r)$  com a energia é suprimida pelo rabo dos orbitais entre os sítios. O fato de termos particularmente uma faixa contínua de energias entre  $E_b$  e  $E_a$ , nos leva a usar ao invés da diferença  $(\phi(E_b, r) - \phi(E_a, r))$ , as derivadas das funções radiais em relação a energia,

$$\dot{\phi} \equiv \left. \frac{\partial \phi(E, r)}{\partial E} \right|_{E = E_\nu} \quad (\text{II.2.4})$$

pois agora estamos tratando de uma banda de energia e escolhemos  $E_\nu$  no meio da faixa de energia de interesse (entre  $E_b$  e  $E_a$ ). Para metais esta faixa é de  $1\text{Ry}$  em torno da energia de Fermi. Este procedimento fornecem bons resultados porque a série de Taylor,

$$\phi(E, r) \cong \phi(E_\nu, r) + (E - E_\nu) \dot{\phi}(E_\nu, r) + O(E - E_\nu)^2 \quad (\text{II.2.5})$$

converge rapidamente na faixa de energia que nos interessa, não havendo necessidade de usarmos termos não lineares. A energia  $E_\nu$  é fixada para cada número quântico orbital  $l$ . Desta forma escolhemos para cada  $l$  um  $E_\nu$  e usamos um conjunto de funções radiais independentes da energia

$$\phi_{\nu l} \equiv \phi_l(E_\nu, r) \quad (\text{II.2.6})$$

e a derivada com relação a energia é:

$$\dot{\phi}_l(E_{\nu l}, r) = \frac{\partial \phi_l(E, r)}{\partial E} \Big|_{E = E_{\nu l}} \quad (II.2.7)$$

As funções  $\phi$  são obtidas pela integração da parte radial da equação de Schrödinger no interior das esferas MUFFIN-TIN, onde supomos o potencial esférico-simétrico. Assim expressamos as funções de onda como uma combinação linear entre  $\phi$  e  $\dot{\phi}$  ou seja

$$\psi_{nk}^{\rightarrow}(r) = \psi_{nk}^i(r) + \sum_L A_{nk}^L \phi_{RL}^{\rightarrow}(r) + B_{nk}^L \dot{\phi}_{RL}^{\rightarrow}(r) \quad (II.2.8)$$

com  $\phi_{RL}^{\rightarrow}(r) \equiv \sum_l Y_l^{\Lambda}(r) \phi_{RL}^{\rightarrow}(r)$  e  $L \equiv lm$ , onde  $\psi^i$  são soluções para a região intersticial, anulando-se no interior das esferas MUFFIN-TIN. As matrizes A e B são tais que  $\psi$  seja contínua e diferenciável, trazendo consigo os coeficientes da expansão de  $\psi^i$  em harmônicos esféricos em torno do sítio centrado em  $\vec{R}$ . Além disso elas devem conter os parâmetros do potencial (valores de  $D(E)$ ,  $\phi$  e  $\dot{\phi}$  na superfície da esfera). Estas matrizes serão melhor explicadas mais adiante quando desenvolvermos a aproximação das esferas atômicas. Com a função de onda expressa de forma geral (II.2.8), determinaremos a estrutura de bandas do sólido, no modelo de um elétron, usando o princípio variacional de Rayleigh-Ritz, ou seja, obtemos os autovalores e autovetores de,

$$(H - E_0) a = 0 \quad (II.2.9)$$

com

$$H_{R'n'L', RnL} = \langle \psi_{R'n'L'} | -\nabla^2 + V_{ef} | \psi_{RnL} \rangle \quad (II.2.10)$$



onde usaremos sempre unidades atômicas (energia em Rydberg,  $\hbar = 2m = e^2/2 = 1$ ).  $O$  é a matriz de superposição, com elementos

$$O_{R'n' L' Rn l} = \langle \psi_{R'n'L'} | \psi_{RnL} \rangle \quad ( \text{II.2.11} )$$

O potencial  $V_{\text{ef}}$  é usualmente referido como potencial efetivo para um elétron e inclui a parte eletrostática dos núcleos, a nuvem de carga de todos os outros elétrons mais a contribuição de correlação e troca. Este potencial é normalmente calculado de maneira autoconsistente no sentido clássico de Hartree-Fock [04]. Para um potencial inicial  $V$  resolve-se a equação de Schrödinger e ocupa-se os autoestados de um elétron de acordo com o princípio de Pauli, o que fornece uma densidade eletrônica,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j | \psi_j(\vec{r}) |^2 \quad ( \text{II.2.12} )$$

onde a soma se estende sobre todos os estados ocupados. A partir desta densidade, calculamos um novo potencial resolvendo a equação de Poisson para a contribuição eletrônica, ou seja:

$$\nabla^2 U(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) \quad ( \text{II.2.14} )$$

Ao potencial obtido  $U(\vec{r})$ , adiciona-se a parte devida os núcleos mais efeitos de correlação e troca. Em seguida faz-se uma média ponderada entre o velho e o novo potencial e o ciclo é refeito até que os potenciais de entrada e saída sejam consistentes, a figura II.2.2 mostra um esquema do ciclo.

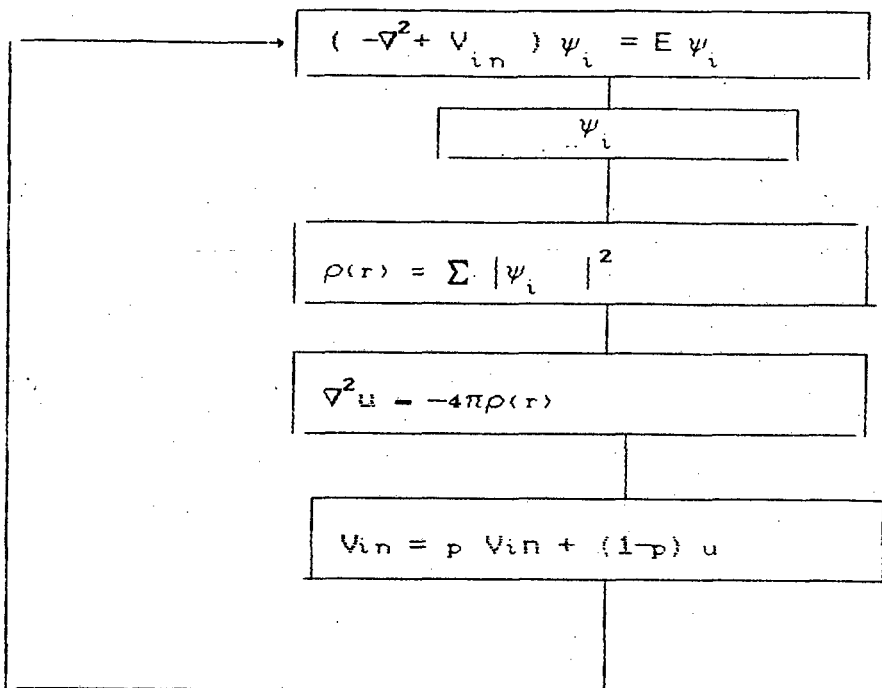


Figura II.2.2 Diagrama da autoconsistencia

### II.3 MÉTODO LINEAR PARA UMA ESFERA

Vamos agora tirar algumas relações envolvendo as funções radiais  $\phi$  e  $\dot{\phi}$ , e a parametrização da função  $D(E)$  e a sua inversa  $E(D)$ . Normalizando as funções  $\phi_{RL}$  nas esferas MUFFIN-TIN temos;

$$\int_0^s \phi_{RL}^2(r) r^2 dr = 1 \quad (\text{II.3.1})$$

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1 \quad (\text{II.3.2})$$

$$\langle \dot{\phi} | \dot{\phi} \rangle = 0 \quad (\text{II.3.3})$$

$$\langle \dot{\phi}_{RL} | \phi_{RL} \rangle \equiv \int_0^s \dot{\phi}_{RL} \phi_{RL} r^2 dr = 0 \quad (\text{II.3.4})$$

A equação de Schrödinger tem como solução ondas parciais para a parte MUFFIN-TIN do potencial na esfera centrada em  $\vec{R}$

$$(-\nabla_r^2 + V_{ef}(r)) \phi_{RL}(E, r) = E \phi_{RL}(E, r) \quad (II.3.5)$$

diferenciando em relação a energia e substituindo  $E = E_{\nu}$ ,

$$(-\nabla_r^2 + V_{ef} - E_{\nu}) |\phi_{RL}\rangle = 0 \quad (II.3.6)$$

$$(-\nabla_r^2 + V_{ef} - E_{\nu}) |\dot{\phi}_{RL}\rangle = |\dot{\phi}_{RL}\rangle \quad (II.3.7)$$

Agora vamos explicitar as matrizes A e B da expansão (II.2.8) para o caso de uma esfera única. Temos que encontrar uma combinação linear de  $\phi$  e  $\dot{\phi}$ , que seja igual a função radial dada na superfície da esfera. A função radial tem derivada logarítmica D (aqui não há mais necessidade de continuarmos com os índices RL), queremos que,

$$\Phi(D, r) = \phi(r) + W(D)\dot{\phi}(r) \quad (II.3.8)$$

tenha a mesma derivada ou seja:

$$S \phi' / \phi = D \quad (II.3.9)$$

sendo S o raio da esfera, isto fornece a seguinte equação,

$$W(D) = \frac{\phi (D - D\{\phi\})}{\dot{\phi} (D - D\{\dot{\phi}\})} \quad (II.3.10)$$

sendo  $D(\phi) = S\phi' / \phi$  e  $D\{\phi\} = S\dot{\phi}' / \dot{\phi}$

avaliadas em  $r = s$ . Olhando para a expressão de W(D), vemos que existem apenas três parâmetros independentes, pois das equações (II.3.6) e (II.3.7) e da segunda identidade de Green temos a relação wronskiana.

$$S \phi \phi ( D (\phi) - D (\phi) ) = 1 \quad ( \text{II.3.11} )$$

Já que precisamos igualar a amplitude de  $\Phi$  na superfície da esfera com a função dada, utilizamos o resultado (II.3.10) e obtemos

$$\Phi (D, S) = [ S \phi (D - D(\phi)) ]^{-1} \quad ( \text{II.3.12} )$$

Podemos optar por usar dois números  $D_+$  e  $D_-$  ao invés das amplitudes  $\phi(S)$   $\phi(S)$  como parâmetros de potencial;

$$W_+ \equiv W(D_+) \quad W_- \equiv W(D_-) \quad ( \text{II.3.13} )$$

$$\Phi_+ \equiv \Phi(D_+, S) \quad \Phi_- \equiv \Phi(D_-, S) \quad ( \text{II.3.14} )$$

A relação wronskiana entre estes parâmetros torna-se

$$S(D_+ - D_-) \Phi_+ \Phi_- = W_- - W_+ \quad ( \text{II.3.15} )$$

esta relação será útil mais adiante, pois ela será empregada para obtermos  $W(D)$  e  $\Phi(D)$  como função de  $W_+$ ,  $W_-$ ,  $\Phi_+$  e  $\Phi_-$ . Entretanto aqui estamos interessados unicamente em introduzir os parâmetros de potencial.

Agora vamos obter uma estimativa da energia  $E(D)$ , a qual é função inversa das derivadas logarítmicas  $D(E)$ . Tendo como função ensaio  $\Phi(D)$  e utilizando o princípio variacional, temos :

$$E(D) = \langle \Phi | -\nabla^2 + V_{ef} | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle \quad ( \text{II.3.16} )$$

E usando os resultados (II.3.6 e II.3.7), obtemos

$$E(D) \cong E_{\nu l} + \frac{W(D)}{1 + W^2(D) \langle \phi_{\nu l}^2 \rangle} + O(\epsilon^3) \quad ( \text{II.3.17} )$$

$$\text{sendo } \langle \dot{\phi}_{\nu l}^2 \rangle \equiv \int_0^s \dot{\phi}_{\nu l}^2(r) r^2 dr \quad (\text{II.3.18})$$

e  $\epsilon = E - E_{\nu l}$ , portanto quando comparamos (II.2.5) com (II.3.8) notamos que se  $\Phi$  é de primeira ordem em  $\epsilon$ , a energia vai até segunda ordem em  $\epsilon$ , neste caso  $E(0)$  está confinado entre os seguintes valores:

$$E_{\nu l} - 1/2 \langle \dot{\phi}_{\nu l}^2 \rangle^{-1/2} \leq E(0) \leq E_{\nu l} + 1/2 \langle \dot{\phi}_{\nu l}^2 \rangle^{-1/2} \quad (\text{II.3.19})$$

Assim podemos ver que os parâmetros  $\langle \dot{\phi}_{\nu l}^2 \rangle^{-1/2}$ , fornecem as janelas de energia, para cada  $l$ , onde a aproximação II.3.8 é válida até a primeira ordem em  $\epsilon$ .

#### II.4 APROXIMAÇÃO DAS ESFERAS ATÔMICAS PARA O MÉTODO LINEAR DE ORBITAIS MUFFIN-TIN

Uma aproximação adequada consiste em aniquilarmos a região intersticial através da expansão das esferas MUFFIN-TIN e não levarmos em consideração a fraca sobreposição das esferas. Neste ponto as esferas passam a ser chamadas esferas atômicas de Wigner-Seitz, que são esferas centradas em cada átomo, tendo o volume igual ao do poliedro. Para sólidos com um átomo na célula primitiva, o raio  $S$  da esfera é  $(4/3)\pi S^3 = \Omega$ , sendo  $\Omega$  o volume do poliedro de Wigner-Seitz. Foi Andersen [01] o primeiro a chamar esta aproximação de "APROXIMAÇÃO DE ESFERAS ATÔMICAS".

O potencial no interior da esfera é tomado como esférico-simétrico, tendo valor zero na superfície da esfera. Desta forma desprezamos a parte não MUFFIN-TIN do potencial

$$V(r) = \begin{cases} V(r) - V_{mtz} & r \leq s \\ 0 & r \geq s \end{cases} \quad (\text{II.4.1})$$

onde  $V_{mtz}$  é o zero do potencial.

Agora resta-nos procurar a solução da equação de Schrödinger no interior da esfera,

$$(-\nabla^2 + V(r) - E) \psi_{\vec{l}}(\vec{r}, E) = 0 \quad (\text{II.4.2})$$

Aproveitando-nos da simetria esférica escrevemos:

$$\psi_{\vec{l}}(\vec{r}, E) = i Y_l^m(\hat{r}) \psi_l(r, E) \quad (\text{II.4.3})$$

A parte radial  $\psi_l$ , é obtida pela integração da parte radial da equação de Schrödinger.

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right) r \psi_l(r, E) = 0 \quad (\text{II.4.4})$$

Temos dois fatos a nos preocupar. Primeiro precisamos de uma base de funções que sejam independentes da energia, em torno de uma energia fixa,  $E_{R'l}$ , válida até a primeira ordem em  $E - E_{R'l}$ . Segundo é necessário que a função de onda tenha um rabo que seja ortogonal aos estados de caroço no interior das esferas vizinhas, centradas em  $\vec{R}'$ . Isto nos assegura que os autovalores obtidos não convergem para o estado de caroço. O rabo é escolhido como tendo energia cinética zero, ou seja, é solução da equação de Laplace.

## II.4.2 ORBITAIS MUFFIN-TIN

Vamos usar como base fixa de funções (independentes da energia) orbitais MUFFIN-TIN, numa abordagem variacional, para o problema de bandas de energia em sólidos. Os orbitais MUFFIN-TIN  $\psi_L(\vec{r})$  tem um rabo que penetra nas esferas vizinhas, a qual é solução da equação de Laplace, sendo esta parte do orbital proporcional a  $r^{-l-1} y_L(\vec{r})$  que é solução assintótica da equação de Laplace. Logo dentro de sua própria esfera o orbital é igual a  $\Phi_L = i^l y_L(r) \Phi_l(D, r)$  onde os números  $D+$  e  $D-$  são  $l$  e  $-l-1$  respectivamente. Temos soluções que variam com  $r^l$  para  $r < S$  e  $r^{-l-1}$  para  $r > S$  no interior de qualquer esfera vizinha deslocada de  $\vec{R}$ . Desta forma o orbital é uma combinação linear de funções  $\phi$  que unem-se contínua e diferenciavelmente a  $\psi_L$  em  $r=S$ . Tirando o fator de normalização, os coeficientes desta combinação linear são os mesmos coeficientes da expansão de  $r^{-l-1} i^l y_L(\vec{r})$  em soluções regulares  $| \vec{r} - \vec{R} |^{-l-1} i^{l'} y_L(\vec{r}-\vec{R})$  da equação de Laplace. Assim escrevemos a parte radial do orbital MUFFIN-TIN como:

$$\psi_L(r) = \begin{cases} \Phi_L(-l-1, r) & r \leq s \\ \left(\frac{r}{s}\right)^{-l-1} \Phi_L(-l-1) & r \geq s \end{cases} \quad (\text{II.4.5})$$

Para encontrarmos os orbitais nas outras esferas, também expandimos

$$\left(\frac{s}{r}\right)^{l+1} y_L(\vec{r}) \quad (\text{II.4.6})$$

logo o rabo do orbital no interior das esferas é:

$$- \sum_{L'} \frac{\Phi_{L', (l', \vec{r}_R)} \Phi_L (-l-1)}{2(2l'+1) \Phi_{L'(l')}} S_{OL', \vec{R}L}^{\vec{r}} \quad (\text{II.4.6})$$

onde  $S_{OL', \vec{R}L}^{\vec{r}}$ , vem da expansão do potencial multipolar estático

$$\left[ \frac{s}{|\vec{r} - \vec{R}|} \right]^{l+1} i^l y_L(\hat{r-R}) = - \sum_{L'} \left( \frac{r}{s} \right)^{l'} y_{L'}(\hat{r}) S_{RL', \vec{O}L}^{\vec{r}} \quad (\text{II.4.7})$$

sendo as constantes  $S_{RL', \vec{O}L}^{\vec{r}}$  denominadas constantes de estrutura canônica, assim chamadas por independerm da energia, do potencial ou do volume atômico. A matriz  $S$  tem os seguintes elementos, sendo Hermitiana,

$$S_{R'L', \vec{R}L}^{\vec{r}} = (4\pi)^{1/2} g_{L'L} \left( \frac{\vec{R} - \vec{R}'}{s} \right)^{-\lambda-1} (i^\lambda y_{\mu}(\hat{R-R}')^*) \quad (\text{II.4.8})$$

aqui temos que  $\lambda=l+1$ ,  $\mu=m'-m$ , e o coeficiente  $g_{L'L}$  é dado por

$$g_{L'L} = \frac{-2(2\lambda-1)!! (2\lambda+1)^{1/2} C_{L'L}^\lambda}{(2l'-1)!! (2l-1)!!} \quad (\text{II.4.9})$$

onde os coeficientes de Gaunt são:

$$C_{L'L}^\lambda = \left( \frac{4\pi}{2\lambda+1} \right)^{1/2} \int d\hat{r} y_{\lambda\mu}(\hat{r}) y_{l'm'}^*(\hat{r}) y_{l'm}(\hat{r}) \quad (\text{II.4.10})$$

Mais tarde quando tratarmos de mais de um átomo por célula derivamos  $S_{\vec{Q}L', \vec{Q}L}^{\vec{r}}$  e comentamos algumas propriedades.



### II.4.3 HAMILTONIANA E MATRIZ DE SUPERPOSIÇÃO

Agora vamos obter os elementos de matriz  $H_{L'L}^{\vec{k}}$  e  $O_{L'L}^{\vec{k}}$ , que depois de diagonalizada fornece autovalores e autovetores correspondentes a estrutura de bandas de um sólido com um átomo na cela.

Começamos introduzindo a soma de Bloch dos orbitais:

$$\psi_L^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_L(\vec{r} - \vec{R}) \quad (\text{II.4.11})$$

a qual podemos expandir em torno da origem, através da expansão de um centro,

$$\psi_L^{\vec{k}}(\vec{r}) = \phi_L(-l-1, \vec{r}) - \sum_{L'} \frac{\Phi(L', \vec{r})}{2(2l'+1)} \frac{\Phi_L(-l-1) S_{L'L}^{\vec{k}}}{\Phi_L(L')} \quad (\text{II.4.12})$$

O primeiro termo refere-se a contribuição de  $R=0$ , o segundo é a soma dos raios dos sítios vizinhos. As constantes  $S_{L'L}^{\vec{k}}$  também são obtidas por meio da expansão de um centro,

$$\sum_{\vec{k} \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \left(\frac{r-R}{s}\right)^{l-1} i^l y_L(\hat{r}) = - \sum_{L'} \frac{i^{l'}}{2(2l'+1)} \left(\frac{r}{s}\right)^{l'} y_{L'}(\hat{r}) S_{L'L}^{\vec{k}} \quad (\text{II.4.13})$$

e são obtidas mais adiante. Usando,  $\psi_L^{\vec{k}}$  na expressão (II.4.12) vamos agora calcular os elementos da matriz de superposição,

$$\langle \psi_{L'}^{\vec{k}} | \psi_L^{\vec{k}} \rangle = \langle \phi_{L'} - \Sigma_{L''} | \phi_L - \Sigma_{L''} \rangle \quad (\text{II.4.14})$$

O segundo termo da equação (II.4.12), simbolizamos por  $\Sigma_L$ . Sabendo da ortogonalidade das funções harmônicas esféricas  $Y_L(\hat{r})$  e as propriedades das funções radiais  $\phi$  e  $\phi$ , e usando as relações.

$$\phi_L(+)=\frac{w_L(-)-w_L(+)}{(2l+1)s\phi_L(-)} \quad (\text{II.4.15})$$

bem como colocando os elementos de matriz na forma,

$$\tau_{L'L}^{\vec{k}} = \left[ \frac{s}{2} \right]^{1/2} \phi_{L'(-l'-1)} s_{L'L}^{\vec{k}} \left[ \frac{s}{2} \right]^{1/2} \phi_{L(-l-1)} \quad (\text{II.4.16})$$

obtemos os elementos de matriz,

$$\begin{aligned} \langle \psi_{L'}^{\vec{k}} | \psi_L^{\vec{k}} \rangle &= 1 + \omega_{L'(-l-1)}^2 \langle \phi_{\nu L}^{\circ 2} \rangle - \left[ \frac{1 + \omega_{L'(l')} \omega_{L'(-l-1)} \langle \phi_{\nu L'}^{\circ 2} \rangle}{\omega_{L'(l'-1)} - \omega_{L'(l')}} + \right. \\ &\left. + \frac{1 + \omega_{L(l)} \omega_{L(-l-1)} \langle \phi_{\nu L}^{\circ 2} \rangle}{\omega_{L(-l-1)} - \omega_{L(l)}} \right] \tau_{L'L}^{\vec{k}} + \sum_{L''} \tau_{L'L''}^{\vec{k}} \frac{1 + \omega_{L''(l'')} \langle \phi_{\nu L''}^{\circ 2} \rangle}{(\omega_{L''(-l''-1)} - \omega_{L''(l'')})^2} \tau_{L''L}^{\vec{k}} \end{aligned}$$

( II.4.17 )

Para calcularmos  $H_{L'L}^{\vec{k}}$  devemos usar as equações (II.3.6 e II.3.7) assim:

$$\langle \psi_{L'}^{\vec{k}} | H - E_{\nu L} | \psi_L^{\vec{k}} \rangle = \langle \phi_{L'} - \Sigma_{L''} | H - E_{\nu L} | \phi_L - \Sigma_{L''} \rangle \quad (\text{II.4.18})$$

pode ser obtido com o procedimento anterior,

$$H_{L'L}^{\vec{k}} = \omega_{l(-l-1)} - \left[ 1 + \frac{\omega_{l'(l')}}{\omega_{l'(-l'-1)} - \omega_{l'(l')}} \frac{\omega_{l(l)}}{\omega_{l(-l-1)} - \omega_{l(l)}} \right] \bar{G}_{L'L}^{\vec{k}} + \sum_{L''} \bar{G}_{L'L''}^{\vec{k}} \frac{\omega_{l''(l'')}}{(\omega_{l''(-l''-1)} - \omega_{l''(l'')})^2} \bar{G}_{L''L}^{\vec{k}} \quad (\text{II.4.19})$$

vemos que  $H_{L'L}^{\vec{k}}$  são elementos constituídos de termos proporcionais a  $\tau^0$ ,  $\tau^1$  e  $\tau^2$ . Observando os resultados (II.4.17) e (II.4.19), vemos que a grande vantagem do método linear é o tamanho reduzido da matriz a ser diagonalizada, a qual depende de  $l$ , ou seja, a dimensão da matriz é  $(l_{\max} + 1)^2$  onde  $l_{\max}$  é o maior número quântico orbital adotado. Além disso a equação secular fica expressa em termos de fatores que dependem somente da estrutura cristalina, expressa pelas constantes de estrutura  $S_{L'L}^{\vec{k}}$ , onde está a dependência com o vetor de onda  $\vec{k}$  e fatores que dependem somente do potencial e do volume das esferas atômicas ( que são os parâmetros do potencial).

#### II.4.4 DENSIDADE DE ESTADOS E DE CARGA

Já que determinamos os autovalores  $E_n(\vec{k})$  e autovetores  $a_{nL}^{\vec{k}}$ , construiremos as funções de onda correspondentes ao  $n$ -ésimo autovalor em cada ponto  $\vec{k}$ .

