

**RÚBIA ESTER CAETANO ROCHA RODRIGUES**

**ESTUDO *AB INITIO* DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E MAGNÉTICAS DAS  
LIGAS *HALF* – HEUSLER  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Sn, Ge$  E  $Pb$ )**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa – *Campus* Rio Paranaíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Pablo Damasceno Borges

**RIO PARANAÍBA – MINAS GERAIS  
2023**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da  
Universidade Federal de Viçosa - Campus Rio Paranaíba

T

R696e  
2023  
Rodrigues, Rúbia Ester Caetano Rocha, 1996-  
Estudo ab initio de propriedades eletrônicas e magnéticas das  
ligas Half-Heusler Mn<sub>2</sub>Z (Z = Si, Sn, Ge e Pb) / Rúbia Ester Caetano  
Rocha Rodrigues. - Rio Paranaíba, MG, 2023.  
94 f.: il. (algumas color.).

Orientador: Pablo Damasceno Borges.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Química, 2023.

Referências bibliográficas: f.84-94.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvcrp.2023.004>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Ligas de Heusler. 2. DFT. 3. Spintrônica. I. Borges, Pablo  
Damasceno, 1975-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento  
de Química. Mestrado Multicêntrico em Química de Minas Gerais. III.  
Título.

530.12

Bibliotecário(a) responsável: Ana Paula de Souza CRB-6/2922

**RÚBIA ESTER CAETANO ROCHA RODRIGUES**

**ESTUDO *AB INITIO* DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E  
MAGNÉTICAS DAS LIGAS *HALF* – HEUSLER  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Sn, Ge$  E  $Pb$ )**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa – *Campus* Rio Paranaíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 22 de junho de 2023.

Assentimento:



Documento assinado digitalmente  
RUBIA ESTER CAETANO ROCHA RODRIGUE  
Data: 25/07/2023 14:12:01-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Rúbia Ester Caetano Rocha Rodrigues  
Autora



Documento assinado digitalmente  
PABLO DAMASCENO BORGES  
Data: 26/07/2023 09:43:35-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Pablo Damasceno Borges  
Orientador

*À Rúbia de 15 anos que sonhava em ser cientista  
e à minha família humana e felina.*

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe Núbia pelo suporte, amor e encorajamento dedicado em todo meu trajeto até aqui.

Ao meu companheiro Gabriel, pela colaboração e presença durante todo o desenvolvimento desse trabalho.

À toda minha família materna, avós, tios e primos, por todo o amor, apoio e carinho.

Ao prof. Dr. Pablo, pela orientação, ensinamentos e pronto auxílio fornecido durante todo o processo de pesquisa e escrita.

Ao grupo de pesquisa, em especial ao Nathan, pelo companheirismo e auxílio durante as disciplinas cursadas e pronta disponibilidade durante a pesquisa.

A todos meus amigos, em especial à Milena, Maria, Kamila e Hugo, pela compreensão das ausências, suporte e principalmente, pelas risadas relaxantes nos momentos de extremo cansaço mental.

Aos meus filhos felinos, que marcam meus cadernos com suas patinhas felpudas e cheias de amor na intenção de estarem sempre presentes e fornecendo suporte.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Mestrado Multicêntrico em Química de Minas Gerais, pela oportunidade de realizar a pós-graduação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 88887.640998/2021-000.

*“O desejo profundo da humanidade pelo conhecimento  
é justificativa suficiente para nossa busca contínua.”*

**-Stephen Hawking**

## RESUMO

RODRIGUES, R. E. C. R., M.Sc., Universidade Federal de Viçosa - *Campus* Rio Paranaíba, junho de 2023. **Estudos *ab initio* de propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas das ligas *half* – Heusler  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Sn, Ge$  e  $Pb$ ).** Orientador: Pablo Damasceno Borges.

Este trabalho apresenta os resultados teóricos das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de ligas *half*-Heusler  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ) cúbicas  $C_{1b}$  ( $\bar{F}4m$ ), para aplicação em dispositivos *spintrônicos*. Baseado na Teoria do Funcional da Densidade nas aproximações GGA-PBE e HSE06 para o termo de troca e correlação, quatro tipos diferentes de estruturas foram estudadas, considerando trocas de sítio entre os átomos constituintes de cada composto. Verificou-se que a estrutura mais estável está em acordo com as regras de Slater-Pauling (rSP) e Kübler (rK), onde o momento magnético total de cada célula cristalina é zero e os átomos de manganês apresentam configuração de alto spin ( $\sim 4 \mu_B$ ) e estado de oxidação  $Mn^{4+}$ . Além disso, todos as ligas na estrutura mais estável mostraram natureza *Half-metallic fully compensated ferrimagnet* (HF-FCF). Por outro lado, observou-se uma importante correlação entre a natureza magnética e o comportamento eletrônico dessas ligas, ou seja, quando nas configurações ferromagnética (FM), antiferromagnética (AFM) ou diamagnética (DM), todos os compostos apresentaram comportamento condutor. Ademais, confirmou-se que o funcional HSE06 é mais preciso na descrição dos níveis p e d dos átomos constituintes das ligas, quando comparado com o cálculo GGA-PBE padrão. Por fim, esse trabalho mostrou que os compostos estudados mostraram ser promissores para aplicação em dispositivos *spintrônicos* e sugere a realização de estudos experimentais a fim de confirmar as previsões teóricas apresentadas.