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_L \psi_{nL\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II.4.20})$$

Fazemos uma decomposição em sua projeção  $l$ ,

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = a_{nL}^{\vec{k}} \psi_L^{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{II.4.21})$$

sendo  $\psi_{\vec{k}}^{\vec{L}}$  obtida da expansão de um centro ( II.4.12 ). Usando a expansão em  $\phi$  e  $\dot{\phi}$  escrevemos  $\psi_{\vec{n}\vec{L}\vec{K}}$  como:

$$\psi_{\vec{n}\vec{L}\vec{K}}^{\vec{L}}(\vec{r}) = A_{\vec{n}\vec{K}}^{\vec{L}} \phi_{\nu\vec{L}}(\vec{r}) + B_{\vec{n}\vec{K}}^{\vec{L}} \dot{\phi}_{\nu\vec{L}}(\vec{r}) \quad (\text{ II.4.22 } )$$

com

$$\phi_{\nu\vec{L}}(\vec{r}) \equiv \sum_l^l Y_L^l(\hat{r}) \phi_{\nu l}(r) \quad (\text{ II.4.23 } )$$

$$\dot{\phi}_{\nu\vec{L}}(\vec{r}) \equiv \sum_l^l Y_L^l(\hat{r}) \dot{\phi}_{\nu l}(r) \quad (\text{ II.4.24 } )$$

sendo os coeficientes dados por:

$$A_{\vec{n}\vec{K}}^{\vec{L}} = a_{\vec{n}\vec{L}}^{\vec{K}} - \sum_{L'} \frac{a_{\vec{n}\vec{L}}^{\vec{K}} \tau_{LL'}^{\vec{K}}}{w_l(l-1) - w_l(l)} \quad (\text{ II.4.25 } )$$

$$B_{\vec{n}\vec{K}}^{\vec{L}} = a_{\vec{n}\vec{L}}^{\vec{K}} \omega_{l(-l-1)} - \sum_{L'} \frac{\omega_{l(l)} a_{\vec{n}\vec{L}}^{\vec{K}} \tau_{LL'}^{\vec{K}}}{\omega_{l(-l-1)} - \omega_{l(l)}} \quad (\text{ II.4.26 } )$$

onde usamos II.4.15 e II.4.16.

Vamos efetuar agora a seguinte integral sobre a esfera;

$$c_{\vec{n}\vec{L}}^{\vec{K}} = \langle \psi_{\vec{n}\vec{L}\vec{K}}^{\vec{L}} | \psi_{\vec{n}\vec{L}\vec{K}}^{\vec{L}} \rangle \quad (\text{ II.4.27 } )$$

$$c_{\vec{n}\vec{L}}^{\vec{K}} = \langle \phi_{\nu\vec{L}}^2 \rangle |A_{\vec{n}\vec{K}}^{\vec{L}}|^2 + \langle \dot{\phi}_{\nu\vec{L}}^2 \rangle |B_{\vec{n}\vec{K}}^{\vec{L}}|^2 + \langle \phi_{\nu\vec{L}} | \dot{\phi}_{\nu\vec{L}} \rangle \langle A_{\vec{n}\vec{L}}^{\vec{L}*} B_{\vec{n}\vec{L}}^{\vec{L}} + B_{\vec{n}\vec{L}}^{\vec{L}*} A_{\vec{n}\vec{L}}^{\vec{L}} \rangle$$

( II.4.28 )

Como  $\phi$  e  $\dot{\phi}$  são ortogonais:

$$C_{nl}^{\vec{k}} = [ |A_{n\vec{k}}^L|^2 + \langle \phi_{\nu l}^2 \rangle |B_{n\vec{k}}^L|^2 ] \quad ( \text{II.4.29} )$$

a densidade de estados projetada é:

$$N_l(E) = \sum_{n\vec{k}} \langle \psi_{n\vec{k}} | \psi_{n\vec{k}} \rangle \delta(E - E_{n(\vec{k})}) \quad ( \text{II.4.30} )$$

logo escrevemos;

$$N_l(E) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{Bz} d^3k C_{nl}^{\vec{k}} \delta(E - E_{n(\vec{k})}) \quad ( \text{II.4.31} )$$

onde o resultado é por spin,  $\Omega$  é o volume da célula primitiva.

A soma dos coeficientes  $C_{nl}^{\vec{k}}$  é unitária, pois  $\{ \psi_{n\vec{k}} \}$  é um conjunto ortonormal.

$$\langle \psi_{n'\vec{k}'(\vec{r})} | \psi_{n\vec{k}(\vec{r})} \rangle = \delta_{nn'} \quad ( \text{II.4.32} )$$

Sabendo que a  $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = A_{n\vec{k}}^L \phi_{\nu l}(\vec{r}) + B_{n\vec{k}}^L \dot{\phi}_{\nu l}(\vec{r})$

$$\langle \psi_{n'\vec{k}'} | \psi_{n\vec{k}} \rangle = \sum_L [ |A_{n\vec{k}}^L|^2 + \langle \phi_{\nu l}^2 \rangle |B_{n\vec{k}}^L|^2 ] = 1 \quad ( \text{II.4.33} )$$

logo usando II.4.29

$$\sum_l c_{nl}^{\vec{k}} = 1 \quad (\text{II.4.34})$$

Para realizarmos cálculos autoconsistentes precisamos da densidade de carga eletrônica,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.4.35})$$

na qual efetuamos uma média esférica. Usando (II.4.21) e

$$\begin{aligned} \rho(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{n,l} \{ & |A_{n\vec{k}}^L|^2 \phi_{\nu l}^2(r) + |B_{n\vec{k}}^L|^2 \phi_{\nu l}^2(r) + \\ & + 2\text{Re} [A_{n\vec{k}}^L B_{n\vec{k}}^{L*} \phi_{\nu l}(r) \phi_{\nu l}(r)] \} \quad (\text{II.4.36}) \end{aligned}$$

fazendo a integral vem,

$$4\pi \int \rho(r) r^2 dr = \sum_l \int_l^{E_F} N_l(E) dE = \sum_l n_l \quad (\text{II.4.37})$$

o resultado é por spin, onde  $n_l$  é o número de elétrons na banda  $l$

#### II.4.5 PARÂMETROS FUNDAMENTAIS

Já foi mostrado que a parte dependente do potencial, na

estrutura de bandas, pode ser parametrizada pelas funções  $D_{\nu l}(\phi)$ ,  $\phi_{\nu l}$ ,  $\dot{\phi}_{\nu l}$  e  $\langle \phi_{\nu l}^2 \rangle$ , que vão descrever a função  $D(E)$  e sua inversa  $E(D)$  em uma faixa  $(D_{\nu l}, E_{\nu l})$ . Escolhemos agora os parâmetros fundamentais, eles são fisicamente mais fáceis de se entender, dependem pouco da escolha de  $E_{\nu l}$  e variam sistematicamente ao longo da Tabela periódica [03,05] citamos agora os parâmetros fundamentais:

$$\omega_{l(-)} \equiv \omega_{l(-l-1)} \quad (\text{II.4.38})$$

$$S\dot{\phi}_{l(-)}^2 \equiv S\dot{\phi}_{l(-l-1)}^2 \quad (\text{II.4.39})$$

$$\frac{\dot{\Phi}_{l(-)}}{\dot{\Phi}_{l(+)}} \equiv \frac{\dot{\Phi}_{l(-l-1)}}{\dot{\Phi}_{l(l)}} \quad (\text{II.4.40})$$

As relações com os parâmetros iniciais são:

$$\omega_{l(-)} = - \frac{\phi_{\nu l} \quad -l-1 \quad - \quad D_{\nu l}}{\dot{\phi}_{\nu l} \quad -l-1 \quad - \quad D_{\nu l}} \quad (\text{II.4.41})$$

$$S\dot{\phi}_{l(-)}^2 = S \left( \phi_{\nu l} \frac{D_{\nu l} \quad -D_{\nu l}}{-l-1-D_{\nu l}} \right)^2 \quad (\text{II.4.42})$$

$$\frac{\dot{\Phi}_{l(-)}}{\dot{\Phi}_{l(+)}} = \frac{D_{\nu l} \quad - \quad 1}{D_{\nu l} \quad +l+1} \quad (\text{II.4.43})$$

onde  $D_{\nu l} \equiv D(\phi_{\nu l}) \equiv \dot{S}\dot{\phi}_{\nu l} / \dot{\phi}_{\nu l}$  e  $D_{\nu l} \equiv D(\dot{\phi}_{\nu l})$ . Sendo as funções avaliadas em  $r=S$ . Vamos fazer algumas aproximações para melhor entender fisicamente os parâmetros acima;  $\langle \phi_{\nu l}^2 \rangle^{1/2}$  representa a largura da janela de energia, para a qual é válida a expansão (II.3.8) de primeira ordem em  $E-E_{\nu l}$ , a qual fornece as energias  $E(D)$  válidas até terceira ordem em  $E-E_{\nu l}$ . Efetuando-se uma estimativa de segunda ordem em II.3.17 vem,

$$E_{cl} = E_{\nu l} + \omega_{l(-)} \quad (\text{II.4.44})$$

e entendemos  $\omega_{l(-)}$  como uma estimativa de 2ª ordem na posição do centro da banda  $l$  relativa a  $E_{\nu l}$ .

Agora para entendermos os parâmetros  $S_{l(-)}^2$  e  $\Phi_{l(-)}/\Phi_{l(+)}$  efetuaremos algumas aproximações em  $H_{l,l}^k$  e  $O_{l,l}^k$  dados em (II.4.18) e (II.4.17). A matriz  $S$  com elementos  $S_{l'n',ln}^k$  pode ser transformada unitariamente numa representação LI onde a matriz é diagonal por blocos. Daí tiramos que os  $2l+1$  elementos  $S_{li}^k$  de cada sub-bloco formam bandas canônicas chamadas de puras por Andersen [5]. Agora, se desprezamos a hibridização  $S_{l'n',ln}^k = 0$  para  $l \neq i$  e tomando as equações (II.4.17) e (II.4.19) até a 2ª ordem em  $E - E_{\nu l}$ , obtemos para cada  $l$ ,

$$E_{nl}(\vec{k}) \cong E_{cl} - E_{\nu l} + \frac{1/2 S_{l(-)}^2 S_{li}^k}{1 - \beta_l S_{li}^k} \quad (\text{II.4.45})$$

com  $\beta_l \equiv \Phi_{l(-)}/2(2l+1)\Phi_{l(+)}$

assim, a aproximação obtida para  $E_{nl}(\vec{k})$  nos deixa ver que a estrutura de banda de energia, fica determinada pela constante de estrutura canônica não hibridizadas, através de um reescalonamento dado por  $S_{l(-)}^2$  e de uma distorção feita pelos parâmetros  $\Phi_{l(-)}/\Phi_{l(+)}$ . Os parâmetros  $\beta_l$  nos dão uma medida de quanto as bandas canônicas são distorcidas quando da passagem para uma banda de energia.

## II.5 VÁRIOS ÁTOMOS NA CÉLULA PRIMITIVA

Colocamos agora vários átomos na cela primitiva, e verificamos as alterações no método linear de orbitais MUFFIN-TIN. Começaremos analisando quando as esferas M.T. não se superpõem, isto é, na região intersticial o potencial é considerado constante e igual a  $V_{mtz}$ . Desta forma a equação II.4.4 torna-se,



$$\left[ \frac{-d^2 + l(l+1) - K^2}{dr^2 r^2} \right] r \psi_l(kr) = 0 \quad (\text{II.5.1})$$

onde  $K^2 = E - V_{mtz}$

A solução desta equação são as funções esféricas de Bessel  $j_l(r, r)$  e de Neumann  $n_l(kr)$ . Escolhemos os raios dos orbitais M.T. como proporcionais as funções  $n_l$ . As funções de Neumann satisfazem a expansão,

$$n_l(k, \vec{r} - \vec{a}) = 4\pi \sum_{l', l''} c_{ll'l''} j_{l'}(k, \vec{r} - \vec{a}) n_{l''}(k, \vec{a} - \vec{a}') \quad (\text{II.5.2})$$

sendo avaliada no interior da esfera centrada em Q e que passa por Q' ou seja para  $|\vec{r} - \vec{a}| < |\vec{a} - \vec{a}'|$ , conforme figura II.3.

os coeficientes são

$$c_{ll'l''} = \int y_l(\hat{r}) y_{l'}^*(\hat{r}) y_{l''}(\hat{r}) dr^\wedge = \left[ \frac{2l''+1}{4\pi} \right]^{1/2} c_{l'l}'' \quad (\text{II.5.3})$$

anulando-se para  $m''$  diferente de  $m' - m$ .

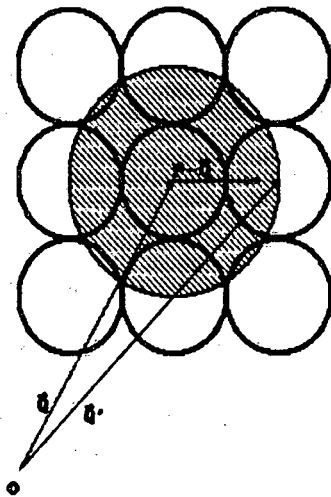


Figura II.5.1 A parte sombreada indica a região para a qual é válida a expansão II.5.2

Agora vamos expandir as  $n_l(k, \vec{r}-\vec{a})$  em torno do sítio centrado em  $Q'$  no limite  $k \rightarrow 0$ . Este limite é o usado na aproximação das esferas atômicas. As funções de Neumann são dados por [06]

$$n_l(k, \vec{r}-\vec{a}) = i^l y_l(\hat{r}-\hat{Q}) n_l(k|\vec{r}-\vec{a}|/S)$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left( k \frac{|\vec{r}-\vec{a}|}{S} \right)^{-1/2} (-1)^{l+1} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\nu \left( k \frac{|\vec{r}-\vec{a}|}{S} \right)^{2\nu-1-1/2}}{\nu! 2^{2\nu-1-1/2} \Gamma(\nu-l+1/2)} i^l y_l(\hat{r}-\hat{Q})$$

( II.5.4 )

onde  $S$  é o raio da esfera centrada em  $Q$ .

Quando  $k \rightarrow 0$  temos

$$n_l(k, \frac{\vec{r}-\vec{a}}{S}) \xrightarrow{k \rightarrow 0} \left( \frac{\pi}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{k^{-l-1} (-1)^{l+1}}{2^{-l+1/2} \Gamma(-l-1/2)} \left( \frac{|\vec{r}-\vec{a}|}{S} \right)^{-l-1} i^l y_l(\hat{r}-\hat{a}) \quad ( \text{II.5.5} )$$

então

$$n_l(k, \frac{\vec{r}-\vec{a}}{S}) \xrightarrow{k \rightarrow 0} -(-2l-1)!! \frac{|\vec{r}-\vec{a}|^{-l-1}}{S} k^{-l-1} i^l y_l(\hat{r}-\hat{a}) \quad ( \text{II.5.6} )$$

Veremos agora o limite quando  $k \rightarrow 0$ , vamos iniciar com  $j_l(k, r-a)$  sendo expandido numa série de potências.

$$j_l(k, \frac{\vec{r}-\vec{a}}{S}) = \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\mu \left( k \frac{|\vec{r}-\vec{a}|}{S} \right)^{2\mu+l}}{\mu! (2l'+2\mu+1)!! 2^\mu} i^l y_l(\hat{r}-\hat{a}) \quad ( \text{II.5.7} )$$

Juntando com (II.4.5), temos para o 2º membro de (II.5.2)

$$4\pi \sum_{L', L''} C_{LL'L''} i^{L'} Y_{L'}(\hat{r}-\hat{Q}') [i^{L''} Y_{L''}(\hat{Q}-\hat{Q}')]^* (-1)^{L''+1} \sqrt{\frac{\pi}{2}}$$

$$\sum_{\mu\nu} \frac{(-1)^{\mu+\nu}}{\mu! \nu!} \frac{(k|\vec{r}-\vec{Q}'|/s)^{2\mu+L'}}{(2L'+2\mu+1)!!} \frac{(k|\vec{Q}-\vec{Q}'|/s)^{2\nu-L''+1}}{2^{2\nu-L''-\frac{1}{2}} \Gamma(\nu-L''-\frac{1}{2}+1)}$$

( II.5.8 )

Tomando o limite quand  $k \rightarrow 0$ 

$$-4\pi \sum_{L', L''} C_{LL'L''} i^{L'} Y_{L'}(\hat{r}-\hat{Q}') [i^{L''} Y_{L''}(\hat{Q}-\hat{Q}')]^*$$

$$k^{L'-L''-1} (|\vec{r}-\vec{Q}'|/s)^{L'} \left( \frac{s}{|\vec{Q}-\vec{Q}'|} \right)^{L''+1} \frac{(2L''-1)!!}{(2L'+1)!!}$$

( II.5.9 )

Logo de (II.5.9) obtemos (II.5.1) no limite  $k \rightarrow 0$ 

$$\left( \frac{s}{|\vec{r}-\vec{Q}'|} \right)^{L'+L} i^{L'} Y_{L'}(\hat{r}-\hat{Q}') = 4\pi \sum_{L', L''} C_{LL'L''} i^{L'} Y_{L'}(\hat{r}-\hat{Q}') [i^{L''} Y_{L''}(\hat{Q}-\hat{Q}')]^*$$

$$k^{L'+L-L''} \left( \frac{|\vec{r}-\vec{Q}'|}{s} \right)^{L'} \left( \frac{s}{|\vec{Q}-\vec{Q}'|} \right)^{L''+1} \frac{(2L''-1)!!}{(2L'+1)!! (2L'-1)!!}$$

( II.5.10 )

Nesta equação notamos que o termo  $k^{L'+L-L''}$  no lado direito se anula no limite  $k \rightarrow 0$  somente em  $L''=L'+1$

Desta forma os raios dos orbitais MUFFIN-TIN podem ser expressos por expansão de um centro,

$$\left(\frac{s}{|\vec{r}-\vec{q}|}\right)^{l'+1} i^{l'} Y_L(r-\hat{q}) = - \sum_{L'} \frac{i^{l'}}{2(2l'+1)} \left(\frac{|\vec{r}-\vec{q}'|}{s}\right)^{l'} Y_{L'}(r-\hat{q}') S_{\vec{q}'L', \vec{q}L}$$

( II.5.11 )

$$S_{\vec{q}'L', \vec{q}L} = g_{L'L} \left(\frac{s}{|\vec{q}-\vec{q}'|}\right)^{l'+L} \left[ \sqrt{4\pi} i^{l''} Y_{L''}(\vec{q}-\hat{q}') \right]^*$$

( II.5.12 )

os coeficientes  $g_{L'L}$  são

$$g_{L'L} = \frac{-2(2l''-1)!! \sqrt{2l''+1}}{(2l'-1)!! (2l-1)!!} c_{L'L}^{l''} \quad ( \text{II.5.13} )$$

sendo  $l''=l+l'$  e  $m''=m'-m$  o fator  $[2(2l'+1)]^{-1}$  aparece explicitamente

em (II.5.11) para tornarmos as constantes de estruturas  $S_{\vec{q}'L', \vec{q}L}$  uma matriz Hermitiana.

Agora consideramos a situação em que temos  $h$  esferas centradas na posições  $\vec{q}=\vec{q}_t$ . Comos potenciais associados  $V_t(|\vec{r}-\vec{q}|)$ . Designemos grupos de átomos idênticos e em posições equivalentes por  $t$ . E um grupo  $h_t$  de átomos identificados por  $q$ . Os raios das esferas chamamos de  $S_t$ , e na aproximação das esferas atômicas a soma dos volumes das esferas é igual ao volume da cela primitiva, ou

$$\sum_t \frac{4\pi}{3} S_t^3 h_t = \Omega \quad ( \text{II.5.14} )$$

e definimos um raio médio  $S$  dado por,

$$\frac{4\pi S^3 h}{3} = \Omega \quad ( \text{ II.5.15 } )$$

que nos será útil no cálculo das constantes de estrutura.

Fazendo a soma de Bloch dos orbitais atômicos MT na representação  $t_{lqm}$ , por analogia com II.4.11 temos:

$$\psi_{t_{lqm}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \psi_{t_{lqm}}(\vec{r}-\vec{R}-\vec{Q}) \quad ( \text{ II.5.16 } )$$

Fazendo uma expansão de um centro, somamos sobre todos os sítios da célula primitiva, usando a figura II.5.2 para nos localizarmos e fazemos a expansão sobre  $\vec{\Delta}$ .

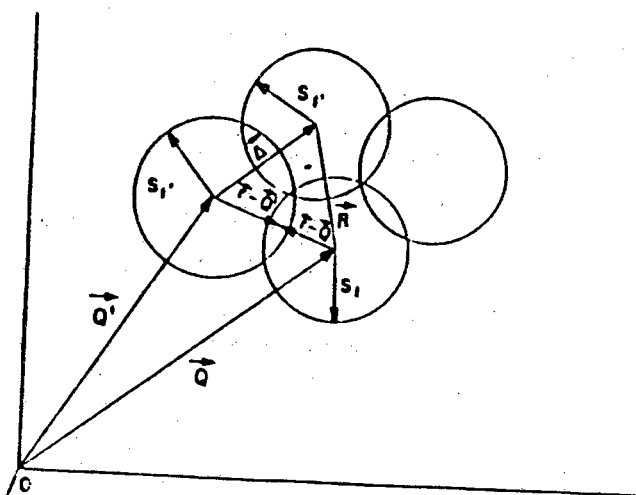


Figura II.5.2 Vários átomos na cela primitiva. Ilustração da sobreposição das esferas atômicas

Logo usamos (II.5.11) para generalizar (II.4.12)

$$\Psi_{tqL}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \Phi_{tL}(-l-1, \vec{r}-\vec{Q}) - \sum_{L'} \frac{\Phi_{t'L'}(l', \vec{r}-\vec{Q}')}{2(2l'+1)} \frac{\Phi_{tL}(-l-1)}{\Phi_{t'L'}(l')} S_{t'q'L', tqL}^{\vec{k}}$$

( II.5.17 )

o primeiro termo corresponde a  $R=0$ .

As constantes de estrutura envolvem a soma sobre os demais sítios, ou seja,  $\vec{\Delta}$ , assim

$$\sum_{R \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int Y_L(\hat{r}-\hat{a}) = - \sum_{L'} \frac{\int Y_{L'}(\hat{r}-\hat{a}')}{2(2l'+1)} S_{t'g'L'tgL}^{\vec{k}} \quad (\text{II.5.18})$$

onde as constantes de estrutura são

$$S_{t'g'L'tgL} = \left[ \frac{s_t}{s} \right]^{l+1} \left[ \frac{s_{t'}}{s} \right]^{l'} g_{L'L} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{Q}' - \vec{Q})} L_{\vec{Q}'\vec{Q}, L'L}^{\vec{k}} \quad (\text{II.5.19})$$

Com os coeficientes  $g_{L'L}$  dados por (II.5.13) e  $L_{\vec{Q}'\vec{Q}, L'L}^{\vec{k}}$  dado por

$$L_{\vec{Q}'\vec{Q}, L'L}^{\vec{k}} \equiv \sum_{\vec{\Delta} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\Delta}} \left( \frac{s}{|\vec{\Delta}|} \right)^{l'+1} (4\pi)^{1/2} (i^{l'}) (Y_{L'}(\hat{\Delta}))^* \quad (\text{II.5.20})$$

Assim temos para o caráter  $l$  de um estado, usando (II.4.29)

$$C_{tln}^k = \sum_{mq} [ |A_{\vec{m}\vec{k}}^{tqL}|^2 + \langle \phi_{\nu t l}^2 \rangle |B_{\vec{m}\vec{k}}^{tqL}|^2 ] \quad (\text{II.5.21})$$

é a projeção  $l$  de densidade eletrônica na esfera do tipo  $t$

$$N_{tl}(E) = \sum_n \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{Bz} d^3 k c_{tln}^{\vec{k}} \delta(E - E_n(\vec{k})) \quad (\text{II.5.22})$$

sendo a densidade eletrônica em cada esfera dada por

$$4\pi\rho_t(r) = h_t^{-1} \sum_l \left\{ \phi_{\nu tl}^2(r) n_{tl} + 2\phi_{\nu tl}(r) \phi_{\nu tl}(r) \int_0^{E_F} 2N_{tl}(E)(E - E_{\nu l}) dE + \right. \\ \left. + [\phi_{\nu tl}^2(r) + \phi_{\nu tl}(r) \phi_{\nu tl}(r)] \int_0^{E_F} 2N_{tl}(E)(E - E_{\nu l})^2 dE \right\} \quad (\text{II.5.23})$$

e o número de elétrons no estado  $l$  na esfera  $t$  é dado por:

$$n_{tl} = 2 \int_0^{E_F} N_{tl}(E) dE \quad (\text{II.5.24})$$

O fator 2 é devido a soma sobre os spins. Para um sistema com polarização de spin podemos separar as densidades em  $\rho^\uparrow$  e  $\rho^\downarrow$  o que nos permite o cálculo autoconsistente dos potenciais nas esferas  $t$  para elétrons com spin up e down.

Nos capítulos posteriores apresentamos os resultados da aplicação deste método, para o cálculo da estrutura eletrônica de nitretos de ferro substituídos.

## CAPÍTULO III

RESULTADOS PARA A LIGA  $\text{SnFe}_3\text{N}$ 

## III.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos vem crescendo o interesse por certas ligas magnéticas tais como,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_2$  e  $\text{Fe}_4\text{N}$ , devido as suas aplicações tecnológicas. Tais classes de compostos incluem nitretos e carbeto de metais de transição que são objetos de estudos experimentais. O nitreto de  $\text{Fe}_4\text{N}$  por exemplo, foi estudado por difração de raio-X [07] de elétrons [08] e nêutrons [09], e também por espectroscopia Mössbauer [10,11]. Devido a alta saturação da magnetização e a estabilidade química do nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$ , este material tem sido considerado como extremamente promissor para gravações em alta densidade [12-14]. Por outro lado, resultados de estudos Mössbauer de nitretos de ferro substituídos, como por exemplo ligas do tipo  $\text{Fe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Fe}_3\text{N}$  [15,16], mostram que quando substituímos um átomo de Fe por um de Sn, este irá se alojar preferencialmente no sítio do FeI, o qual ocupa o vértice da estrutura cúbica. O FeII ocupa as faces e o nitrogênio localiza-se no centro do cubo conforme as figuras 1 e 2.

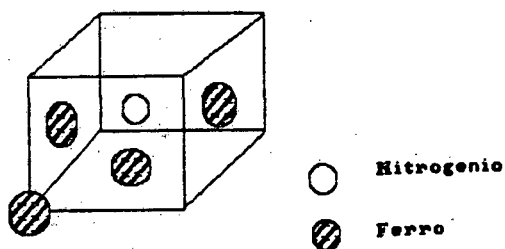


Figura 1 Célula unitaria  
do nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$

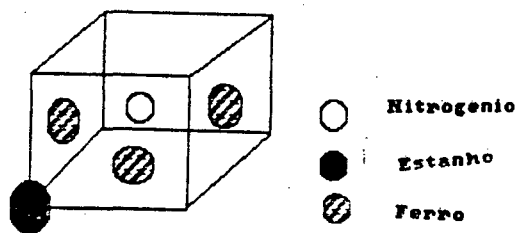


Figura 2 Célula unitaria  
do nitreto  $\text{SnFe}_3\text{N}$



Devido a este fato, modelamos o  $\text{SnFe}_3\text{N}$ , para o cálculo da estrutura eletrônica, contendo um átomo de Sn colocado no vértice do cubo, substituindo o átomo de FeI, visto que este sítio é preferencialmente ocupado. A investigação teórica do  $\text{Fe}_4\text{N}$  foi feita via modelo iônico [27] e covalente [08], bem como o modelo de bandas [15,16]. Recentemente cálculos auto-consistentes, como a aproximação das ondas esféricas aumentadas (ASW), foram realizados por Matar e outros [19] e com o método linear de orbitais Muffin-Tin (LMTO) por Kuhnen e outros [20], os quais obtiveram resultados em excelente concordância com a experiência.

Neste capítulo, usamos o método LMTO de Andersen [01-03] com a aproximação de esferas atômicas (ASA), para estudarmos a estrutura eletrônica do  $\text{SnFe}_3\text{N}$  e assim investigarmos a influência da substituição de um átomo de ferro por estanho. Realizamos o cálculo com polarização de spin e a parametrização de von Barth e Hedin [21] para a energia de correlação e troca para o gás de elétrons. Não consideramos a interação spin órbita mas incluímos os termos de correção combinadas. Levando-se em conta que o método LMTO foi apresentado no capítulo II, não entraremos em detalhes no presente capítulo bem como nos posteriores.

A estrutura do nitreto  $\text{SnFe}_3\text{N}$  é uma estrutura sc com cinco átomos na célula unitária. Dos resultados experimentais temos o parâmetro de rede do nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $a=7,17013\text{u.a.}$  e por extrapolação dos resultados experimentais [22] para ligas do tipo  $\text{Fe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Fe}_3\text{N}$  temos  $a=7,45693\text{u.a.}$  ou seja, ocorre uma expansão da célula unitária devido a introdução do Sn no sítio do FeI. As esferas de Wigner-Seitz em torno dos átomos de Sn e Fe foram tomadas como tendo o mesmo volume, com raios  $S_{\text{Sn}} = S_{\text{Fe}} = 2,81835\text{u.a.}$ . Para a esfera do nitrogênio usamos  $S_{\text{N}}/S_{\text{Fe}} = 0,75$  e isto fornece  $S_{\text{N}} = 2,11376\text{u.a.}$ . Com esta escolha encontramos a superposição entre as esferas do Sn e Fe igual a  $0,048790a$ , e entre Fe e N  $0,161410a$ , (onde  $a$  é o parâmetro de rede) entre as esfera do Sn e N não há overlap. Os potenciais eletrônicos são obtidos usando uma rede recíproca com 360 pontos  $\vec{k}$  e uma janela de energia dividida em 500 pontos. Consideramos soluções da equação de Schrödinger com momento angular  $l=3$  para os metais Sn e Fe

e  $l=2$  para o N. Assim obtemos resultados importantes, que serão comparados com o nitreto de  $Fe_4N$ , na discussão que se segue no restante do capítulo.

### III.2.1 RESULTADOS PARA O $SnFe_3N$

A estrutura do  $SnFe_3N$  é a mesma do  $Fe_4N$ , com os átomos de Sn substituindo átomos de FeI. Neste cálculo não introduzimos esferas vazias, bem como nos demais cálculos nos próximos capítulos, visto que estamos tratando de um sistema metálico e incluímos termos de correção combinada, devido ao grande overlap entre as esferas atômicas do Fe e N. Desta forma analisamos este sistema do ponto de vista do modelo de elétrons itinerantes, lembrando que o uso de esferas vazias permite analisarmos os efeitos de covalência o que não é de nosso interesse. Os elementos possuem a seguinte configuração eletrônica: Nitrogênio:  $1s^2 2s^2 2p^3$ , com 2 elétrons de caroço e 5 de valência Estanho:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$ , com 36 elétrons de caroço e 14 de valência e Ferro:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ , com 18 elétrons de caroço e 8 de valência.

Os cálculos iniciais com polarização de spin, foram realizados com o parâmetro de rede do equilíbrio  $a = 7,45693u.a.$ . O número de pontos usados na malha radial dos potenciais esférico simétricos, são para Fe 283 pontos, enquanto que o Sn tem 251 e o N 173 pontos. O cálculo de estrutura eletrônica, com o parâmetro de rede do equilíbrio, fornece os resultados da tabela I, onde os resultados em parênteses são do nitreto  $Fe_4N$ , obtidos por C. A. Kuhnen [20]. Na tabela I, fica fácil observar que a maior contribuição de elétrons no nível de Fermi  $n(E_f)$  é devido aos elétrons d, para o estanho e ferro e p para o nitrogênio. Vemos também que há um momento magnético pequeno no sítio do Sn, isto ocasiona uma diminuição da magnetização total por fórmula, a qual decresce de  $9.40\mu_B$  para  $6.0\mu_B$ , pela substituição do Fe pelo Sn. Esta tabela também mostra que houve um incremento na DOS, em  $E_f$ ,  $N(E_f)$  no sítio do FeII e N para o nitreto  $SnFe_3N$ . Nos nitretos em

geral, a transferência de carga é uma questão muito discutida, existindo algumas controvérsias na literatura. Por exemplo, o nitreto  $Fe_4N$  é considerado um composto essencialmente covalente [23,25], e ao contrário outras aproximações tratam este composto por um modelo iônico [07-09,27]. Ao contrário, Jack [26] baseado em tamanhos efetivos anômalos observados nos sistemas Fe-C-N sugere que, embora os átomos intersticiais não se ionizem totalmente, temos probabilidade de fornecerem alguma carga para a estrutura metálica. Aqui na tabela I, dos resultados para o  $SnFe_3N$ , vemos a transferência de carga do Sn e N para o sítio do Fe. Notamos que a substituição de um Fe por um Sn diminui a transferência de carga entre FeII e N e cresce a transferência metal-metal. O excesso de carga no sítio do ferro vai popular os estados p e f e também os estados d com spin down. Isto provoca uma diminuição no momento magnético neste sítio.

A magnetização no sítio do Sn, comparada com a do FeI é muito pequena, sendo próxima de zero. Porém no sítio do FeII, tanto para o nitreto  $SnFe_3N$  como para o  $Fe_4N$ , as magnetizações são apreciáveis e parecidas, ambas são devido quase que totalmente aos elétrons d. Já no sítio do nitrogênio a magnetização é muito pequena para os dois nitretos, mas no sítio do nitrogênio, no composto  $SnFe_3N$ , a pequena magnetização é devido aos elétrons s, p e d, já no nitreto  $Fe_4N$  é devido somente aos elétrons d.

	Sn			Fe			N		
	↑	↓	↑ ↓	↑	↓	↑ ↓	↑	↓	↑ ↓
$n$	6,27 (5,14)	6,30 (2,05)	0,03 (3,09)	5,31 (5,28)	3,32 (3,17)	1,99 (2,11)	2,22 (2,21)	2,19 (2,18)	0,03 (0,03)
$n_s$	0,57 (0,27)	0,59 (0,26)	0,02 (0,01)	0,24 (0,25)	0,23 (0,25)	0,01 (0,00)	0,62 (0,61)	0,63 (0,61)	0,01 (0,00)
$n_p$	0,68 (0,27)	0,71 (0,25)	-0,03 (0,02)	0,45 (0,42)	0,42 (0,41)	0,03 (0,01)	1,47 (1,45)	1,45 (1,45)	0,02 (0,00)
$n_d$	5,00 (4,57)	4,99 (1,53)	0,01 (3,04)	4,29 (4,27)	2,34 (2,17)	1,95 (2,10)	0,13 (0,15)	0,11 (0,12)	0,02 (0,03)
$n_f$	0,02 (0,03)	0,01 (0,01)	0,01 (0,02)	0,33 (0,34)	0,33 (0,34)	0,00 (0,00)			
$N(E_F)$	1,74 (0,76)	2,17 (14,82)		4,88 (3,00)	21,86 (16,20)		3,51 (2,10)	2,22 (0,79)	
$N_T(E_F)$	3,67 (15,58)			26,74 (19,20)			5,73 (2,88)		
$N_C$				89,63 (76,06)					
$\gamma$				15,54 (13,15)					
$E_F$				0,625 (0,589)					
$\Delta Q$	-1,415 (-0,805)			0,658 (0,472)			-0,560 (-0,610)		

Tabela I Parâmetros calculados com polarização de spin para  $\text{SnFe}_3\text{N}$  usando potenciais autoconsistentes.  $n$ (número de elétrons) esta em elétrons/spin;  $N$ (número de estados) em estados/átomo spin Ry;  $N_T$ (numero de estados por sítio) em estados/átomos Ry;  $N_C$  (número de estados por célula unitaria) estados/célula unitaria Ry;  $\gamma$ (coeficiente de calor específico) em  $\text{mJ/molK}^2$ ;  $E_F$ (energia de Fermi) em Ry e  $\Delta Q$ (carga transferida) em elétrons. Os valores calculados para o  $\text{Fe}_4\text{N}$  estão entre parênteses.

## III.2.2 DENSIDADE DE ESTADOS

Neste momento, vamos começar a discussão dos resultados obtidos para as densidades de estados, onde faremos algumas considerações bastante importantes, sobre as propriedades deste material. Na figura III.1, temos a densidade de estados no sítio do FeI, para os estados s, p e d para as duas direções de spin. Não constam na figura III.1 os estados f, como também não constam nas demais figuras, pois sua contribuição é insignificante perante os outros estados.

Na densidade de estados para o sítio do ferro, vemos que existem dois picos bem definidos na região de baixas energias, entre  $-0,4Ry$  e  $-0,30Ry$ . O aparecimento destes estados ligados é devido a interação entre os estados s do nitrogênio com estados s, p e d do ferro. Este fato pode ser visto claramente olhando os picos que existem no sítio do nitrogênio nos estados s. Na figura III.2a também notamos que a DOS está centrada na região entre  $-0,4Ry$  a  $-0,3Ry$  para os estados s, os outros valores fora desta região são insignificantes frente aos de dentro da região, e isto indica um forte caráter localizado, no espaço das energias, dos estados s do nitrogênio. Na figura III.1 constatamos que existe também, no sítio do ferro, nos estados s e p outros picos na região de  $0,0Ry$  a  $0,2Ry$ . Estes estados ligados não se apresentam no nitrato  $Fe_4N$  [figura 2, referência 20]. Isto reflete a interação entre os estados s do estanho com o ferro, o que fica muito claro se observarmos a figura III.3a, pois os estados s do estanho, possuem valores significativos na região  $0,0Ry$  a  $0,2Ry$ .

O caráter híbrido dos estados do nitrogênio fica claro ao observarmos a figura III.2. Em todos os estados s, p e d, notamos que não há estados puros s nem p e d, pois os gráficos da densidade de estado estão espalhados em quase todo o espaço de energia e não centrados num ponto, e assim fica bem caracterizada a mistura dos estados. Isto claramente fornece um suporte para se sugerir uma hibridização octaédrica dos orbitais do nitrogênio, na forma  $sp^3d^2$ , como na descrição de Orbitais Moleculares feita por Matar e outros

[19]. No sítio do nitrogênio na figura III.2b, verificamos que existem dois picos pronunciados na região de energia  $+0,20Ry$  a  $+0,40Ry$ . Estes picos refletem a interação entre os estados  $p$  do nitrogênio com o ferro nesta faixa de energia.

Ao observarmos novamente a figura III.1 do sítio do ferro nos estados  $p$ , notamos o surgimento de dois picos, centrados em  $0,4Ry$  para elétrons de spin up e  $0,45Ry$  para os elétrons de spin down. Estes picos são devido a interação entre o estanho e o ferro, e devido a isto, surgem novos estados ligados. As interações entre o nitrogênio e ferro, estanho e ferro, servem para que se espalhe mais a densidade de estados no sítio do ferro, estas interações provocam uma transferência de carga do sítio do nitrogênio e estanho para o sítio do ferro, isto acarreta um aumento da população de elétrons  $d$  no sítio do ferro II. Isto é bastante evidente se observarmos a tabela I.

Em contraste com a evidente forte interação entre nitrogênio e ferro, bem como a interação entre os estados  $s$  e  $p$  do estanho e os estados  $s$ ,  $p$  e  $d$  do ferro, existe a fraca interação entre o nitrogênio e o estanho. Na figura III.3a,b,c, verificamos a fraca interação entre os estados  $s$  do nitrogênio e os estados  $p$  do estanho. Devido a esta interação há surgimento de novos estados ligados. Ao observarmos a figura III.3c, notamos que o pico está extremamente centrado na região de energia muito baixa, precisamente em  $-1,3Ry$ , o que irá nos garantir que os estados  $d$  do estanho são puros, refletindo o fato de que os elétrons  $d$  do Sn não interagem com o nitrogênio e tão pouco com o ferro.

Comparando as figuras III.1c, III.2c, e III.3c notamos que em relação a energia de Fermi, os estados  $d$  com spin up estão completamente ocupados. Já os estados de spin down no sítio do ferro e nitrogênio estão parcialmente ocupados, mostrando a formação de uma banda comum  $d$ , para elétrons de spin up, formando-se assim momentos magnéticos localizados a partir de elétrons completamente deslocalizados, o que também foi observado em ligas de metais de transição [28-30].

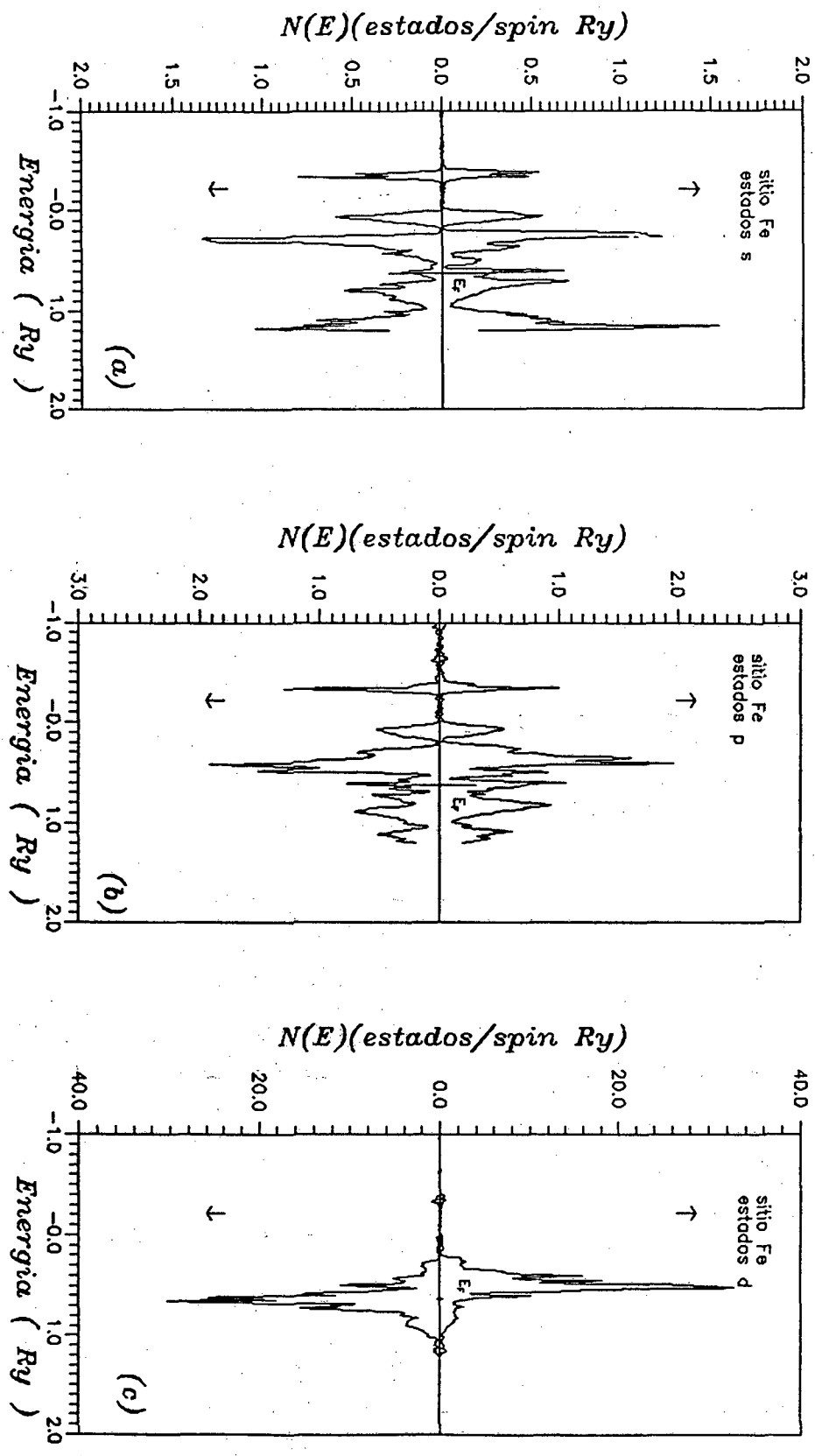


Figura III.1 Densidade de estados projetada para elétrons com spin UP e spin down para os estados s, p e d nos sítios de Fe do composto  $\text{SnFe}_3\text{N}$ .

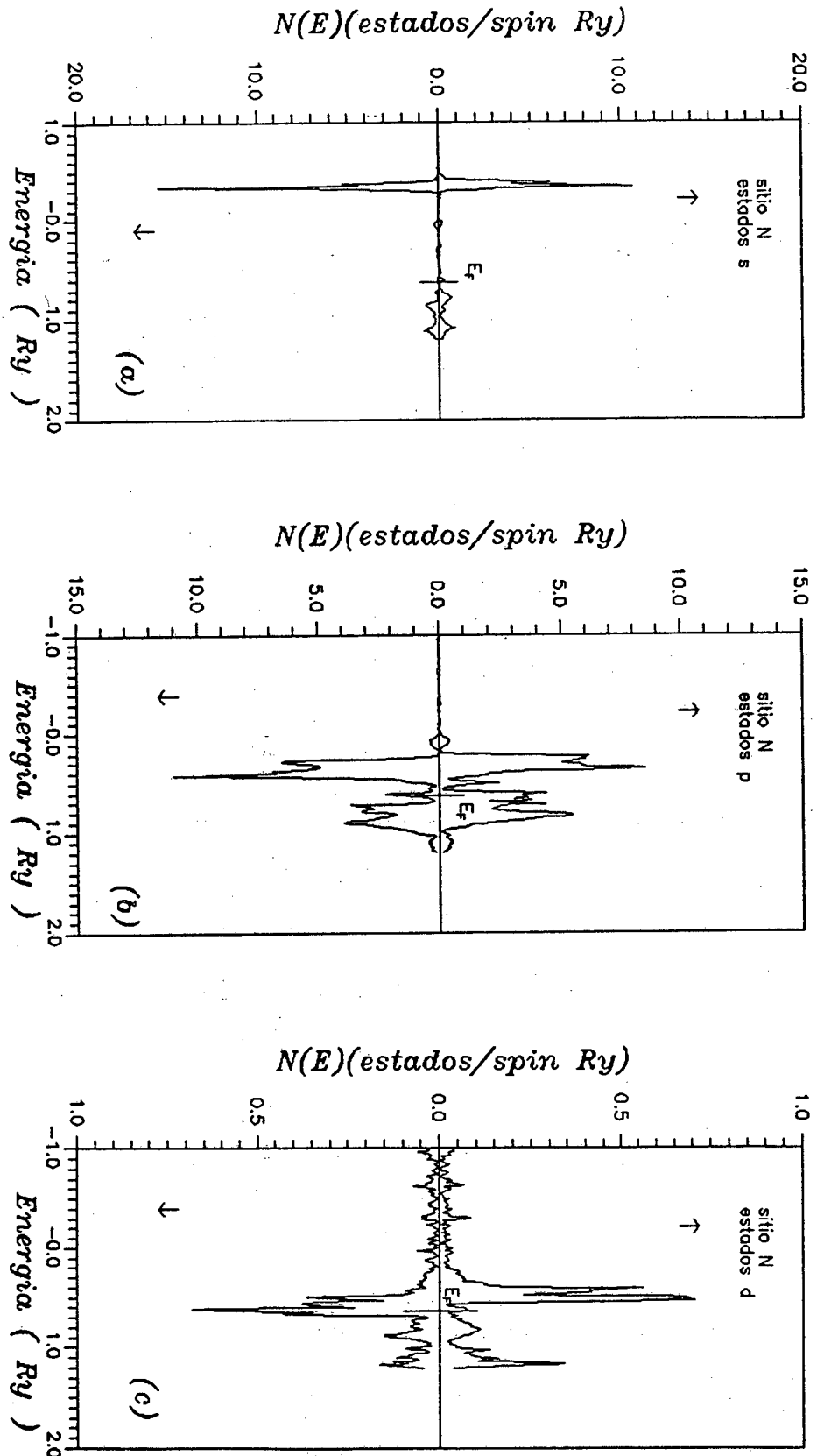


Figura III.2 Densidade de estados projetada para elétrons com spin up e spin down para os estados s, p e d nos sítios de N do composto  $\text{SnFe}_3\text{N}$ .



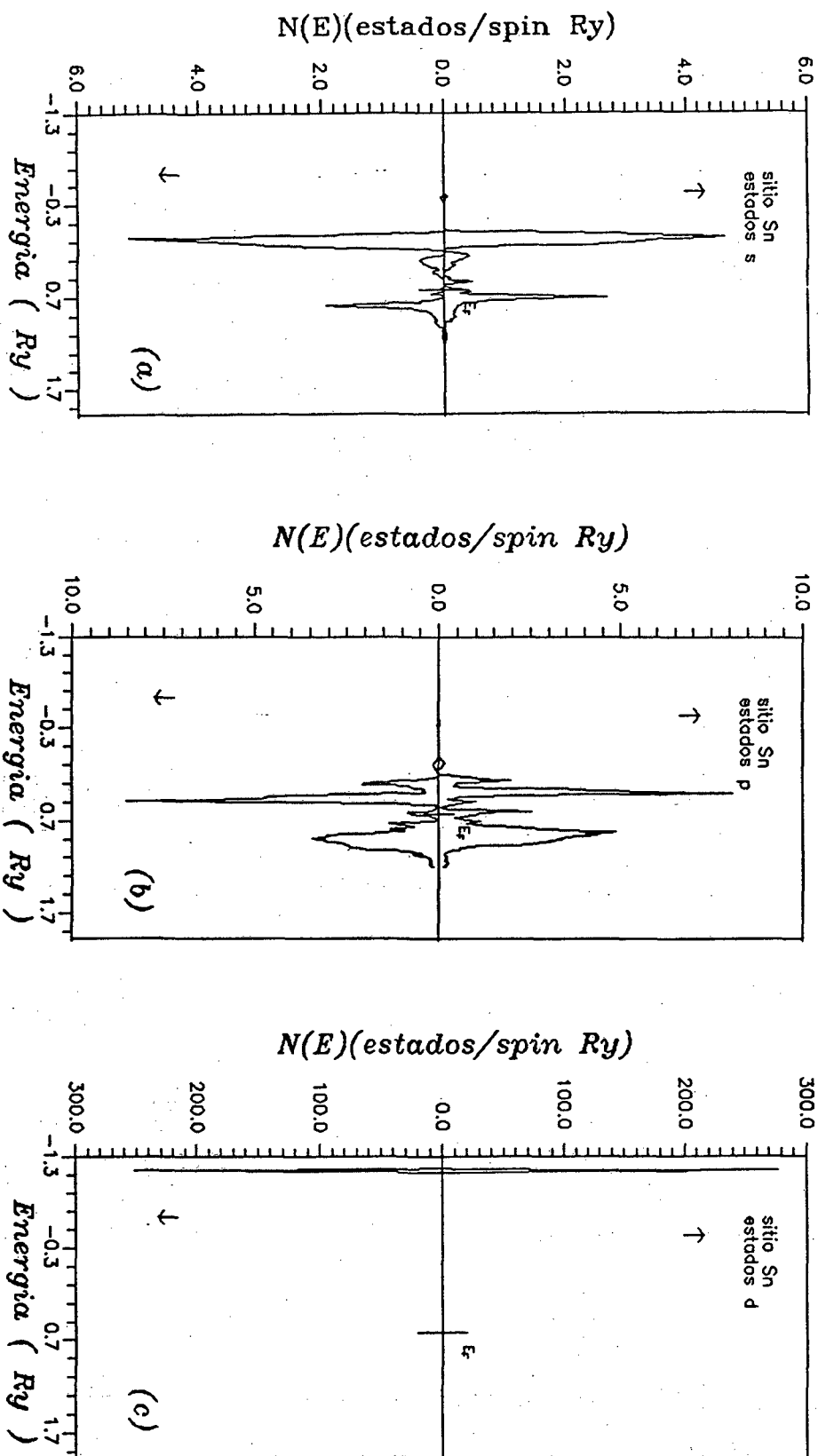


Figura III.3 Densidade de estados projetada para elétrons com spin up e spin down para os estados s, p e d nos sítios de Sn do composto  $\text{SnFe}_3\text{N}$ .

## III.2.3 DENSIDADE DE ESTADOS NO COLAPSO

Para investigarmos o comportamento dos momentos magnéticos com a pressão consideramos variações no parâmetro de rede do nitreto  $\text{SnFe}_3\text{N}$ . Faremos isto, sem variar a sua estrutura. Toda a variação a ser feita no parâmetro de rede tem como base, o parâmetro de equilíbrio, já discutido anteriormente  $a = 7,445693 \text{u.a.}$ . Iremos simular uma pressão no material, à medida que diminuimos gradativamente o parâmetro de rede de 2%, para cada cálculo auto-consistente. A variação do momento magnético no sítio do Fe, FeI e FeII no nitreto  $\text{SnFe}_3\text{N}$  e  $\text{Fe}_4\text{N}$ , com respeito a variação do parâmetro de rede, está plotada na figura III.4. Estes resultados foram obtidos efetuando-se cálculos auto-consistentes. Através da figura III.4 fica bem claro que a magnetização para os dois compostos no sítio do Fe e FeII sofre uma abrupta diminuição aproximando-se de zero num certo volume crítico. Este tipo de comportamento já foi observado para estrutura fcc do ferro em cálculos ferromagnéticos [31-35], e descrito teoricamente pela primeira vez por Madsen e Andersen [36]. Desta maneira, o colapso ferromagnético ocorre a um certo volume do material indicando, particularmente para a estrutura fcc do ferro [35,36-38], a existência de mais de uma fase magnética.

A existência de mais de uma fase magnética, também pode ser vista no caso do  $\text{Fe}_4\text{N}$ , em que a magnetização tende a zero à medida que diminuimos o parâmetro de rede. Comparando com o  $\text{SnFe}_3\text{N}$ , vemos que a magnetização no sítio do Fe, vai a zero mais rapidamente que no caso do sítio do FeII e FeI no  $\text{Fe}_4\text{N}$ . O parâmetro de rede em que a magnetização aproxima-se de zero no  $\text{Fe}_4\text{N}$  é a partir de  $a = 6,52173 \text{u.a.}$ . Neste ponto do nosso estudo podemos dizer que a substituição do estanho no lugar do FeI não muda o comportamento magnético, ou seja ocorre o colapso ferromagnético do material. Com isto podemos afirmar que há um inter-relacionamento entre a estrutura geométrica do material e o magnetismo dos átomos numa escala local. Em cálculos recentes para

os sistemas Fe-Pd [39] e Fe-Ni [40], mostrou-se que o colapso magnético ocorre nas seguintes estruturas:  $\text{PdFe}_3$  e  $\text{NiFe}_3$ , onde os átomos de ferro ocupam o centro das faces na estrutura fcc. Aqui foi observado o mesmo comportamento destes materiais, mais adiante faremos uma análise levando em conta a densidade de estados.

Por hora vamos verificar como fica a transferência de carga, à medida que diminuimos o parâmetro de rede, ou seja, simulamos uma pressão no material. As figuras III.5, mostram como comporta-se a transferência de carga no sítio do Fe, Sn e N. À medida que vamos diminuindo o parâmetro de rede. Isto provoca uma maior interação entre os átomos, desta forma aumenta a transferência de carga entre eles.

O colapso magnético, que ocorre à medida que diminuimos o parâmetro de rede do nitreto  $\text{SnFe}_3\text{N}$ , ficará bem claro quando observarmos alguns resultados obtidos para o nitreto  $\text{SnFe}_3\text{N}$ , com o parâmetro de rede  $a = 6,71123\text{u.a.}$  que por sua vez corresponde a um decréscimo de 10% do parâmetro de rede no equilíbrio. A inspeção da tabela II dá uma idéia clara do que acontece com a estrutura eletrônica quando diminuí a distância inter-atómica. Comparando a tabela I com a II notamos que há um aumento no número de elétrons com spin down, isto diminui a diferença entre o número de elétrons de spin up e elétrons de spin down. Isto acarreta um momento magnético nulo. Confrontando novamente a tabela I e II notamos também que, ao diminuirmos o volume, há um aumento na transferência de carga para o sítio do Ferro proporcionada pelos átomos de Nitrogênio e Estanho. Por outro lado, a tabela II nos deixa claro que a carga transferida para o sítio do Ferro é devido aos elétrons s e p do sítio do Sn e N, e que estas cargas populam os estados p e estados d com spin down do sítio do Ferro. Portanto dizemos que houve uma inversão de elétrons com spin up em elétrons com spin down, o que acarreta um número de ocupação igual para ambas as direções de spin. Isto não é meramente uma média dos números de ocupação de spins up e down da tabela I, mas sim uma redistribuição eletrônica. Convém salientar que um cálculo paramagnético para este parâmetro de rede fornece praticamente a mesma distribuição eletrônica da tabela II.

Na figura III.6 é apresentada a DOS para o sítio do Fe, para o volume de equilíbrio, linha cheia, e para o volume de colapso

ferromagnético, linha tracejada. Vemos que a DOS desloca-se como um todo para energias mais altas, ocorrendo algumas alterações nos potenciais autoconsistentes dos elétrons, pois a interação entre os átomos torna-se mais forte, com a redução do espaço entre eles. Ocorre uma transição do estado ferromagnético para o estado paramagnético, vemos que a diferença entre elétrons com spins down e elétrons com spin up torna-se muito próxima de zero, à medida que diminuimos o parâmetro de rede do material, caracterizando uma abrupta queda na magnetização. À medida que diminuimos o parâmetro de rede os elétrons de spin up são promovidos para energias mais altas, acarretando um esvaziamento destes estados, e ao mesmo tempo promovendo a sua própria inversão, populando portanto os estados down, como pode ser facilmente observado na figura III.5. Este tipo de comportamento da densidade de estados, entendemos da seguinte maneira: enquanto que a DOS de estados spin up move-se na direção de energias mais altas, a DOS de estados de spin down move-se para energias mais baixas, e o resultado é a inversão dos elétrons de spin up em elétrons de spin down. Baseados nas informações anteriores, verificamos dois motivos pelos quais o colapso ocorre. O motivo mais forte é a inversão dos elétrons com spin up, para elétrons com spin down. Por outro lado, com a diminuição do parâmetro de rede, há um aumento na transferência da carga do sítio do Sn e N para o sítio do Ferro, estas cargas extras populam os estados d com spin down no sítio do Ferro.

Podemos agora resumir algumas propriedades obtidas com a substituição do átomo de FeI, no nitrato  $\text{Fe}_4\text{N}$ , por um átomo de Sn, que resulta no nitrato  $\text{SnFe}_3\text{N}$ . Observamos que a magnetização por fórmula decresce de  $9,00\mu\text{B}$  para  $6,00\mu\text{B}$ , devido ao fato de que a magnetização no sítio do estanho é quase nula. O incremento na transferência de carga para o sítio do ferro, proveniente do sítio do estanho, é equilibrado por uma redução na carga transferida do sítio do N para o Fe. Observamos também que a magnetização como função do volume, para o sítio do N tem mesmo comportamento do  $\text{Fe}_4\text{N}$ , isto é, ocorre um colapso magnético num certo volume crítico. Este comportamento também foi obtido em certas ligas, como por exemplo, Fe-Pd [39] e Fe-Ni [40]. Este fato deixa bem claro que existe uma conexão entre o arranjo dos átomos e o magnetismo local. Este colapso

magnético ocorre devido a inversão de estados de spins up para estados d com spin down e também pela transferência de carga que popula os estados d down do sítio do Ferro.

Nos capítulos posteriores vamos analisar outras substituições tais como Mn e Pd, isto nos dará uma idéia clara da influência desta substituição na estrutura eletrônica do nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$ .

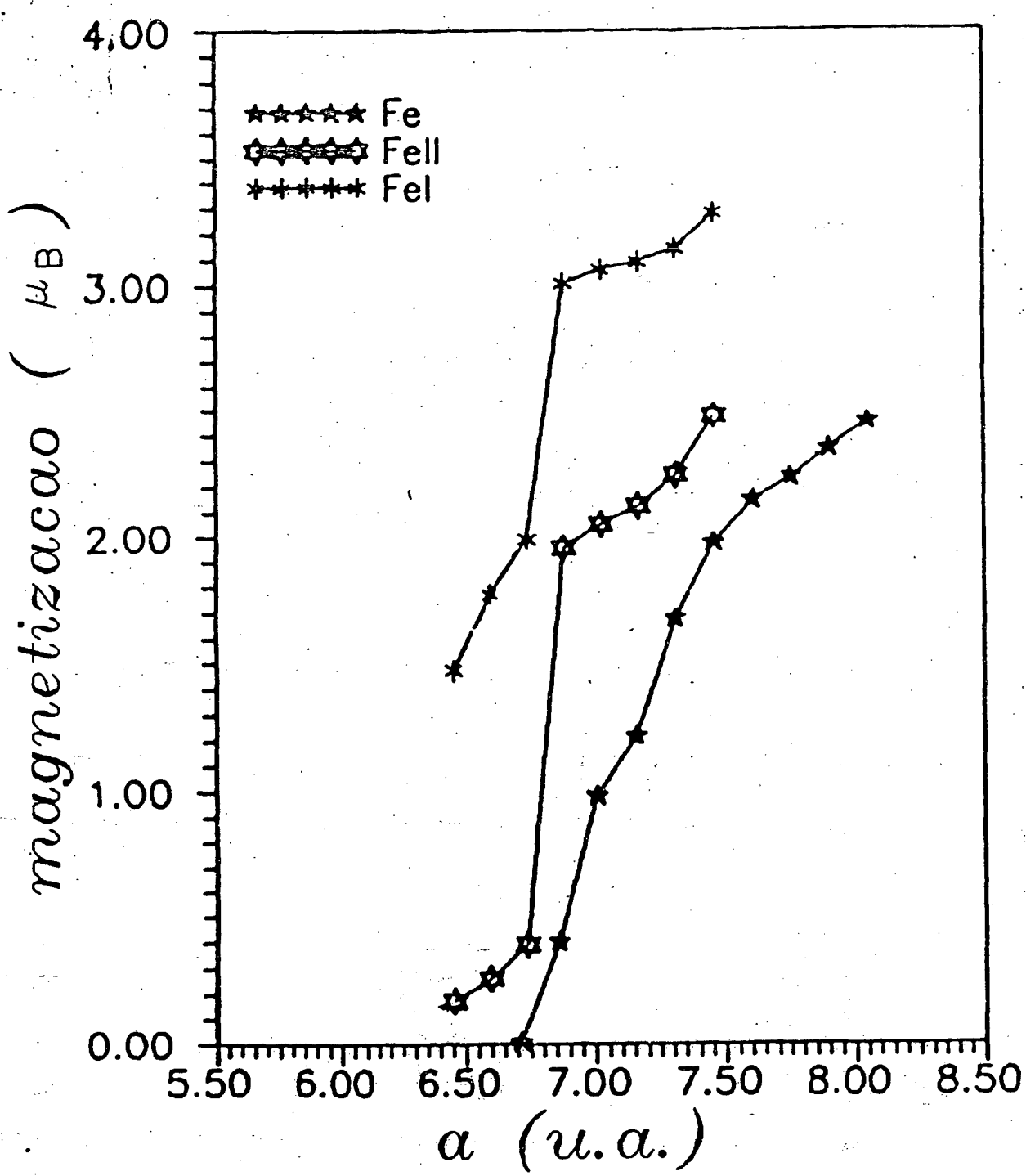


Figura III.4 Magnetização ( magnetons de Bohr ) em função do parâmetro de rede para o sítio do FeII e FeI para Fe<sub>4</sub>N e Fe no SnFe<sub>3</sub>N.

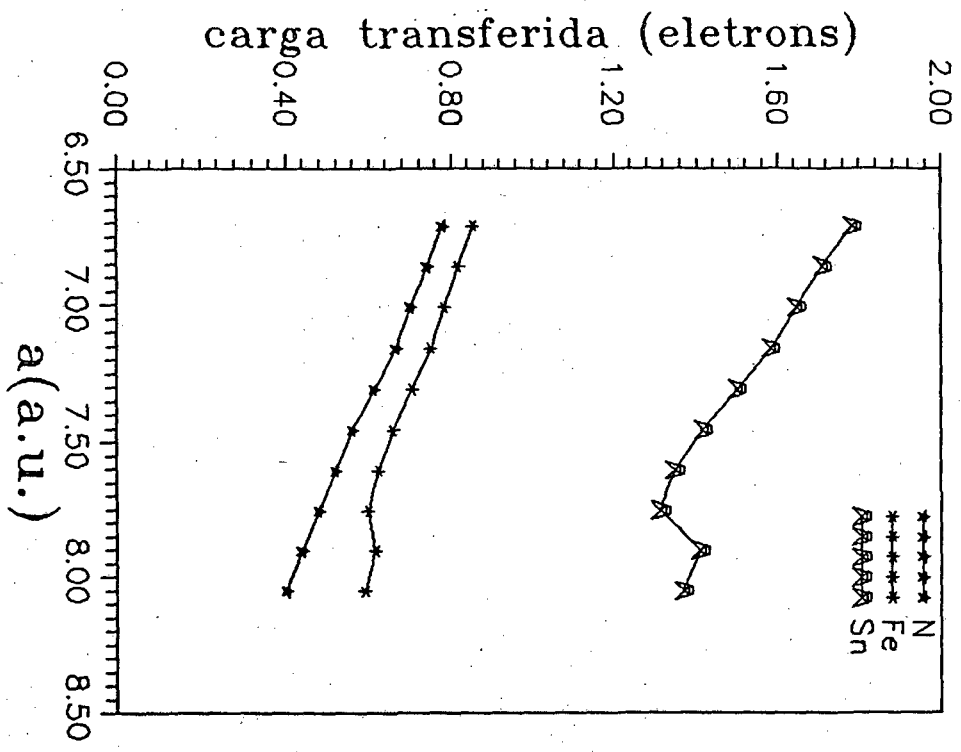


Figura III.5 Transferência de carga em função do parâmetro de rede para os sítios do Ncdoador 3, FeIReceptor 3 SnCdoador 3.

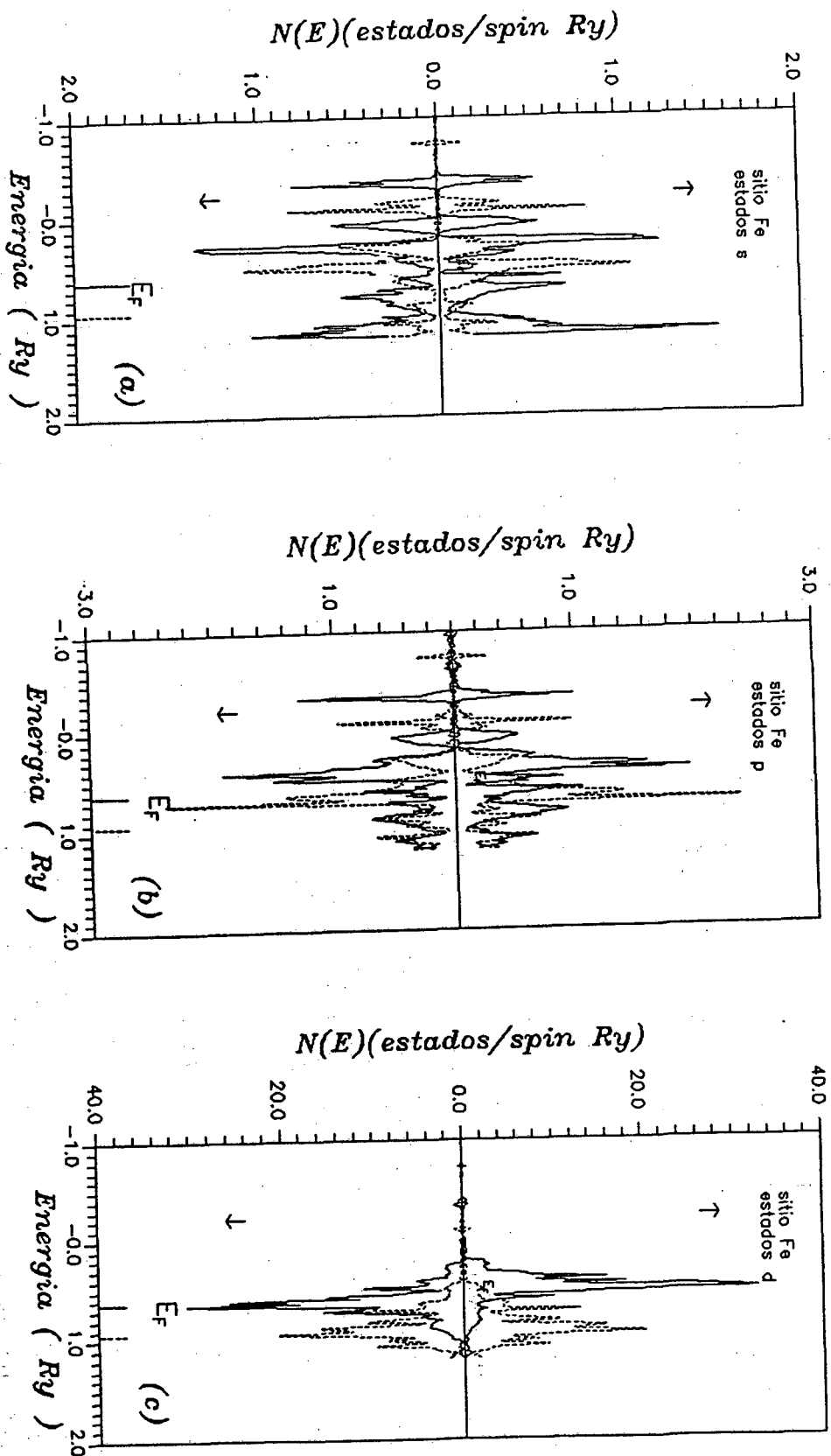


Figura III.6 Densidade de estados projetada para elétrons com spin up e spin down para os estados s, p e d nos sítios de FeII do composto  $\text{SnFe}_3\text{N}$ , para o volume de equilíbrio (linha cheia) e para o volume no colapso magnético (linha tracejada).



	Sn			Fe			N		
	↑	↓	↑_↓	↑	↓	↑_↓	↑	↓	↑_↓
n	6,109	6,109	0,000	4,429	4,422	0,007	2,111	2,111	0,009
n <sub>s</sub>	0,471	0,471	0,000	0,242	0,242	0,000	0,583	0,583	0,000
n <sub>p</sub>	0,634	0,635	-0,001	0,482	0,482	0,000	1,373	1,373	0,000
n <sub>d</sub>	4,974	4,973	0,001	3,350	3,347	0,007	0,154	0,154	0,000
n <sub>f</sub>	0,028	0,028	0,000	0,353	0,353	0,000			
N <sub>e</sub>	0,565	0,568		14,833	14,848		0,855	0,856	
N <sub>t</sub>	1,133			29,681			1,711		
N <sub>c</sub>				91,890					
c				15,93					
E <sub>f</sub>				0,9641					
D Q	-1,783			0,854			-0,779		

Tabela II. Parâmetros calculados do  $\text{SnFe}_3\text{N}$  para o parâmetro de rede  $a=6.721123\text{u. a.}$ , que corresponde a uma compressão de 10% do valor de equilíbrio, a notação é a mesma da tabela I

## CAPÍTULO IV

RESULTADOS PARA AS LIGAS  $\text{MnFe}_3\text{N}$  E  $\text{PdFe}_3\text{N}$ 

## IV.1 INTRODUÇÃO

Consideramos neste capítulo a substituição de outros elementos no composto  $\text{Fe}_4\text{N}$ , tais como o Mn e o Pd, ambos metais de transição [22]. Inicialmente substituímos no nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$ , o Pd e estudamos o nitreto  $\text{PdFe}_3\text{N}$  que continua tendo uma estrutura fcc com o nitrogênio no centro, como pode ser observado na figura 1. Um segundo estudo será feito quando substituirmos no nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$  um átomo de Mn, o que não vai causar qualquer modificação na estrutura, que continua sendo fcc como vemos na figura 2. Através de estudos experimentais de ligas do tipo  $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Fe}_3\text{N}$  e  $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_3\text{N}$  [40,41,22] temos a informação que tanto o Pd como Mn, alojam-se preferencialmente no sítio do FeI, porém o Mn também pode ocupar o sítio do FeII.

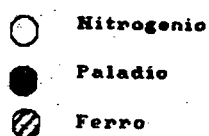
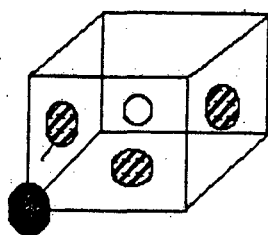


Figura 1 Célula unitária

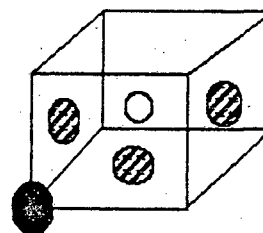
do nitreto  $\text{PdFe}_3\text{N}$ 

Figura 2 Célula unitária

do nitreto  $\text{MnFe}_3\text{N}$

A investigação teórica tanto no caso da substituição do Pd como no caso da substituição por Mn é feita usando-se o método LMTO, de Andersen [01-03], com aproximação de esferas atômicas (ASA). Para estudarmos a estrutura eletrônica dos dois nitretos, o  $\text{MnFe}_3\text{N}$  e o  $\text{PdFe}_3\text{N}$ , realizamos os cálculos com polarização de spin e com a parametrização de von Barth e Hedin [21], para energia de correlação e troca para o gás de elétrons. Não consideramos a interação spin-órbita mas incluímos os termos de correção combinada.

A estrutura do nitreto  $\text{MnFe}_3\text{N}$  é igual a do  $\text{SnFe}_3\text{N}$ , ou seja, uma estrutura cúbica simples com 5 átomos na célula unitária, porém com um átomo de Mn no lugar do átomo de Sn. Isto também é verdade para o nitreto  $\text{PdFe}_3\text{N}$ , onde temos um átomo de Pd no lugar do Sn.

Resultados experimentais [22] fornecem o parâmetro de rede experimental dos nitretos,  $\text{PdFe}_3\text{N}$  como sendo  $a=7,27221\text{u.a.}$  e do  $\text{MnFe}_3\text{N}$ , obtemos por extrapolação dos resultados experimentais ( $x=1$ ) como sendo  $a=7,17769\text{u.a.}$ . No composto  $\text{PdFe}_3\text{N}$  as esferas de Wigner-Seitz nos átomos de Fe e Pd são tomadas como tendo o mesmo volume e no átomo de N é  $S_{\text{N}}/S_{\text{Fe}}=0,75$  com raios  $S_{\text{Pd}} = S_{\text{Fe}} = 2,748535\text{u.a.}$  e  $S_{\text{N}}=2,061701\text{u.a.}$ . Para o nitreto  $\text{MnFe}_3\text{N}$  temos que o volume da esferas de Wigner-Seitz nos átomos de Mn e Fe são iguais e sendo  $S_{\text{Fe}} = S_{\text{Mn}}=2,712813\text{u.a.}$  e a do N é  $S_{\text{N}}/S_{\text{Fe}}=0,75$  resultando em  $S_{\text{N}}=2,034609\text{u.a.}$ . Com estas escolhas encontramos a superposição entre as esferas do Pd e Fe ou Mn e Fe igual a  $0,048790a$ , e entre Fe e N nos dois nitreto é  $0,161410a$ , não há overlap entre Pd e N ou Mn e N. Os potenciais eletrônicos são obtidos usando uma rede recíproca com 360 pontos  $\vec{k}$  e a janela de energia foi dividida em 1500 pontos. Desta forma conseguimos resultados interessantes que apresentaremos a seguir.

Inicialmente iremos estudar neste capítulo o nitreto  $\text{PdFe}_3\text{N}$  comparado com o nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Isto irá fornecer um conhecimento claro da influência do Pd na estrutura eletrônica do  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Para finalizarmos este capítulo efetuamos um estudo também comparativo entre o  $\text{MnFe}_3\text{N}$  e o nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$ .

IV.2.1 RESULTADOS PARA O PdFe<sub>3</sub>N

Sabendo que a estrutura do PdFe<sub>3</sub>N é a mesma do Fe<sub>4</sub>N com os átomos de Pd substituindo os átomos de FeI no vértice da estrutura cúbica realizamos cálculos da estrutura eletrônica deste nitreto, onde os elementos tem a seguinte configuração eletrônica: Pd:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}$ , possuindo 36 elétrons de caroço e 10 elétrons de valência. Já o ferro possui 18 elétrons de caroço e 8 elétrons de valência, com a seguinte configuração eletrônica Fe:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ . O Nitrogênio, por sua vez, elemento pertencente ao grupo VA, possui 2 elétrons de caroço e 5 de valência com a seguinte configuração eletrônica N:  $1s^2 2s^2 2p^3$ .

Iniciamos os nossos cálculos de estrutura eletrônica com um parâmetro de rede  $a=7,27221u.a.$ . O número de pontos usados para integração na malha radial são os seguintes: 249 para o Fe, 173 para o N, e 277 para o Pd. O cálculo da estrutura eletrônica do nitreto PdFe<sub>3</sub>N fornece a tabela IV.1, [41] a qual nos traz os parâmetros calculados para o nitreto Fe<sub>4</sub>N [20] (em parênteses), e os parâmetros obtidos para o nitreto PdFe<sub>3</sub>N. Uma comparação entre estes dois resultados mostra, que a magnetização por fórmula decresce de  $9,40\mu_B$  para  $7,43\mu_B$ . Comparando com o nitreto SnFe<sub>3</sub>N calculado no cap. III, a magnetização por fórmula decresce menos ( $9,40\mu_B$  para  $6,00\mu_B$ ). Esta queda na magnetização por fórmula é encarada como devido ao fato da magnetização no sítio do Pd ser menor que a do sítio do FeI, onde está alojado o Pd. Esta tabela deixa claro que os elétrons na energia de Fermi são em sua maioria devido aos elétrons d no sítio do Fe e Pd, mas, por sua vez, no sítio do nitrogênio são devido aos elétrons p. Neste sítio a magnetização é quase nula comparada com os outros sítios. Observamos também, que diferente do caso do SnFe<sub>3</sub>N, não há qualquer incremento na DOS, mas pelo contrário existe uma diminuição, bem como na energia de Fermi. A carga transferida quando substituímos o FeI pelo Pd não é muito alterada em relação à substituição feita por Sn no cap. III. Existe uma pequena diminuição na carga transferida

para o sítio do Fe, bem como nos outros sítios. Mas esta carga transferida para o sítio do FeII irá popular os estados down, e também ocorre uma pequena inversão dos elétrons com spin up em elétrons com spin down, isto é, diminui a magnetização neste sítio.

	Pd			Fe			N		
	↑	↓	↑-↓	↑	↓	↑-↓	↑	↓	↑-↓
$n$	5,361(5,14)	3,852(2,85)	1,509(3,89)	5,214(5,28)	3,242(3,17)	1,974(2,11)	2,284(2,21)	2,199(2,18)	0,085(0,03)
$n_s$	0,218(0,27)	0,219(0,26)	-0,001(0,01)	0,253(0,25)	0,248(0,25)	0,005(0,00)	0,621(0,61)	0,617(0,61)	0,004(0,00)
$n_p$	0,192(0,27)	0,187(0,25)	0,005(0,02)	0,415(0,42)	0,406(0,41)	0,009(0,01)	1,472(1,45)	1,442(1,45)	0,030(0,00)
$n_d$	4,928(4,57)	3,431(1,53)	1,497(3,84)	4,200(4,27)	2,240(2,17)	1,960(2,18)	0,111(0,15)	0,140(0,12)	-0,029(0,03)
$n_f$	0,023(0,03)	0,015(0,01)	0,008(0,02)	0,346(0,34)	0,347(0,34)	-0,001(0,00)			
$N$	1,847(0,76)	9,062(14,82)		4,168(3,00)	14,099(16,20)		3,852(2,10)	0,692(0,78)	
$N_T$	10,909(15,58)			18,267(19,20)			4,544(2,88)		
$N_c$				70,254(76,06)					
$\gamma$				12,153(13,15)					
$E_F$				0,556 (0,509)					
$\Delta Q$	-0,782 (-0,805)			0,458 (0,472)			-0,594 (-0,610)		

Tabela I Parâmetros calculados com polarização de spin para PdFe<sub>3</sub>N usando potenciais autoconsistentes.  $n$ (número de elétrons) esta em elétrons/spin;  $N$ (número de estados) em estados/átomo spin Ry;  $N_T$ (numero de estados por sítio) em estados/átomos Ry;  $N_c$  (número de estados por célula unitaria) estados/célula unitaria Ry;  $\gamma$ (coeficiente de calor específico) em mJ/molK<sup>2</sup>;  $E_F$ (energia de Fermi) em Ry e  $\Delta Q$ (carga transferida) em elétrons. Os valores calculados para o Fe<sub>4</sub>N estão entre parênteses.

IV.2.2 DENSIDADE DE ESTADOS DO PdFe<sub>3</sub>N

Os Resultados do cálculo de estrutura eletrônica fornecem a densidade de estados do nitreto PdFe<sub>3</sub>N. A análise recai inicialmente sobre a figura IV.3. Nesta figura mostramos a densidade de estados no sítio do ferro para as duas direções de spin, para os estados s,p e d. Os estados f, como no capítulo III, não são mostrados nesta figura, pois sua contribuição é insignificante perante os demais estados.

Observando a figura IV.3 a,b,c da densidade de estados para o sítio do ferro, notamos a existência de dois picos bem pronunciados na região de baixa energia de -0,45Ry a -0,50Ry. O surgimento destes picos é devido à existência de interações com os estados s do nitrogênio. Isto fica mais claro se olharmos os estados s do nitrogênio na figura IV.4a. Esta influência do nitrogênio fica mais forte nos estados p do ferro do que nos estados s e d. Notamos que os valores na figura IV.3 para o estado s do nitrogênio estão todos centrados nesta região: -0,45Ry a -0,50Ry, os demais valores sendo insignificantes fora desta região. Isto indica um forte caráter localizado no espaço da energia nos estados s do nitrogênio. A não existência de estados puros no nitrogênio fica bem clara na figura IV.4.a, b e c. Em todos os estados notamos que a DOS está muito espalhada em todas as energias, isto mostra que realmente não há estados puros. O caráter híbrido do nitrogênio é bem claro pois existe uma mistura dos estados s,p e d, embora esta mistura seja pequena como no capítulo. III.

No sítio do nitrogênio nos estados p (figura IV.4b) existe dois picos bem pronunciados, que estão localizados no espaço das energias entre 0,10Ry e 0,30 Ry, isto mostra a interação entre os estados p do nitrogênio e os estados s,p e d do FeII (figura IV.3), os picos estão localizados no mesmo local no espaço de energia. Na figura IV.3a esta hibridização sp de estados ligados aparece na forma dos picos em 0,1Ry a 0,2 Ry para os estados de spin up e de 0,2Ry a 0,3 Ry para os estados de spin down. Por outro lado nos estados p no sítio do Fe (fig.

IV.3b), vemos dois picos dominantes, para ambas direções de spins na região de energia 0,3Ry a 0,45 Ry. Estes picos refletem bem a interação que existe com estados p do nitrogênio (fig. IV.4b). A formação destes estados ligados fica clara ao vermos que existem picos nesta mesma região de energia no sítio do nitrogênio nos estados p.

Na fig. IV.3c notamos um pico na região de energia 0,52Ry, somente para estados de spins down, estes picos não existem no nitrato  $\text{Fe}_4\text{N}$  [ver fig.2c ref 20], da mesma forma este pico não consta no nitrato  $\text{SNFe}_3\text{N}$ , ( ver fig. III.1c.) Logo este pico mostra a influência do Pd nos estados d do Fe. Ao olharmos a fig.IV.5c, notamos que existe um pico coincidindo com o pico que aparece no estado d do Fe. Desta forma fica evidente a influência do Pd nos estados d down do ferro.

Olhando as figuras IV.3, IV.4 e IV.5 notamos que existe uma forte interação entre o nitrogênio e o FeII e, em contraste com isto, a interação nitrogênio paládio é muito pequena. Esta afirmação fica clara quando analisamos as figuras IV.4 e IV 5. Notamos que não há interação entre os estados s do nitrogênio e os estados do Pd. Mas para os estados s (fig. IV.5a) notamos a formação de estados ligados provenientes de estados s do Pd e de estados p do nitrogênio. Isto reflete-se com o aparecimento de picos na região de energia em torno de 0,2Ry em ambos os sítios. Nos outros estados a interação é muito fraca. Observando as figuras IV.3c, IV.4c e IV.5c, notamos que os estados d up de todas as figuras estão quase que completamente cheios, mas nos estados d down ainda existem estados vazios. Isto mostra que os elétrons d up de todos os sítios formam uma banda d comum, excluindo deste sítio os elétrons com spin down, formando momentos magnéticos localizados a partir de elétrons deslocalizados, o que também foi observado em ligas de metais de transição [28-30].



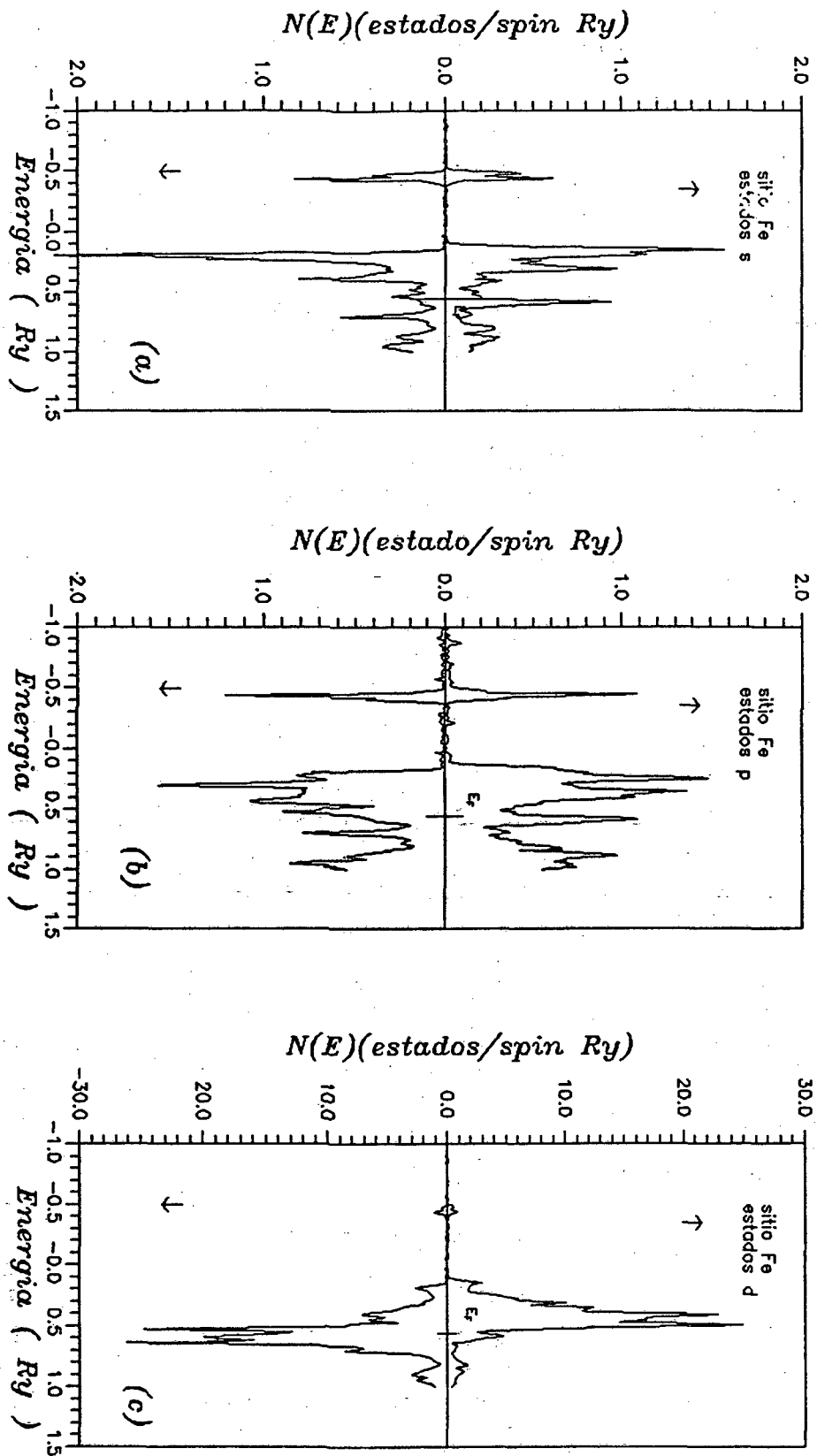


Figura IV.3 Densidade de estados projetada para elétrons com spin up e spin down para os estados s, p e d nos sítios de Fe do composto  $\text{PdFe}_3\text{N}$ .

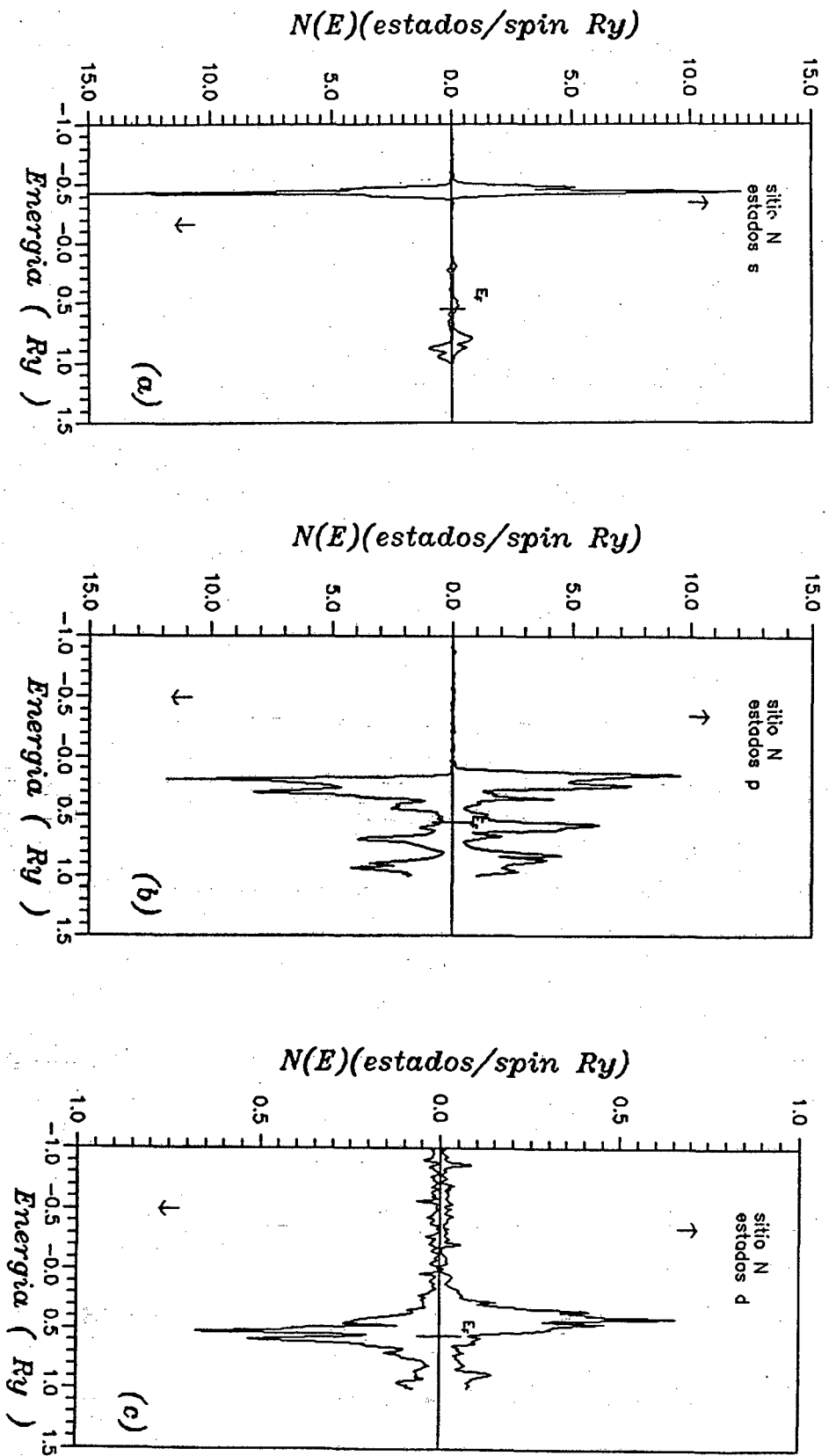


Figura IV.4 Densidade de estados projetada para elétrons com spin up e spin down para os estados s, p e d nos sítios de N do composto  $\text{PdFe}_3\text{N}$ .

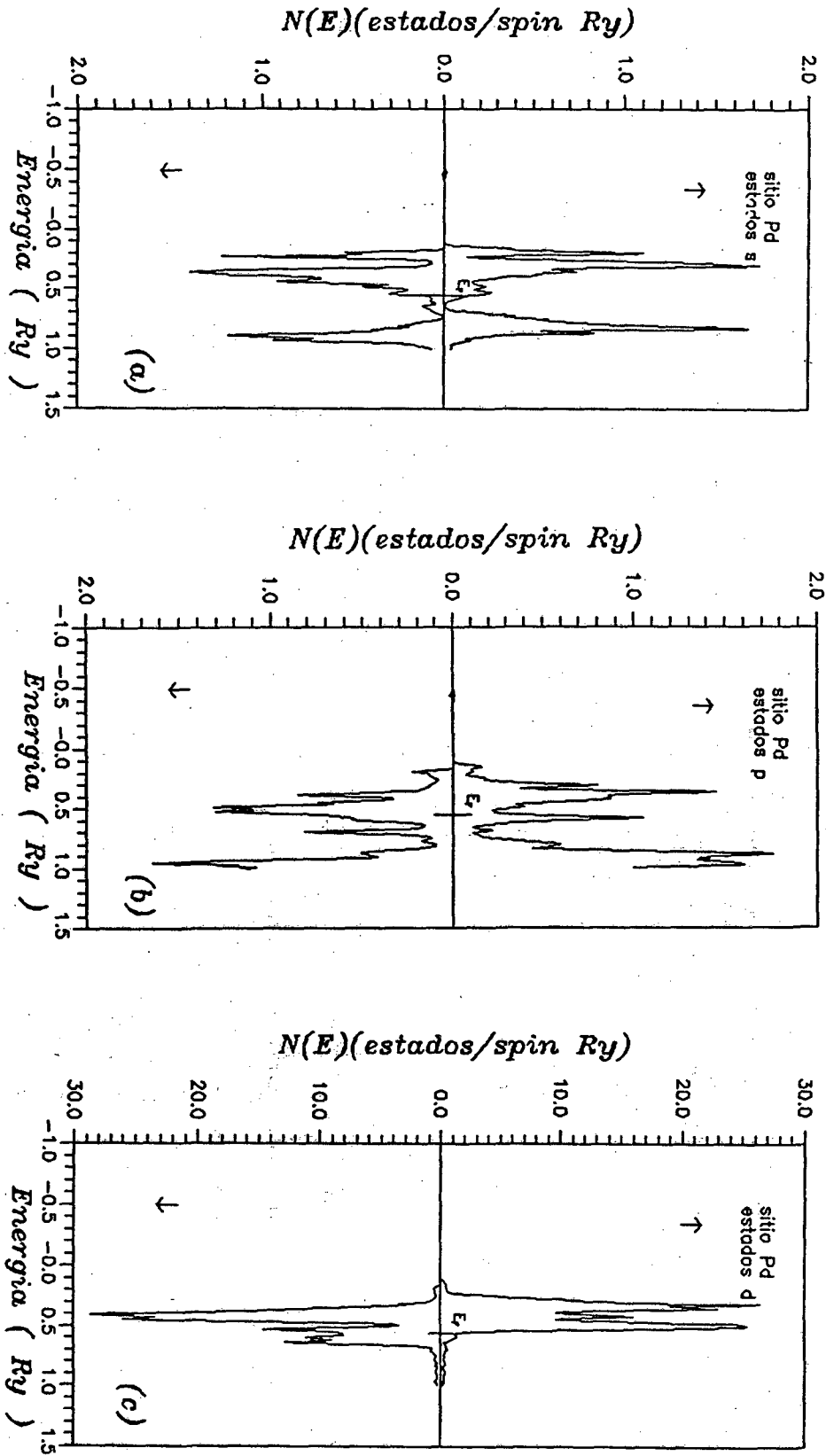


Figura IV.5 Densidade de estados projetada para elétrons com spin up e spin down para os estados s, p e d nos sítios de Pd do composto  $PdFe_3N$ .

#### IV.2.3 DENSIDADE DE ESTADO DO PdFe<sub>3</sub>N NO COLAPSO

Doravante iremos considerar variações no parâmetro de rede do PdFe<sub>3</sub>N. Faremos isto sem alterar sua estrutura, simulando uma pressão neste material. Toda a variação será feita com base no parâmetro de rede no equilíbrio. Iremos diminuir o parâmetro de rede de 2%, a cada cálculo autoconsistente até menos 10%. Este tipo de abordagem nos possibilita o levantamento da variação dos momentos magnéticos com o parâmetro de rede do material, ou seja, como a magnetização comporta-se quando o sólido é submetido a pressões. Na figura IV.6 mostramos a magnetização no sítio do paládio e no sítio do FeII em função do parâmetro de rede para o composto PdFe<sub>3</sub>N. Notamos que existe uma queda abrupta na magnetização, a partir do parâmetro de rede de menos 4%. Para ambos os sítios a magnetização torna-se praticamente zero a partir do parâmetro de rede de menos 6%. O comportamento descrito acima também é observado em várias ligas e que são conhecidas como ligas Invar [31-35]. Portanto, para entendermos claramente as transformações magnéticas, as quais observamos na figura IV.6, necessitamos realizar o cálculo da energia total do sólido para estados para e ferromagnéticos. Nosso objetivo é calcular as curvas de energia de ligação para estes e outros nitretos como ponto de partida para investigar propriedades coesivas e a contribuição eletrônica para a expansão térmica, usando modelos termodinâmicos. No presente momento discutimos as alterações na distribuição eletrônica com a pressão que estão expressas na tabela IV.2. Esta tabela foi obtida com o parâmetro de rede no colapso ou seja,  $a = 6,69034u.a.$ . Começamos analisando a transferência de carga, onde notamos que ela aumenta em todos os sítios. Ou seja, com o aumento da pressão, começa a existir uma maior interação entre as nuvens eletrônicas dos átomos, e conseqüentemente uma maior troca de carga. Isto fica bastante claro ao olharmos a figura IV.7 onde estão expostos os gráficos da transferência de carga em módulo, variando com o parâmetro de rede. Notamos também que a carga transferida para o sítio do Fe popula os estados de spin down s,p e d. Ocorre também uma inversão de elétrons up em elétrons down

diminuindo a magnetização no sítio do ferro.

A figura IV.8 nos mostra a DOS no sítio do FeII para os três estados s,p e d para o volume de equilíbrio (linha cheia) e para o volume no colapso (linha tracejada). Notamos que existe uma transição de uma fase ferromagnética para uma fase não magnética, já que a DOS dos elétrons com spin up é igual a DOS dos elétrons com spin down. Isto é causado pela inversão de elétrons com spin up em elétrons com spin down no sítio do Fe, e também pelos elétrons transferidos para este sítio que populam os estados down outrora vazios.

Nesta figura IV.8 também fica muito claro que a DOS desloca-se para energias mais altas bem como a energia de Fermi. O restante deste capítulo será dedicado ao nitreto  $\text{MnFe}_3\text{N}$ , onde será realizado um tratamento semelhante ao anterior.

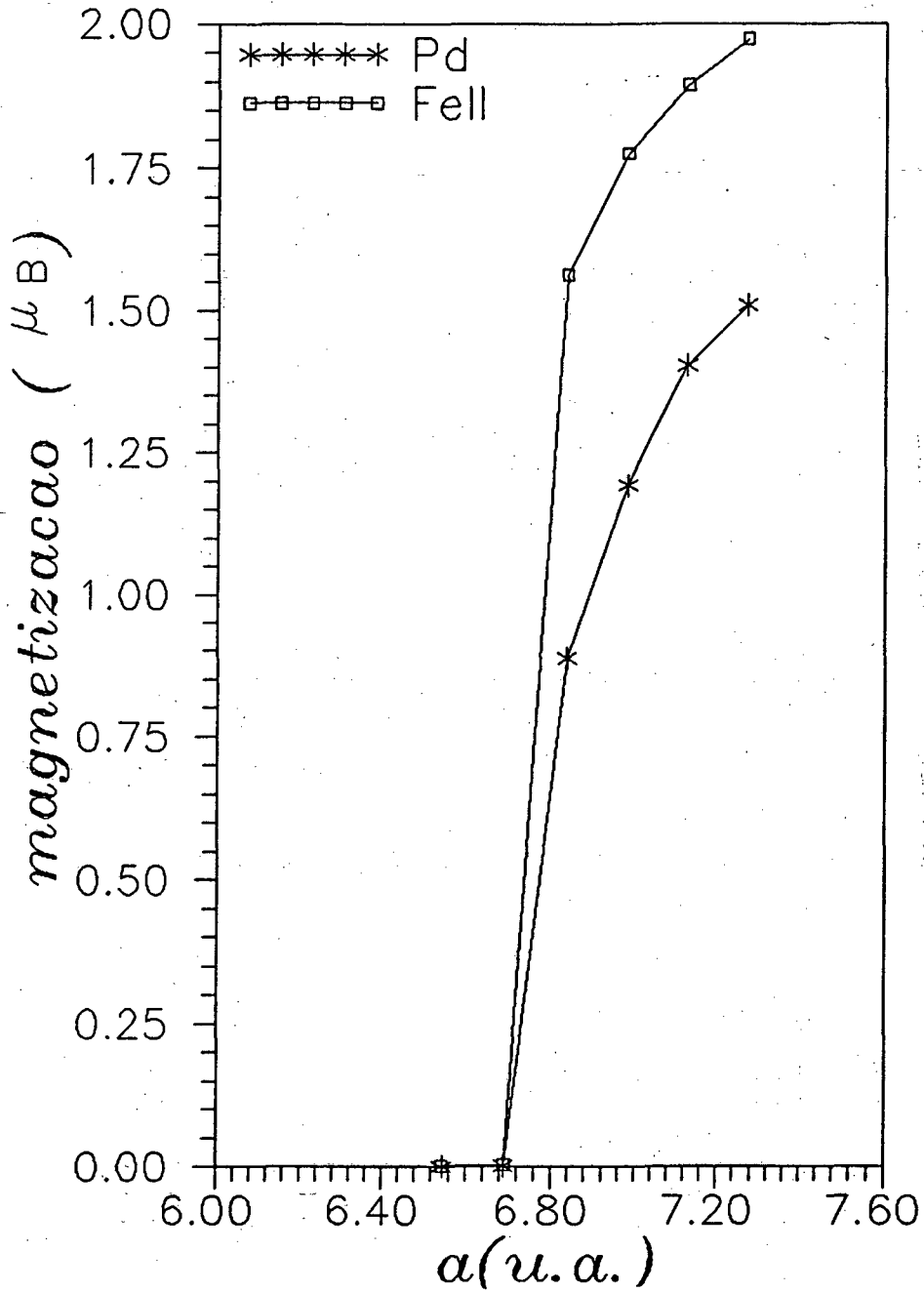


Figura IV.6 Magnetização ( magnetons de Bohr) em função do parâmetro de rede para o sítio do FeII e Pd

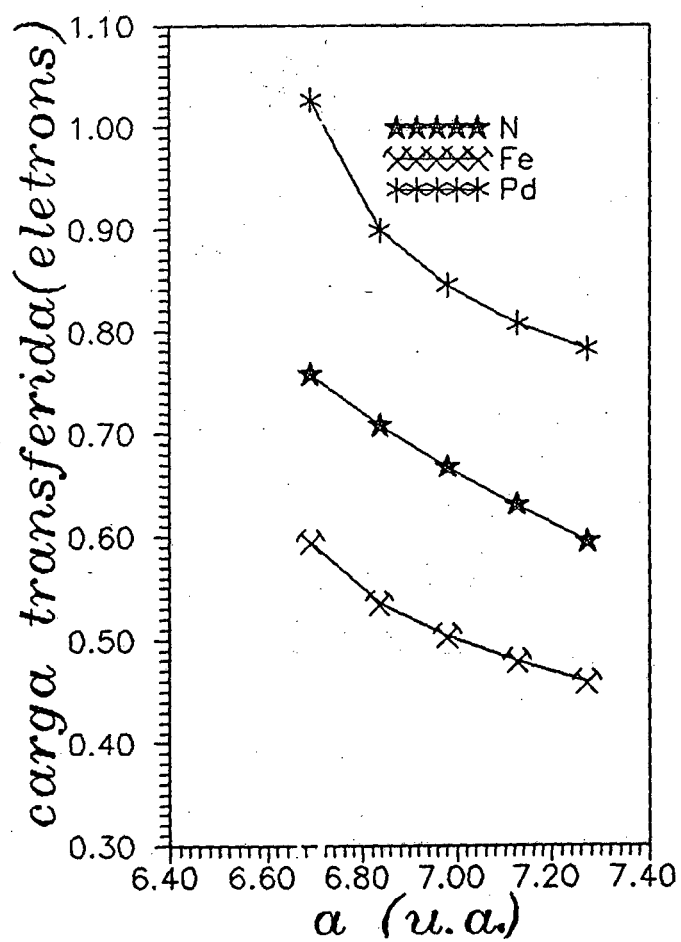


Figura IV.7 Transferência de carga em função do parâmetro de rede para os sítios do N(doador), FeII(receptor) e Pd(doador).

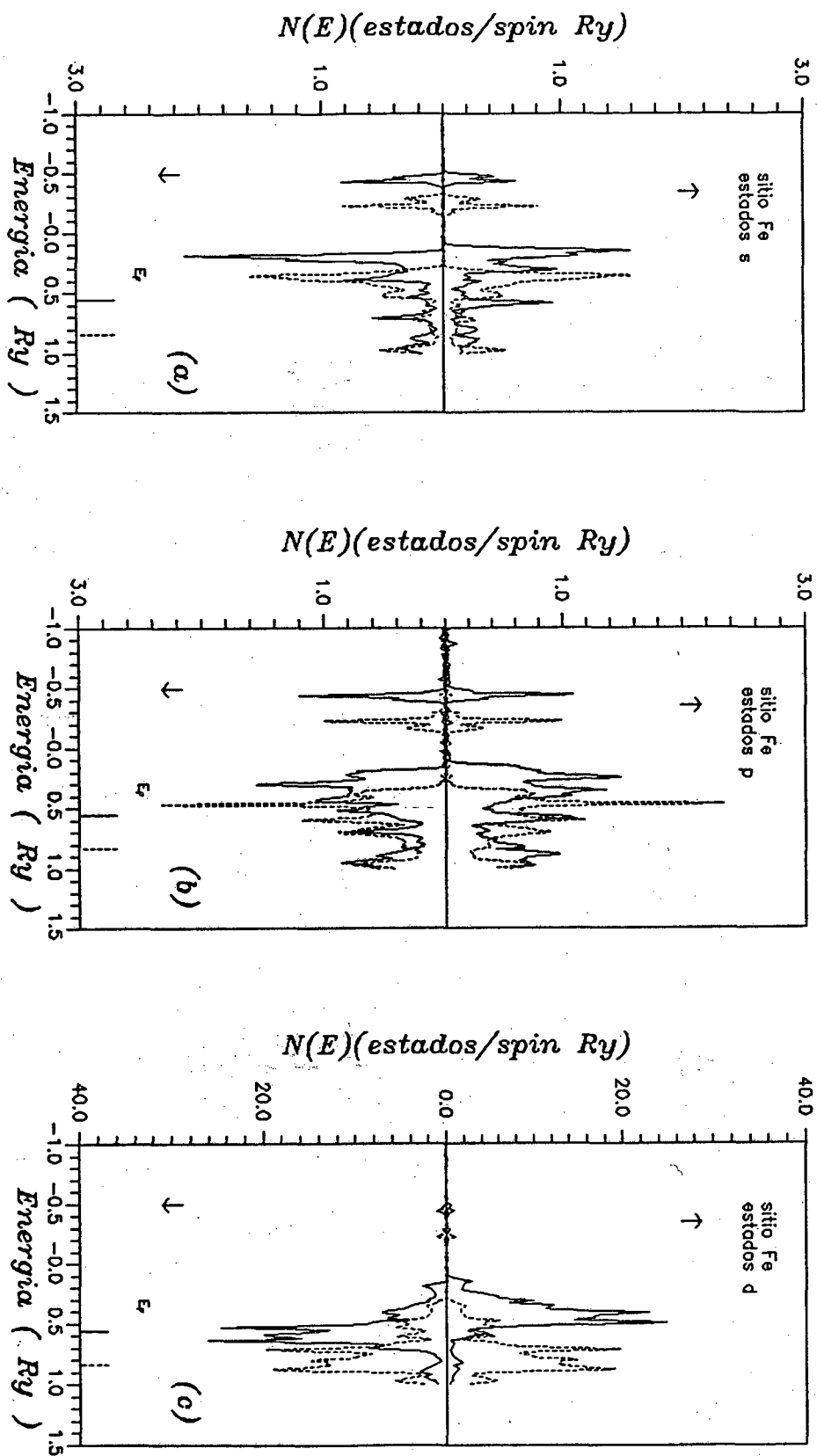


Figura IV.8 Densidade de estados projetada para elétrons com spin up e spin down para os estados s, p e d nos sítios de FeI do composto  $\text{PdFe}_3\text{N}$ , para o volume de equilíbrio (linhas cheias) e para o volume no colapso magnético (linhas tracejadas).



	Pd			Fe			N		
	↑	↓	↑_↓	↑	↓	↑_↓	↑	↓	↑_↓
n	4,462	4,461	0,001	4,310	4,308	0,002	2,103	2,103	0,000
n <sub>s</sub>	0,225	0,225	0,000	0,252	0,252	0,000	0,567	0,567	0,000
n <sub>p</sub>	0,245	0,245	0,000	0,468	0,468	0,000	1,383	1,383	0,000
n <sub>d</sub>	3,966	3,965	0,001	3,221	3,219	0,002	0,153	0,153	0,000
n <sub>f</sub>	0,026	0,026	0,000	0,369	0,369	0,000			
N	6,938	6,942		14,320	14,080		1,834	1,828	
NT	13,880			28,414			3,662		
NC				102,784					
C				17,781					
EF				0,837					
D Q	-1,072			0,620			-0,789		

Tabela II Parâmetros calculados do PdFe<sub>3</sub>N para o parâmetro de rede a=6.721123u.a., que corresponde a uma compressão de 8% do valor de equilíbrio, a notação é a mesma da tabela I

IV.3.1 RESULTADOS PARA O  $\text{MnFe}_3\text{N}$ 

Agora iremos estudar o nitreto  $\text{MnFe}_3\text{N}$ , que possui a mesma estrutura sc do nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$ , com um átomo de Mn no lugar do FeI como nos demais nitretos estudados conforme figura 2. O manganês é um metal de transição que pertence ao grupo VIIB e possui uma configuração eletrônica semelhante a do ferro que é  $\text{Mn}:1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$  e tem 18 elétrons de caroço e 7 de valência.

Começaremos nossos cálculos da estrutura eletrônica do nitreto  $\text{MnFe}_3\text{N}$ , como nos demais casos, primeiramente utilizando um parâmetro de rede do equilíbrio, que neste caso é igual a  $a=7,17769\text{u.a.}$ . O número de pontos da malha radial para os potenciais esférico-simétricos são: 257 para o Fe e 247 para o Mn e finalmente 173 para o nitrogênio. Os resultados de um cálculo autoconsistente fornecem a tabela IV.3, a qual traz entre parênteses novamente o resultados do  $\text{Fe}_4\text{N}$  realizado por C. A. Kuhnen [20]. A substituição do FeI por um átomo de Mn causa uma drástica mudança na ordem ferromagnética do nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Para o  $\text{MnFe}_3\text{N}$  o momento magnético no sítio do FeII é oposto ao do sítio do Mn, portanto este material possui ordem ferrimagnética, como no caso do  $\text{Mn}_4\text{N}$  [43] e outros nitretos de manganês [44]. Este comportamento é contrário aos nitretos isoestruturais  $\text{SnFe}_3\text{N}$  [45],  $\text{PdFe}_3\text{N}$  e  $\text{NiFe}_3\text{N}$  [46], os quais mostram uma ordem ferromagnética.

O valor do momento magnético obtido para o sítio do Mn  $-2,93\mu_B$ , está próximo do calculado para o sítio MnI no nitreto  $\text{Mn}_4\text{N}$  [47], mas com oposição de sinal, mostrando que houve uma inversão da população de elétrons up em down nos sítios quando substituímos MnII por FeII. Por outro lado a comparação entre  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{SnFe}_3\text{N}$ ,  $\text{PdFe}_3\text{N}$  e  $\text{MnFe}_3\text{N}$  mostra um decréscimo no momento magnético no sítio do FeII, o qual é devido ao acréscimo de elétrons com spin down. O momento magnético por fórmula no nitreto decresce muito em comparação com os outros nitretos e é  $0,661\mu_B$  para o  $\text{MnFe}_3\text{N}$ . Podemos notar também nesta tabela que os elétrons na energia de Fermi são, em sua maioria, devido aos elétrons d

	Mn			Fe			N		
	↑	↓	↑-↓	↑	↓	↑-↓	↑	↓	↑-↓
n	1,525(5,14)	4,455(2,05)	-2,930(3,09)	4,873(5,28)	3,693(3,17)	1,180(2,11)	2,254(2,21)	2,059(2,10)	0,195(0,03)
n <sub>s</sub>	0,227(0,27)	0,278(0,26)	-0,051(0,01)	0,246(0,25)	0,248(0,25)	-0,002(0,00)	0,616(0,61)	0,681(0,61)	0,065(0,00)
n <sub>p</sub>	0,215(0,27)	0,269(0,25)	-0,054(0,02)	0,398(0,42)	0,428(0,41)	0,022(0,01)	1,522(1,45)	1,328(1,45)	0,194(0,00)
n <sub>d</sub>	1,062(4,57)	3,893(1,53)	-2,831(3,04)	3,983(4,27)	2,680(2,17)	1,223(2,10)	0,115(0,15)	0,130(0,12)	-0,015(0,03)
n <sub>f</sub>	0,020(0,03)	0,016(0,01)	0,004(0,02)	0,324(0,34)	0,344(0,34)	-0,020(0,00)			
N	1,477(0,76)	3,456(14,02)		23,229(3,00)	2,929(16,20)		1,824(2,10)	0,353(0,70)	
N <sub>T</sub>	4,933(15,58)			26,158(19,20)			4,177(2,80)		
N <sub>e</sub>				70,254(76,06)					
γ				12,153(13,15)					
E <sub>F</sub>				0,556 (0,589)					
ΔQ	-1,016 (-0,805)			0,567 (0,472)			-0,686 (-0,610)		

Tabela III Parâmetros calculados com polarização de spin para  $MnFe_3N$  usando potenciais autoconsistentes. n(número de elétrons) esta em elétrons/spin; N(número de estados) em estados/átomo spin Ry; N<sub>T</sub>(numero de estados por sítio) em estados/átomos Ry; N<sub>e</sub> (número de estados por célula unitaria) estados/célula unitaria Ry; γ(coeficiente de calor específico) em mJ/molK<sup>2</sup>; E<sub>F</sub>(energia de Fermi) em Ry e ΔQ(carga transferida) em elétrons. Os valores calculados para o Fe<sub>4</sub>N estão entre parênteses.

para o sítio do Fe e Mn. E por sua vez, a maioria dos elétrons no nível de Fermi no sítio do nitrogênio são devido aos elétrons p. Neste sítio a magnetização é quase nula comparada com os demais sítios. Aqui no nitreto  $\text{MnFe}_3\text{N}$  como no  $\text{SnFe}_3\text{N}$  existe incremento na DOS, bem como na energia de Fermi. A transferência de carga quando substituímos o átomo FeI por Mn não se altera muito, mas esta substituição faz crescer a transferência de carga metal-metal. Este excesso de carga vai popular os estados p, f e d down no sítio do FeII, o que diminui o momento magnético neste sítio.

#### IV.3.2 DENSIDADE DE ESTADOS DO $\text{MnFe}_3\text{N}$

Com os resultados do cálculo de estrutura eletrônica do nitreto  $\text{MnFe}_3\text{N}$ , obtemos os gráficos das densidades de estado. A figura IV.9 mostra a densidade de estados no sítio do ferro para as duas direções de spin para os estados s, p e d. Os estados f como de praxe não são mostrados por serem insignificantes perante os demais. Ao fixarmos nossa atenção para esta figura, notamos a existência de dois picos bem pronunciados na região de baixas energias, entre  $-0,45\text{Ry}$  e  $-0,5\text{Ry}$ . O aparecimento destes picos é devido a existência de estados ligados com os estados s do nitrogênio, como acontece nos nitretos já estudados anteriormente. Na figura IV.10, fica bem mais clara esta interação, pois notamos um pico bem acentuado na figura IV.10, nos estados s do N, exatamente na região de energia  $-0,45\text{Ry}$  a  $-0,5\text{Ry}$ . Esta influência do nitrogênio é bem mais forte nos estados p do ferro que nos estados s e d. O nitrogênio tem um pico concentrado na região  $-0,45\text{Ry}$  a  $-0,50\text{Ry}$ . Ao analisarmos a hibridização notamos ser da mesma forma que os outros nitretos estudados. Nos estados p do sítio do nitrogênio, figura IV.10.b, existem dois picos bem pronunciados, que estão localizados no espaço de energia entre  $0,10\text{Ry}$  e  $0,30\text{Ry}$  e isto mostra uma interação entre os estados p do nitrogênio e os estados s

do FeII (figura IV.9). Os picos estão localizados no mesmo local no espaço de energia. Na figura IV.9.a, esta hibridização de estados  $sp$  aparece na forma dos picos em  $0,1Ry$  e  $0,2Ry$  para os estados de spins up e down. Por outro lado, para os estados  $p$  no sítio do Fe (figura IV.1.b) vemos dois picos dominantes para ambas as direções de spins na região de energia  $0,3Ry$  e  $0,45Ry$ . Estes dois picos refletem bem a interação que existe com os estados  $p$  do nitrogênio (figura IV.10.b).

Em contraste com a forte interação entre o nitrogênio e o FeII, existe a fraca interação entre o Mn e o nitrogênio. Esta afirmação torna-se muito mais clara quando olhamos as figuras IV.11.a,b e c. Mas notamos que existem estados ligados entre os estados  $s$  do manganês e estados  $p$  do nitrogênio, pois existem picos bem acentuados para ambos os sítios na mesma região de energia,  $0,2Ry$ . Nos outros estados do manganês também existem interações, porém muito fracas. Olhando as figuras IV.9.c, IV.10.c e IV.11.c, observamos que os estados  $d$  down no sítio dos três elementos estão quase que totalmente cheios, porém nos estados  $d$  up ainda existem estados vazios que irão formar uma banda comum de condução. Na figura 11.c notamos que existe um número maior de elétrons com spin down do que up. Isto acarreta uma magnetização negativa no sítio do Mn caracterizando o ferrimagnetismo.

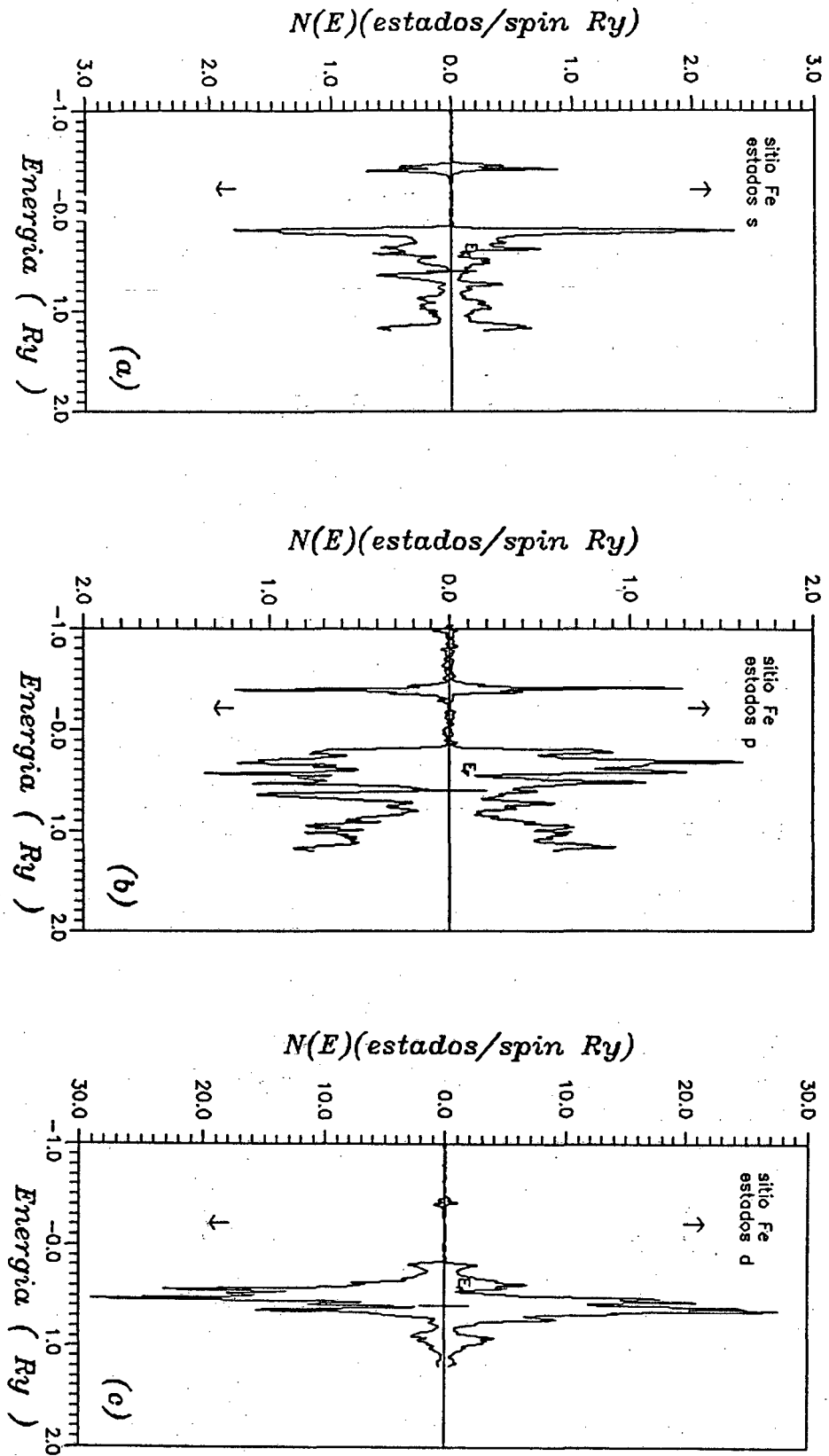


Figura IV.9 Densidade de estados projetada para elétrons com spin up e spin down para os estados s, p e d nos sítios de Fe do composto  $MnFe_3N$ .

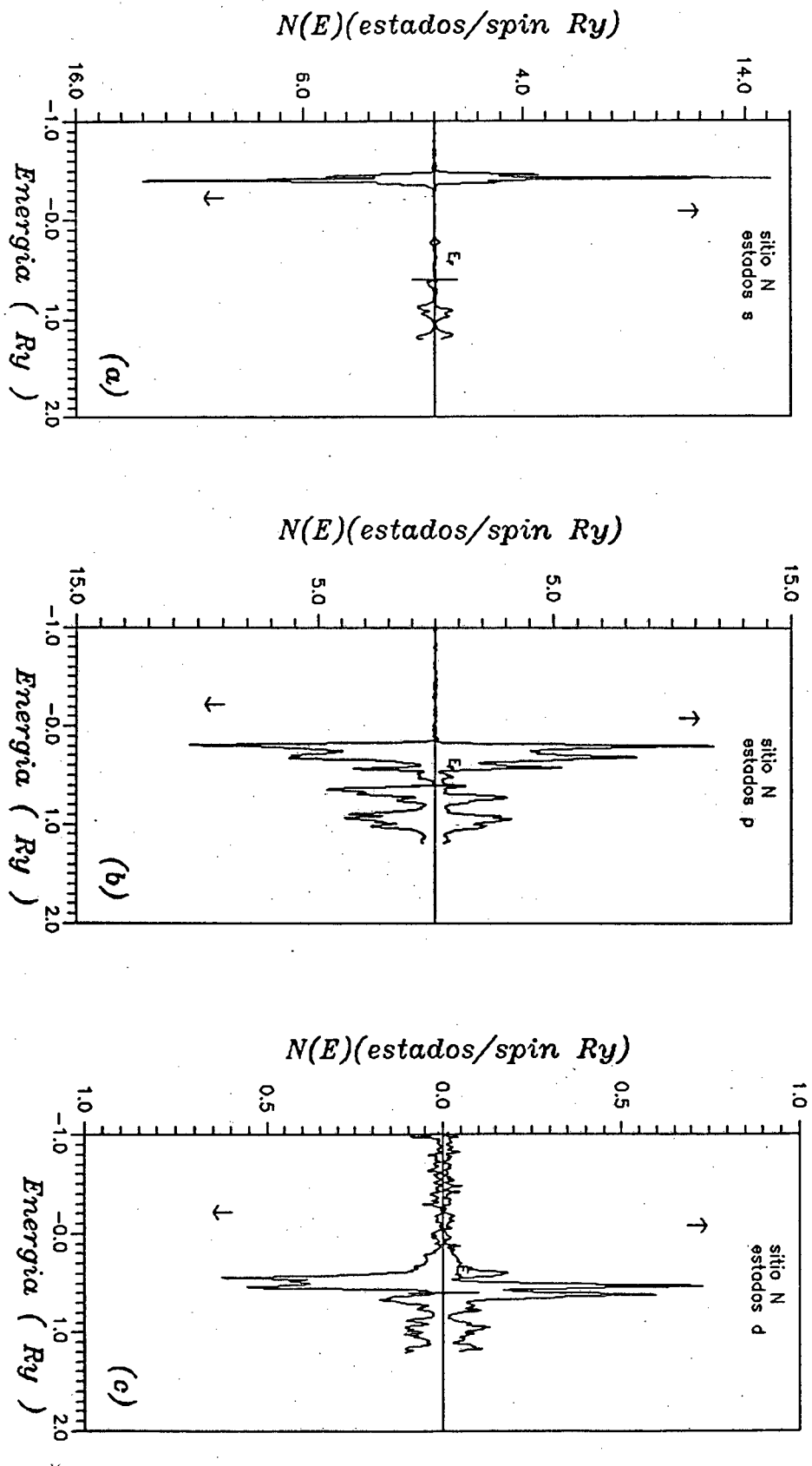


Figura IV.10 Densidade de estados projetada para elétrons com spin up e spin down para os estados s, p e d nos sítios de N do composto  $MnFe_5N$ .

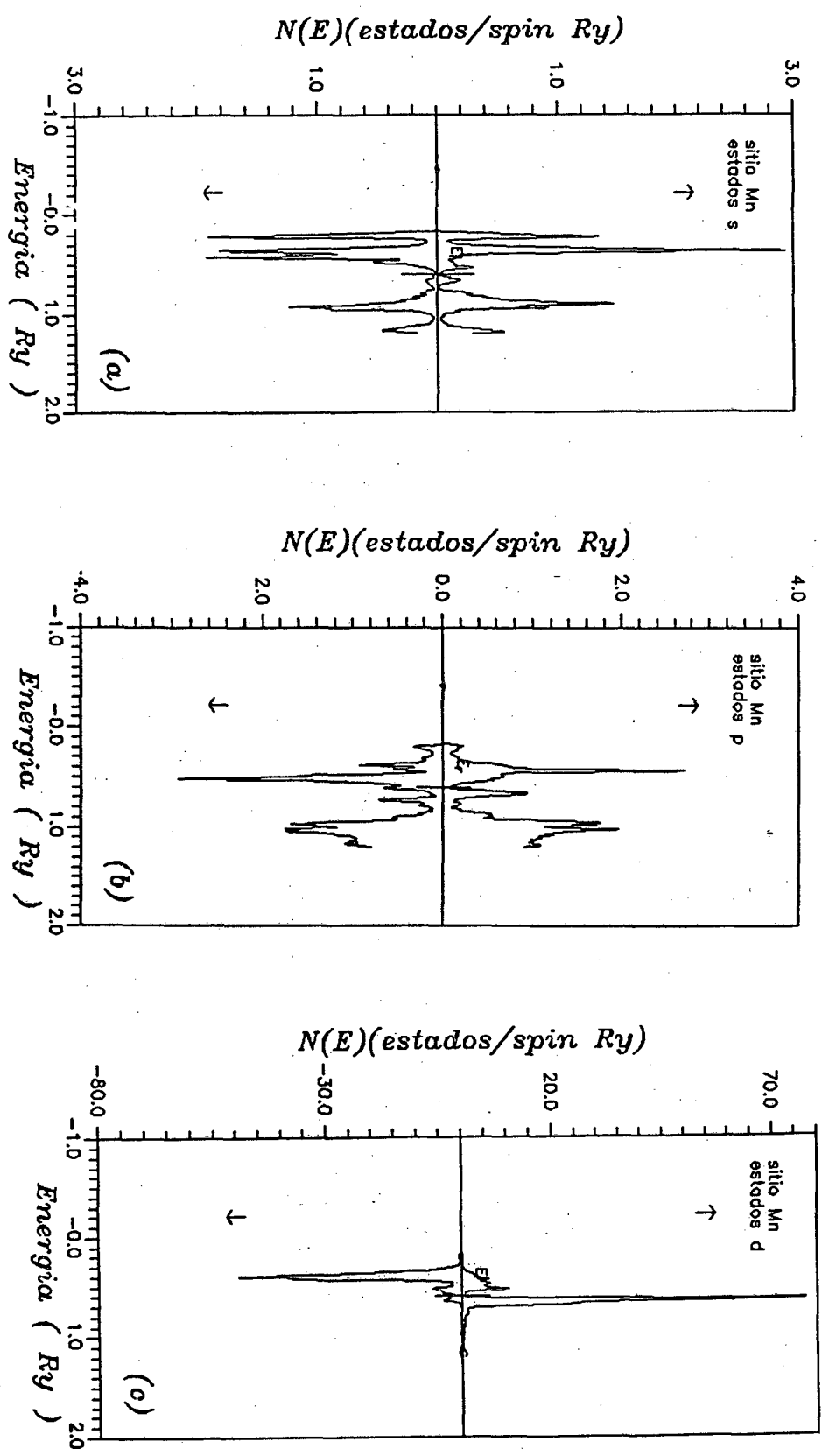


Figura IV.11 Densidade de estados projetada para elétrons com spin up e spin down para os estados s, p e d nos sítios de Mn do composto  $MnFe_3N$ .



### IV.3.3 DENSIDADE DE ESTADO DO $MnFe_3N$ NO COLAPSO

Como no nitreto anteriormente estudado, iremos variar o parâmetro de rede de uma maneira tal que partiremos de um parâmetro de rede no equilíbrio  $a=7,17769u.a.$ , variando sucessivamente de menos 2%. Isto simula uma pressão no material, a qual vai ocasionar uma modificação na estrutura eletrônica e conseqüentemente, na transferência de carga e na magnetização.

A figura IV.12 mostra a magnetização no sítio do Mn e no sítio do FeII para o nitreto  $MnFe_3N$ , onde notamos em primeiro lugar que no sítio do FeII ocorre um colapso no momento magnético. No sítio do Mn constatamos uma magnetização negativa. Este material foge ao comportamento dos demais nitretos apresentando ferrimagnetismo. Na tabela VI.4 estão mostrados os parâmetros para o nitreto  $MnFe_3N$  no colapso magnético ( $a=6,4599u.a.$ ) que ocorre no sítio do FeII. Comparamos estes resultados com os resultados no parâmetro de rede do equilíbrio (tabela IV.3.1). Começamos por analisar a transferência de carga. Notamos que ela aumenta no sítio do ferro mas este aumento é pequeno devido ao fato do manganês doar menos elétrons em altos volumes, ao contrário dos outros nitretos onde o Sn e o Pd doavam mais elétrons em altos volumes. Isto fica bem claro ao analisarmos a figura IV.13, onde estão expostos os gráficos da transferência de carga no sítio do Mn, FeII e N em relação ao parâmetro de rede. Também ocorre uma inversão de elétrons up em elétrons down no sítio do Fe, bem como as cargas transferidas para este sítio populam os estados down, deixando uma magnetização muito pequena neste sítio. Porém no sítio do Mn esta redistribuição não ocorre, onde os elétrons de spins up remanescentes originam uma magnetização de sinal oposto.

Notamos também um aumento considerável na energia de Fermi que passou de  $0,607Ry$  para  $0,936Ry$ . Agora vamos olhar a figura IV.14, a

qual nos apresenta a DOS no sítio do FeII para os estados s,p e d para o colapso (linha tracejada) e para o equilíbrio (linha cheia). Notamos que existe uma transição de uma fase ferrimagnética para uma fase ferromagnética. Para grandes volumes observamos que a magnetização total é quase zero caracterizando um sistema anti-ferromagnético, pois os momentos magnéticos tem spins opostos no sítio do Fe e Mn.

Na figura IV.15 mostramos a densidade de estado no colapso para o sítio do Mn no equilíbrio (tracejado) e no colapso (cheio). Notamos que existe um comportamento contrário ao ocorrido no sítio do Fe, ou seja, existe uma inversão de elétrons de spin down em up. Isto pode ser facilmente observado nesta figura pois a área sob a curva da DOS para os estados de spins up diminuiu em relação ao equilíbrio, mas mesmo assim continua tendo uma magnetização negativa apreciável.

Neste capítulo ficou claro que a substituição de um metal de transição no lugar do FeI altera substancialmente a magnetização do  $Fe_4N$ . No próximo capítulo efetuaremos cálculos da energia total destes compostos onde vamos tirar mais algumas propriedades macroscópicas como o Módulo de Bulk e a pressão crítica.

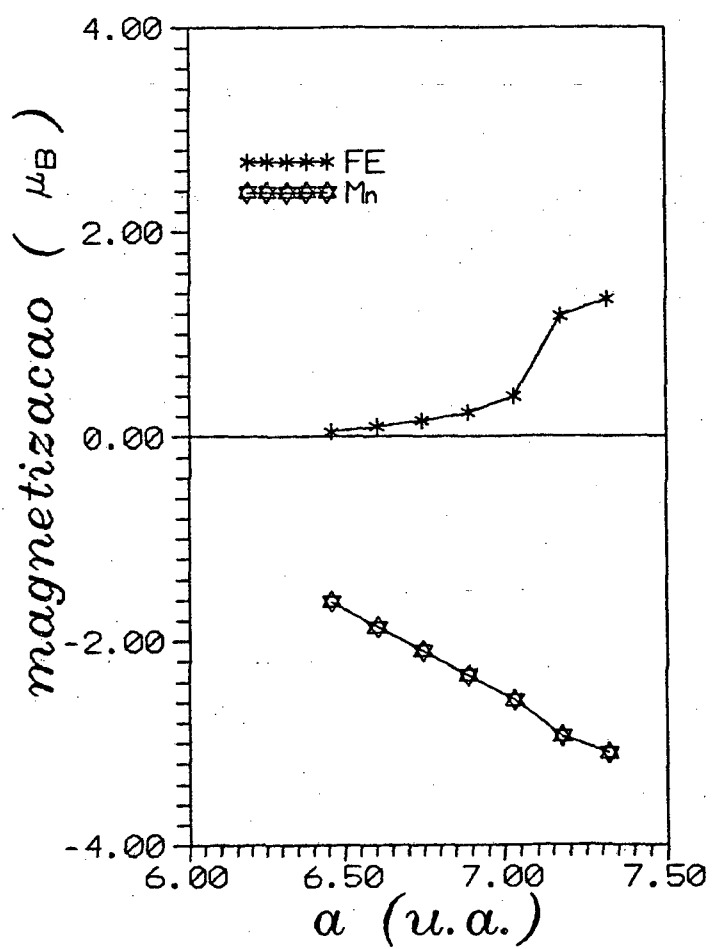


Figura IV.12 Magnetização (magnetons de Bohr) em função do parâmetro de rede para o sítio do FeII e Mn.

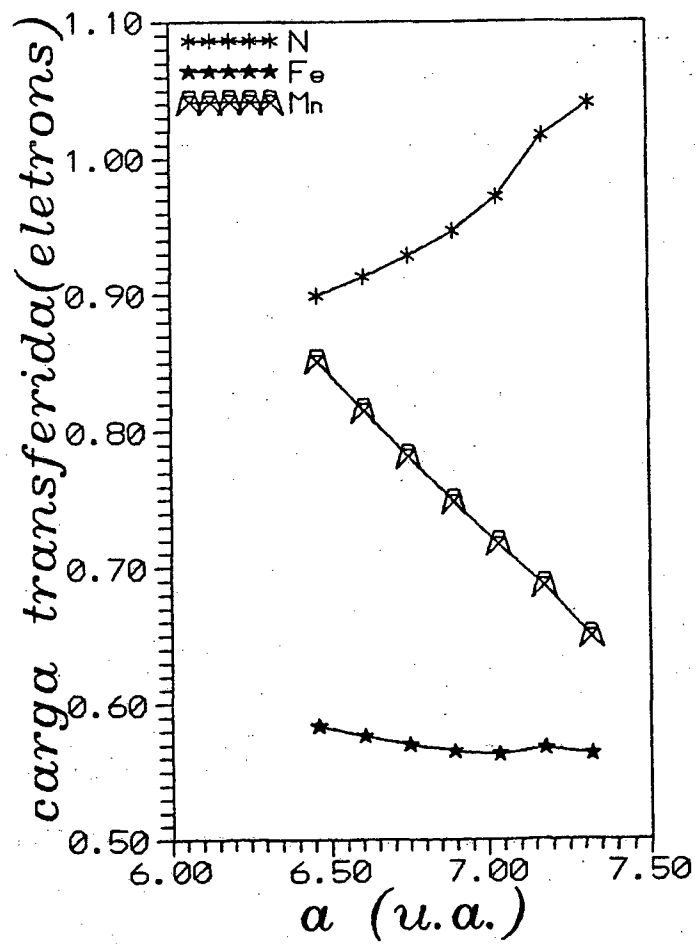


Figura IV.13 Transferência de carga em função do parâmetro de rede para os sítios do N(doador), FeII(receptor) e Mn(doador).

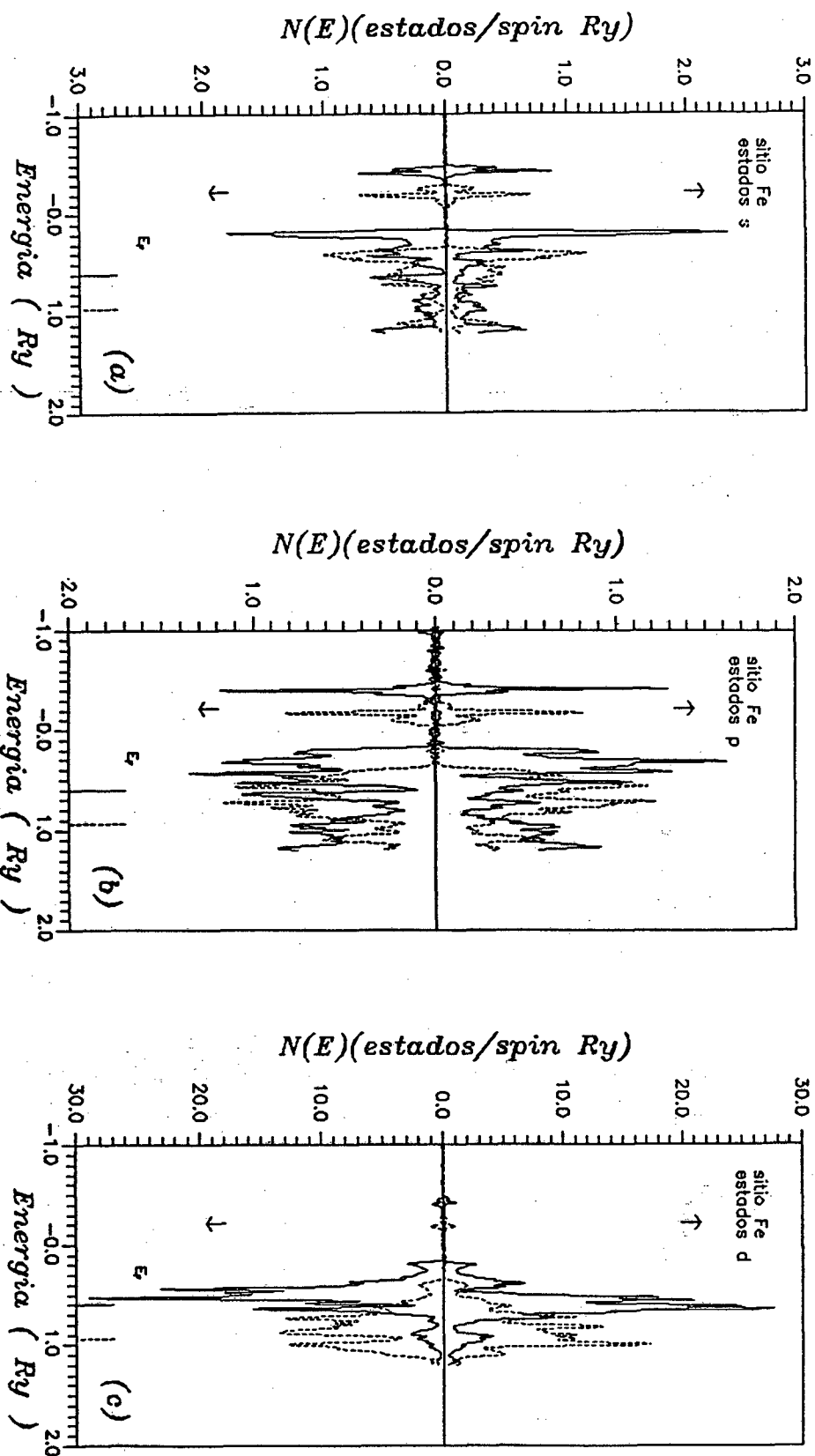


Figura IV.14 Densidade de estados projetada para elétrons com spin up e spin down para os estados s, p e d nos sítios de FeII do composto  $MnFe_3N$ , para o volume de equilíbrio (linha cheia) e para o volume no colapso magnético (linha tracejada).

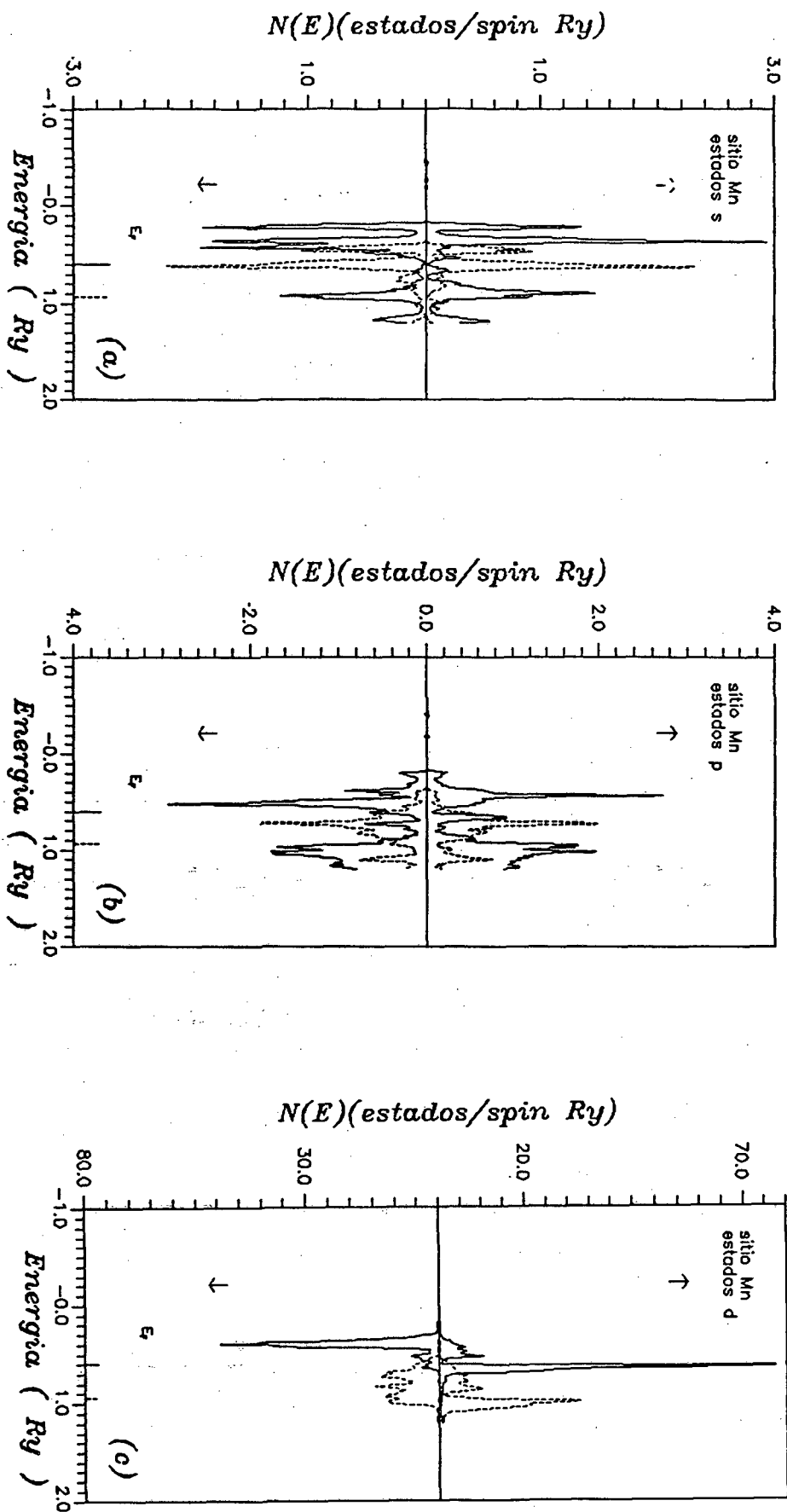


Figura IV.15 Densidade de estados projetada para elétrons com spin up e spin down para os estados s, p e d nos sítios de Mn do composto MnFe<sub>3</sub>N, para o volume de equilíbrio (linha cheia) e para o volume no colapso magnético (linha tracejada).

	Mn			Fe			N		
	↑	↓	↑_↓	↑	↓	↑_↓	↑	↓	↑_↓
n	2,240	3,855	-1,615	4,313	4,266	0,047	2,095	2,052	0,043
n <sub>s</sub>	0,229	0,242	-0,013	0,251	0,248	0,003	0,562	0,557	0,005
n <sub>p</sub>	0,264	0,282	-0,018	0,469	0,474	-0,005	1,374	1,335	0,039
n <sub>d</sub>	1,721	3,306	-1,585	3,238	3,177	0,061	0,159	0,160	-0,010
n <sub>f</sub>	0,026	0,025	0,001	0,355	0,367	-0,012			
N	3,934	11,635		12,849	2,975		1,793	1,576	
NT	15,569			15,864			3,369		
NC				66,410					
c				11,488					
EF				0,936					
D Q	-0,899			0,583			-0,851		

Tabela IV. Parâmetros calculados do  $MnFe_3N$  para o parâmetro de rede  $a=6.721123u.a.$ , que corresponde a uma compressão de 8% do valor de equilíbrio, a notação é a mesma da tabela III

## CAPÍTULO V

## PROPRIEDADES TÉRMICAS

## INTRODUÇÃO

Dedicaremos este capítulo ao estudo das propriedades do estado fundamental dos nitretos de ferro já analisados bem como do coeficiente de expansão térmica. Para o cálculo da estrutura eletrônica usamos o método LMTO de Andersen [01-03] com a aproximação das esferas atômicas (ASA). Este cálculo é realizado com polarização de spin e parametrização de von Barth e Hedin para a energia de correlação e troca para um gás de elétrons. Assim iremos obter a energia total para os seguintes nitretos:  $\text{SnFe}_3\text{N}$ ,  $\text{PdFe}_3\text{N}$  (obtida por C. A. Kuhnen),  $\text{MnFe}_3\text{N}$  e  $\text{Fe}_4\text{N}$ , onde todos possuem estrutura sc com cinco átomos na célula unitária. Desta forma faremos uma análise quantitativa sobre propriedades tipo Invar destes nitretos.



## V.I. Modelo de dois Níveis

Já que o nosso interesse é obter propriedades macroscópicas, começamos por descrever a maneira de como tratamos o problema. Abordaremos o problema usando o modelo de dois níveis. Este tratamento só é possível quando a diferença entre a energia total ferromagnética no volume de equilíbrio e a energia total paramagnética também no volume de equilíbrio, são da mesma ordem de grandeza que a energia de excitação térmica  $K_B T$ .

Tratamos o estado fundamental como sendo o estado ferromagnético e o estado excitado como sendo o paramagnético. Desta forma o fator de ocupação de Boltzmann para ambos os estados é:

$$G_{FM} = \frac{1}{1 + \exp(\Delta E \cdot \beta)} \quad (V.1.1)$$

$$G_{NM} = \frac{\exp(-\Delta E \cdot \beta)}{1 + \exp(-\Delta E \cdot \beta)} \quad (V.1.2)$$

onde  $\Delta E = E_{MIN}^{NM} - E_{MIN}^{FM}$  e  $\beta = (K_B T)^{-1}$

sendo  $E_{MIN}^{NM}$  a energia no equilíbrio da fase não magnética e  $E_{MIN}^{FM}$  a energia no equilíbrio da fase ferromagnética.

No modelo proposto por Moroni e Jarlborg [43] o cálculo é realizado da seguinte forma: calculamos a dependência do volume atômico em relação a temperatura, para os estados paramagnético e ferromagnético usando o modelo de dois níveis. Obtemos as propriedades macroscópicas pelo cálculo da energia livre, onde a energia livre de vibração do sistema é expressa como a soma da energia total no parâmetro de rede do equilíbrio a zero Kelvin ( $E_{el}(r)$ ), mais a energia de vibração da rede ( $E_f(r,T)$ ). Temos então a energia livre como [39]:

$$F(r,T) = E_{el}(r) + E_f(r,T) - TS_f(r,T) - TS_{el}(r) \quad (V.1.3)$$

onde  $S_f$  é a entropia fônica e  $S_{el}$  a entropia eletrônica. Sendo a contribuição de  $S_{el}$  muito pequena em relação a  $S_f$ , desprezamos esta contribuição. Logo, a energia livre torna-se

$$F = E_{el}(r) + E_f(r,T) - TS_f(r,T) \quad (V.1.4)$$

escrevemos  $E_f$  e  $S_f$  na seguinte forma:

$$E_f(r,T) - E_0 = 3K_B T D(\Theta_D / T) \quad (V.1.5)$$

$$S_f(r,T) = 3K_B [4/3 D(\Theta_D / T) - \ln(1 - \exp(-\Theta_D / T))] \quad (V.1.6)$$

onde  $D(\Theta_D / T)$  é a função de Debye tendo o valor 1 para baixas temperaturas e zero para temperaturas infinitas. Nos pontos intermediários faz-se uma interpolação linear para obtenção da função.  $E_0$  é o ponto zero da energia, e segundo a aproximação de Debye pode ser expresso como:

$$E_0 = 9/8 K_B \Theta_D \quad (V.1.7)$$

onde  $\Theta_D$  é a temperatura de Debye

Desta forma podemos expressar a energia livre na seguinte forma:

$$F = E_{el}(r) - K_B T \{ D(\Theta_D / T) - 3 \ln(1 - \exp(-\Theta_D / T)) \} + 9/8 K_B \Theta_D \quad (V.1.8)$$

Portanto, como conhecemos a função  $E_{el}(r)$ , e, lembrando que a pressão é definida como,

$$P = - \frac{dE_{el}(v)}{dv} \quad (V.1.9)$$

e que o módulo de compressibilidade volumétrica é:

$$B = - \frac{d^2 E_e(v)}{dv^2} \quad (V.1.10)$$

usamos a relação obtida por Moruzzi [39] para obter o valor de  $\Theta_D$ :

$$(\Theta_D) = 41,63 \left[ \frac{r_0 B(r_0)}{m} \right]^{1/2} \quad (V.1.11)$$

onde  $m$  é a massa e  $r_0$  é o raio de Wigner-Seitz no equilíbrio.

Com a expressão (V.1.8) para a energia livre podemos obter  $F(r,T)$  para cada temperatura. Ao minimizarmos estas curvas iremos obter  $r$  como função da temperatura, para as fases ferromagnéticas e paramagnéticas. O coeficiente de expansão térmica é dado por:

$$\alpha(T) = (1/3v) \frac{dv}{dT} \quad (V.1.12)$$

$$\alpha(T) = \frac{1}{r} \frac{dr}{dT} \quad (V.1.13)$$

Como consideramos uma mistura de dois estados escrevemos o volume desta mistura como:

$$V(t) = V_{NM}(t) G_{NM}(t) + V_{FM}(t) G_{FM}(t) \quad (V.1.14)$$

Desta maneira podemos utilizar a equação V.13 para obter o coeficiente de expansão térmica. Podemos também calcular o módulo de compressibilidade volumétrica do sistema de dois estados misturados simplesmente por:

$$B(T) = B_{NM}(t) G_{NM}(t) + B_{FM}(t) G_{FM}(t) \quad ( V.1.15 )$$

Agora apresentaremos resultados da aplicação do modelo de dois níveis.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando o método LMTO com a aproximação das esferas atômicas, (ASA) obtemos as curvas de energia total, para os estados paramagnético e ferromagnético. Efetuamos correções, na energia eletrostática da forma  $\Delta E_1 = 2Z/a(\Delta a/a)$  onde  $\Delta a/a$  é 0.16, e do tipo  $\Delta E_2 = N(N^2 + 1)^{1/2} 2Z/a$  onde  $N$  é um inteiro que depende de  $a$ . Estas correções são devidas ao fato de existir um grande overlap entre as esferas do Fe e N, levando a um erro na densidade de carga na região de sobreposição. Levantamos estas curvas para os seguintes nitretos:  $\text{SnFe}_3\text{N}$ ,  $\text{PdFe}_3\text{N}$  [41],  $\text{MnFe}_3\text{N}$  e  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Nas figuras V.1 e V.2, está plotado o ajuste da energia total dos nitretos. A figura V.1b. mostra o ajuste da energia total do  $\text{SnFe}_3\text{N}$ , nota-se que a diferença entre a energia do mínimo ferromagnético e o mínimo paramagnético é  $\Delta E = 7,70\text{mRy}$  por átomo. A figura V.2b mostra o ajuste da energia total do  $\text{MnFe}_3\text{N}$ , esta diferença é  $\Delta E = 4,5\text{mRy}$  por átomo. Já nas figuras V.1a e V.2a onde estão o ajuste da energia total do  $\text{Fe}_4\text{N}$  e  $\text{PdFe}_3\text{N}$  estas diferenças são bem maiores,  $\Delta E = 19\text{mRy}$  e  $\Delta E = 23\text{mRy}$  ambas por átomo respectivamente. Notamos pelas curvas de energia total a pequena diferença entre os volumes de equilíbrio das fases ferro e paramagnética, excessão feita ao  $\text{PdFe}_3\text{N}$ .

Na tabela V.1 estão os resultados do cálculo do parâmetro de rede do equilíbrio, bem como a diferença das energias no equilíbrio entre estados paramagnéticos e ferromagnético. Sabendo os valores experimentais  $a = 7,27221\text{u.a.}$  para o  $\text{PdFe}_3\text{N}$  usamos uma extrapolação dos

valores experimentais para  $x=1$  para o  $\text{SnFe}_3\text{N}$  e verificamos uma razoável concordância entre valores experimentais e teóricos. Aplicamos o modelo de dois níveis somente para o  $\text{MnFe}_3\text{N}$ , visto que  $\Delta E$  é pequeno e comparável com  $\beta$ . No gráfico do coeficiente de expansão térmica, que é mostrado na figura V.3, verificamos que, a medida que a temperatura cresce, também cresce quase que linearmente o coeficiente de expansão térmica, somente havendo uma pequena variação quando a temperatura aproxima-se de 500K. Calculamos o coeficiente de expansão térmica para a temperatura ambiente obtendo o valor igual a  $2,275788 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ . O comportamento tipo Invar é observado quando, próximo a temperatura ambiente, há uma queda no coeficiente de expansão térmica. Já no nosso composto não acontece isto mas o coeficiente de expansão térmica é da mesma ordem de grandeza das ligas que apresentam comportamento Invar.

	$\Delta E$ (mRy)	$a_{\text{NM}}$ (a. u.)	$a_{\text{FM}}$ (a. u.)
$\text{Fe}_4\text{N}$	19,2	6,8993	7,0220
$\text{PdFe}_3\text{N}$	23,6	7,0843	7,2751
$\text{MnFe}_3\text{N}$	4,5	6,8162	6,9055
$\text{SnFe}_3\text{N}$	7,7	7,3944	7,4668

tabela V.I Parâmetros calculados para todos os nitretos,  $\Delta E$  está em mRy e  $a$  em unidades atômicas.

A figura V.4, mostra o gráfico do módulo de compressibilidade volumétrica em função da temperatura, notamos que quando aumenta a temperatura o módulo de compressibilidade volumétrica diminui como esperado. Para os demais nitretos não utilizamos este modelo pois possuem  $\Delta E$  muito grande. Nestes casos utilizamos o gráfico da energia em função do parâmetro de rede para determinar o módulo de

compressibilidade volumétrica e a pressão crítica, que é dada por:

$$P_c = -\frac{\Delta E}{\Delta V} \quad (V.2.1)$$

onde  $\Delta E$  e  $\Delta V$  (diferença entre o volume paramagnético e ferromagnético no equilíbrio) são por átomos.

	$B_{FM}$ (GPa)	$B_{NM}$ (GPa)	PC (Kbar)
$Fe_4N$	560,06	554,85	158,36
$PdFe_3N$	829,55	294,22	588,81
$MnFe_3N$	266,25	490,00	263,00
$SnFe_3N$	335,84	199,17	471,90

Tabela V.2. Parâmetros calculados para todos os nitretos,  $B_{FM}$  (módulo de compressibilidade volumétrica) dado em MBar e pressão crítica em kBar.

Analizando os resultados vemos que a pressão crítica no nitreto  $Fe_4N$ , aumenta quando substituímos um átomo de FeI por um átomo de Sn, Pd, ou Mn. Apesar dos compostos  $MnFe_3N$  e  $SnFe_3N$  terem um  $\Delta E$  menor que o  $Fe_4N$ , este aumento da pressão crítica deve-se ao fato dos volumes de equilíbrio em ambos os estados serem próximos. No caso do  $PdFe_3N$  além de um maior  $\Delta E$ , os volumes de equilíbrio estão mais afastados. Para o  $Fe_4N$  encontramos que a pressão crítica é de 158,17 Kbar, e o valor experimental é 280 Kbar obtido por S. F. Matar e outros[48] através de métodos de magnetostricção volumétrica. Já para o  $PdFe_3N$  foi encontrado 588,81 Kbar, sendo que para este nitreto somente temos o valor teórico de P.Mohn[46] que encontrou 864 Kbar, usando o método de ondas esféricas aumentadas. Para o  $SnFe_3N$  e  $MnFe_3N$ , encontramos respectivamente 471,90 Kbar e 263,00 Kbar para a pressão crítica, não sendo encontrado qualquer resultado na literatura para fins de comparação. Tanto os resultados anteriores como os resultados para o módulo de compressibilidade volumétrica estão na tabela 2. Nesta tabela notamos que a substituição do Fe por Pd aumenta o módulo de compressibilidade volumétrica da fase ferromagnética e

diminui na fase paramagnética. Mas a substituição por Sn ou Mn faz com que o módulo de compressibilidade volumétrica diminua em ambas as fases.

A pressão crítica no nitreto  $\text{PdFe}_3\text{N}$  é alta e o nitreto possui grande estabilidade da fase ferromagnética em relação a fase paramagnética. Já o nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$ , tem uma pressão crítica mais baixa mas possui uma grande estabilidade da fase ferromagnética em relação a paramagnética, isto é devido ao fato da diferença do volumes de equilíbrio ser grande. Já o composto  $\text{MnFe}_3\text{N}$  tem uma pressão crítica razoável, mas possui um  $\Delta E$  muito pequeno o que diminui a estabilidade da fase ferromagnética em relação a paramagnética. Para o nitreto  $\text{SnFe}_3\text{N}$  também temos uma baixa estabilidade da fase ferromagnética em relação a paramagnética, mesmo possuindo uma alta pressão crítica, isto ocorre porque  $\Delta V$  é pequeno.

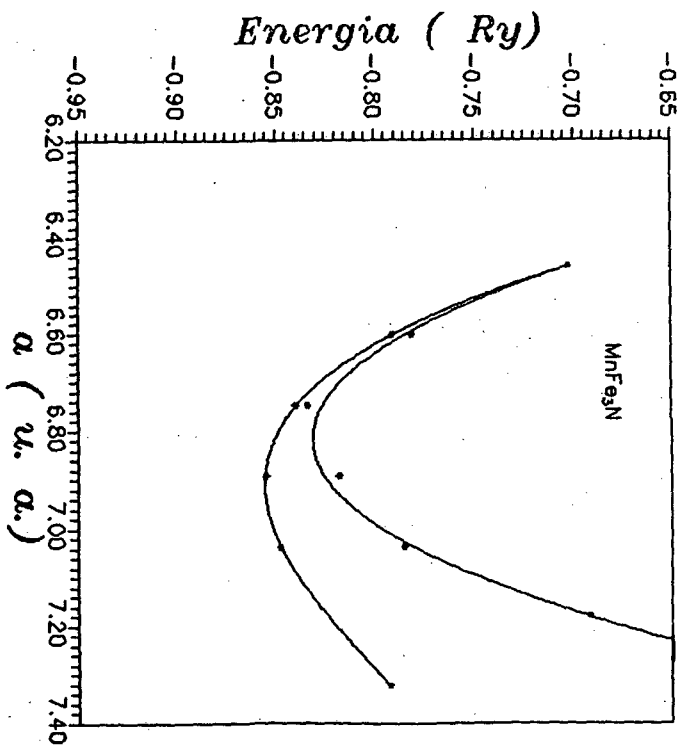
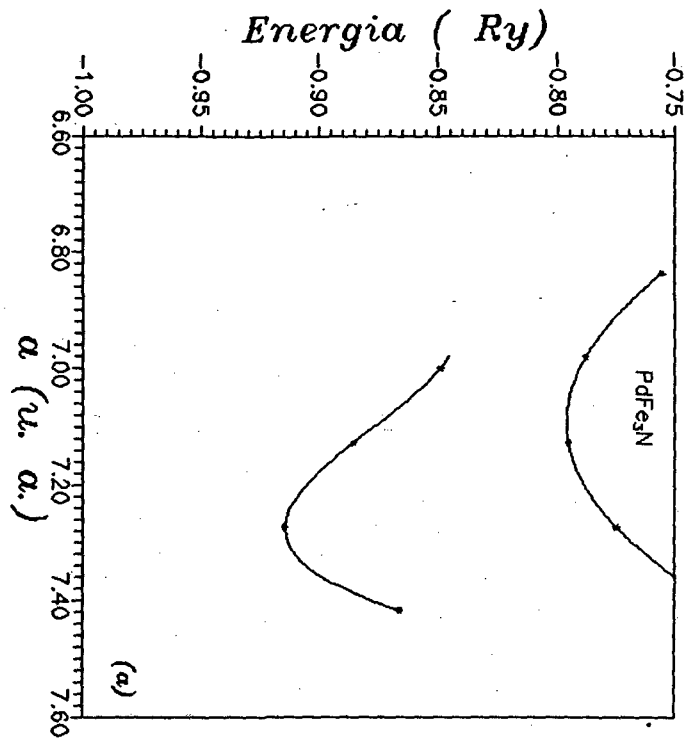


Figura V.2 Energia total como função do parâmetro de rede, para os nitratos  $\text{MnFe}_3\text{N}$  e  $\text{PdFe}_3\text{N}$ .



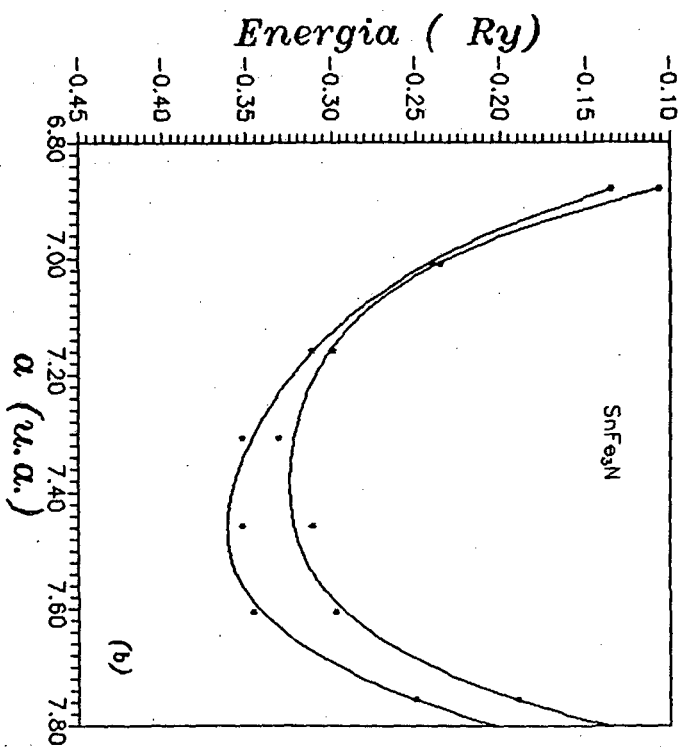
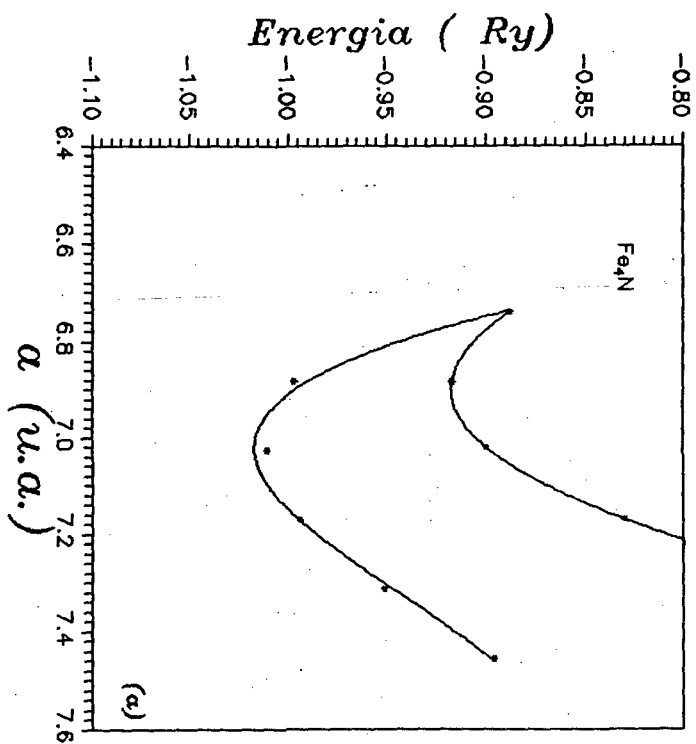


Figura V.1 Energia total como função do parâmetro de rede, para os nitretos  $\text{SnFe}_3\text{N}$  e  $\text{Fe}_4\text{N}$ .

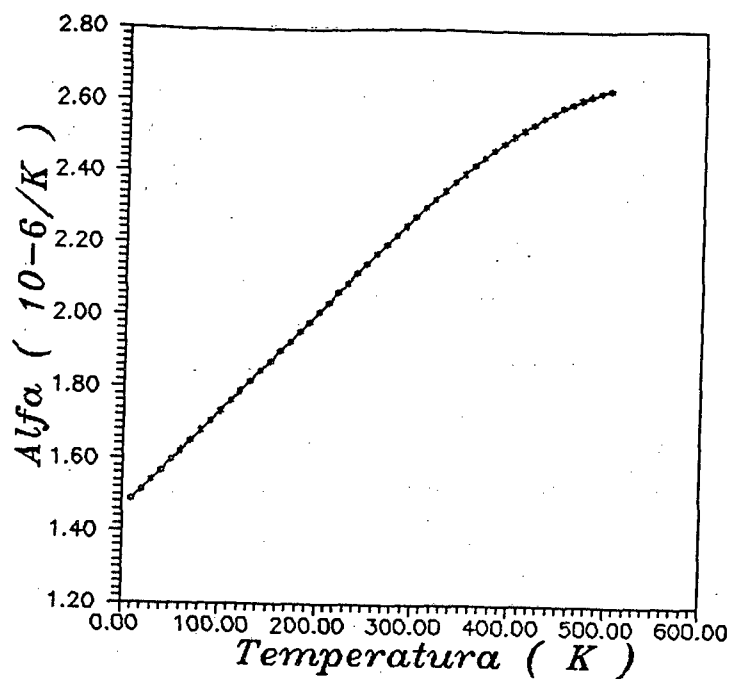


Figura V.3 Coeficiente de expansão térmica do  $MnFe_3N$  em função da temperatura.

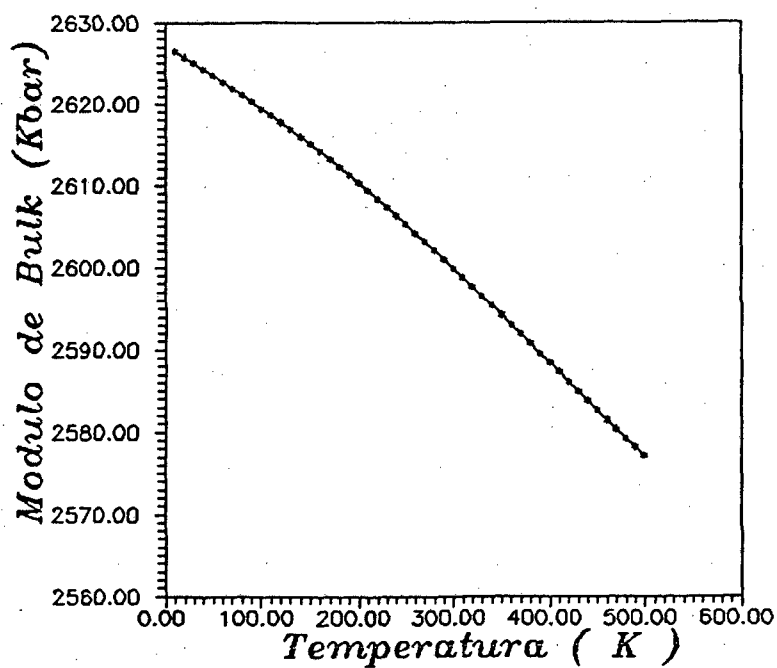


Figura V.4 Módulo da compressibilidade volumétrica do  $MnFe_3N$  em função da temperatura.

## CAPÍTULO VI

## CONCLUSÃO

Os resultados teóricos obtidos usando o método LMTO mostraram com clareza como comporta-se a estrutura eletrônica dos nitretos, que foram estudados no trabalho, usando a variação  $M\text{Fe}_x\text{N}_{4-x}$ , onde M é um metal. O método usado mostrou ser muito eficiente no estudo de nitretos onde houve a substituição de um átomo de FeI do nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$  por um átomo de metal de transição (Pd ou Mn), como também no caso de um semimetal (Sn).

Estes nitretos apresentam propriedades muito interessantes, sendo possível sua utilização para fins tecnológicos como, por exemplo, para materiais de gravação em alta densidade. Em especial, no capítulo III, onde foi estudado o nitreto  $\text{SnFe}_3\text{N}$ , verificamos importantes propriedades quando comparado com o  $\text{Fe}_4\text{N}$ , o que nos leva aos efeitos que esta substituição produz. A magnetização por célula unitária decresce de  $9.00 \mu_B$  para  $6.00 \mu_B$  pela substituição do FeI pelo átomo de Sn. Isto ocorre devido ao fato de que o momento magnético no sítio do Sn é muito pequeno. Existe também um incremento na transferência de carga no sítio do FeII, devido a uma maior transferência de carga do Sn para o sítio do FeII e ocorre uma redução na transferência de carga do N para o Fe. Quanto a pressão, que foi simulada no material pela diminuição de seu parâmetro de rede, trouxe importantes resultados. A magnetização em função do volume, sofre um colapso num certo volume crítico.

Na tentativa de estudar novos materiais realizamos cálculos de estruturas eletrônica de outros materiais no capítulo IV. Mais precisamente, substituímos no nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$  um átomo de FeI por um de Pd. Posteriormente trocamos o átomo de FeI por um de Mn. Estas substituições revelaram importantes mudanças na estrutura eletrônica e nas propriedades macroscópicas do nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$ . A magnetização por

célula no caso do  $\text{PdFe}_3\text{N}$  decresce, de  $9.00 \mu_B$  para  $7.43 \mu_B$ , no caso do  $\text{MnFe}_3\text{N}$ , de  $9.00 \mu_B$  para  $0.66 \mu_B$ , sendo que, para este composto, a magnetização no sítio do Mn é oposta a do sítio do Fe e o sistema exhibe então um pequeno ferrimagnetismo. No nitreto  $\text{MnFe}_3\text{N}$  existe um incremento na transferência de carga para o sítio do FeII e no  $\text{PdFe}_3\text{N}$  ocorre um decréscimo nesta transferência, quando comparados com o nitreto  $\text{Fe}_4\text{N}$ . A magnetização em função do volume para o nitreto  $\text{PdFe}_3\text{N}$  mostra um comportamento semelhante a do  $\text{Fe}_4\text{N}$  com o colapso da magnetização ocorrendo num certo volume crítico. Esta conduta é uma prova que esta liga tem um comportamento de uma liga Invar. Já o nitreto  $\text{MnFe}_3\text{N}$  possui interessantes características magnéticas. Vimos por um lado que para grandes volumes este nitreto é antiferromagnético e que por outro lado existe um certo volume crítico onde ocorre uma transição da fase ferrimagnética para uma fraca ordem ferromagnética, devido ao colapso do momento magnético no sítio do Fe.

Como uma aplicação dos resultados dos capítulos anteriores, o capítulo V foi dedicado ao cálculo das propriedades macroscópicas dos materiais, como a dureza e pressão crítica. Neste capítulo, comparamos os resultados teóricos obtidos com outros resultados teóricos e experimentais e concluímos que existe realmente uma boa concordância.

## REFERÊNCIAS

01. ANDERSEN, O.K. Phys. Rev. B, 12, 3060, 1975.
02. ANDERSEN, O.K., JEPSEN, O. Physica 91, B, 317, 1977.
03. SKRIVER, H.L. The LMTO method: Muffin-Tin orbitals and electronic structure. New York, Springer 1984.
04. FOCK, V. Z. Phys. 61, 126, 1930 ibid. 2, 795, 1930.
05. ANDERSEN, O. K., JEPSEN, O., GLOTZEL, D. In: Canonical description of the Band Structures of Metals. International School of Physics " Enrico Fermi" Varenna, July, 1983
06. MORSE, P. M., FESHBACH, H. Methods of Theoretical Physics. New York, McGraw-Hill, 1953.
07. JACK, H.K. Acta. Crystallog. 5, 404, 1951.
08. NAGAKURA, S. J. Phys. Soc. 25, 488, 1968.
09. FRAZER, C. B. Phys. Rev. 112, 751, 1958.
10. NOZIK, A.J., WOOD Jr., J. C., HAACKE, G. Solid State Commun. 7, 1677, 1969.
11. LO, C. S. V., KRINSHMASWANY, MESSIER, R. RAO, R. P. M. MULAY, L. N. J. Vac. Sci. Technol. 18, 2, 1981.
12. SUZUKI, S., SAKUMOTO, H., MINEGISHI J., OMOTE, V. IEEE Trans. Magn. MAG-17, 3017, 1981.
13. DEMAZEAU, G., ANDRIAMANDROSO, D., POUCHARD, M., TANGUY B. HAGENMULLER, P. C. R. Acad. Sci. 297, 843, 1983.
14. MATAR, S. F., DEMAZEAU G., SIBERCHICOT, B. IEEE Trans. Magn., MAG-26, 60, 1990.
15. ANDRIAMANDROSO, D., FEFILATIEV, L., DEMAZEAU, G., FOURNES L., POUCHARD, M. Mat. Res. Bull. 19, 1187, 1984.
16. DEMAZEAU, G., ANDRIAMANDROSO, D., POUCHARD, M., TANGUY, B.

- HAGENMULLER, P. C.R. Acad. Sci. Ser. II 297, 843, 1955.
17. BILZ, H. Z. Phys. 153, 338, 1958.
  18. ERN, V., SWITENDICK, A. C. Phys. Rev. 137, 1927, 1965.
  19. MATAR, S. F., MOHN, P., DEMAZEAU, G., SIBERCHICOT, B.  
Jr. J. de Phys. 49, 1761, 1988.
  20. KUHNEN, C. A., FIQUEIREDO, R. S., DRAGO V., SILVA, E. Z.  
J. of Magn. and Magnetic. Mat. 111, 95 1992.
  21. Von BARTH B., HEDIN, L. J. Phys. C5, 1629, 1972.
  22. CORDIER-ROBERT, C., FOCT, J. Eur. J. Solid State  
Inorg Chem, 29, 39, 1992.
  23. GOODENOUGH, J. B. Phys. Rev. 120, 67, 1960.
  24. PAULING, L., The nature of chemical bond. Ithaca: Cornell  
Univ., 1940.
  25. RUNDLE, R. E. Acta Crystallog. 1, 180, 1948.
  26. JACK, K. H. Proc. R. Soc. London A, 195, 41, 1948.
  27. ZENER, C. Phys. Rev. 85, 1324, 1952.
  28. KUBLER, J. WILLIAMS A. R., SOMMERS, C.B. Phys.  
Rev. B, 28, 1745 1983.
  29. KUHNEN C. A., DA SILVA, E. Z. Phys. Rev. B, 35, 370, 1987.
  30. KUHNEN C. A., DA SILVA, E. Z. Journal of Mag. and Magnetic  
Mat. 67, 260, 1987.
  31. POULSEN, U. K., KOLLAR J., ANDERSEN, O. K. J. Phys.  
F, 6, L, 241, 1976.
  32. ANDERSEN, O. K., MADSEN, J., POULSEN, U. K., JEPSEN O.,  
KOLLAR, J. Physica B 86-88, 249, 1977.
  33. WILLIAMS, A. R., KUBLER, J. Jr, GELLAT C. D. Phys. Rev. B, 19,  
6094, 1979.
  34. KUBLER, J. Phys. Lett. 81, 1981.
  35. BAGAYOKO, D., CALLAWAY, J. Phys. Rev. B, 28, 5419, 1983.
  36. MADSEN, J., ANDERSEN O. K. In: Becker, J. J. et. al. (Eds.)  
Magnetism and Magnetic Materials-1975. New York:  
American Institute of Physics, 1976. (AIP Conference  
Proceedings, 29) P. 327-328.

37. ROY, D. M., PETTIFOR, D. G. J. Phys. F7, L183 1977.
38. KUHNEN, C. A., DA SILVA, E. Z., Phys. Rev. B 46 8915, 1992.
39. MORUZZI, V. L., JANAK J. F., SCHWARZ, K. Phys. Rev. B, 37, 790 1988
40. MATAR, S. F., DEMAZEOU, G., HAGENMULLER, P., ARMITAGE, J. G. M., RIED, P. C. Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 517, 1989.
41. Cálculos realizados parcialmente por C. A. KUHNEN.
42. CORDIER-ROBERT, C., "Influence des Elements Substitutionnels sur les Distributions d' Interstitiels et la Precipitation de Nitrures dans les Solutions Solides et les Composes du Fer et del' Azote". Lille: Université des Sciences et Techniques de Lille Flandere-Astois, 1989. Thèse.
43. MORONI, E. G., JARLBORG, T. Physica B, 161, 115, 1989.
44. SIBERCHICOT, B., MATAR, S. F. J Magn. Magn. Mater., 101, 419, 1991.
45. KUHNEN C. A., DOS SANTOS, A. V. Solid State Commun. 85, 273, 1993.
46. MOHN, P., SCHWARZ, K., MATAR S. F., DEMAZEAU, G. Phys. Rev. B 45 4000, 1992.
47. SIBERCHICOT, B., Comunicação privada.
48. MATAR, S. F., DEMAZEUAU G., HAGENMULLER, J. G. M. ARMITAGE M., RIEDI P. C. J. Solid State Inorg Chem 26 517, 1989.
49. JUZA, R. In: Emeleus, H. J., Sharpe, A. G. (Eds.) Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. New York: Academic, 1966.