Descritores: Ligas de Heusler. HM-FCF. Spintrônica. Regra de Slater–Pauling. Regra de Kübler. *ab initio*. DFT.

## ABSTRACT

RODRIGUES, R. E. C. R., M.Sc, Universidade Federal de Viçosa – *Campus* Rio Paranaíba, June, 2023. ***Ab initio* studies of the structural, electronic and magnetic properties of half-Heusler alloys Mn<sub>2</sub>Z (Z = Si, Sn, Ge e Pb).** Adviser: Pablo Damasceno Borges.

This work presents the theoretical results of the structural, electronic and magnetic properties of cubic C<sub>1b</sub> ( $\bar{F}4m$ ) half-Heusler alloys Mn<sub>2</sub>Z (Z = Si, Ge, Sn and Pb), for application in spintronic devices. Based on the Density Functional Theory in the GGA-PBE and HSE06 approximations for the exchange term and independently, four different types of structures were studied, considering the switch of sites between the constituent atoms of each compound. It was found that the most stable structure is in accordance with the Slater-Pauling (rSP) and Kübler (rK) rules, where the total magnetic moment of each crystalline cell is zero and the manganese atoms present a high spin configuration ( $\sim 4 \mu\text{B}$ ) and oxidation state Mn<sup>4+</sup>. Furthermore, all alloys in the most stable structure presented the Half-metallic fully compensated ferrimagnet (HF-FCF) nature. On the other hand, an important correlation was observed between the magnetic nature and the electronic behavior of these alloys, that is, when in ferromagnetic (FM), antiferromagnetic (AFM) or diamagnetic (DM) configurations, all compounds presented a conductor characteristic. Additionally, it was confirmed that the HSE06 functional is more accurate in describing the p and d levels of the constituent atoms of the alloys, when compared with the standard GGA-PBE calculation. Finally, this work showed that the studied compounds are promising for application in spintronic devices and suggests that experimental studies should be performed in order to confirm the theoretical predictions presented.

Keywords: Heusler Alloys. HM-FCF (Half-metallic fully compensated ferrimagnet). Spintronics. Slater–Pauling rule. Kübler rule. *ab initio*. DFT (Density Functional Theory).

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estruturas cristalinas de ligas Heusler do tipo (a) FH, (b) HH, (c) IH, (d) QH e (e) BH.....	25
Figura 2 - PDOS da liga <i>full</i> -Heusler NiMnSb [63]. A liga é caracterizada como um material meio metálico ( <i>half-metal</i> ).....	26
Figura 3. Representação esquemática da densidade de estados (DOS) apresentando meia metalicidade. As setas representam os diferentes canais de <i>spins</i> .....	29
Figura 4. Representação esquemática da densidade de estados (DOS) apresentando comportamento de HM-FCF. $N \uparrow = N \downarrow$ são o número de elétrons ocupando os dois canais de <i>spins</i> , com magnetização líquida igual a zero.....	30
Figura 5. Representação esquemática da DOS para os materiais SGS ( $N \uparrow \neq N \downarrow$ ).....	31
Figura 6. Representação esquemática da DOS de materiais da classe FCF-SGS ( $N \uparrow = N \downarrow$ ), que possuem magnetização líquida zero. ....	32
Figura 7. Processo cíclico autoconsistente realizado durante o cálculo VASP.....	37
Figura 8. Energia total <i>versus</i> Conjunto de pontos K's.....	39
Figura 9. Energia Total <i>versus</i> Energia de Corte.....	39
Figura 10. Células primitivas das estruturas cristalinas cúbicas (F43m) $Mn_2Z$ , nas configurações estruturais: (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4.....	40
Figura 11. Energia total <i>versus</i> parâmetro de rede para as ligas: (a) $Mn_2Si$ , (b) $Mn_2Ge$ , (c) $Mn_2Sn$ e (d) $Mn_2Pb$ , nas estruturas 1, 2, 3 e 4. ....	43
Figura 12. Mínimo valor para a energia total em função das diferentes estruturas propostas. Onde: T1 = Estrutura 1; T2 = Estrutura 2; T3 = Estrutura 3 e T4 = Estrutura 4. ....	44
Figura 13. Crescimento do parâmetro de rede de acordo com o aumento do raio atômico do átomo Z do $Mn_2Z$ (Z = Si, Ge, Sn e Pb) para as estruturas 1, 2, 3 e 4.....	45
Figura 14. Representação esquemática da célula unitária convencional $C_{1b}$ (F43m) para $Mn_2Z$ (Z = Si, Ge, Sn e Pb).....	46
Figura 15. Configuração dos momentos magnéticos por átomo de Mn nas configurações magnéticas (a) FCF, (b) AFM e (c) FM em suas respectivas posições de Wyckoff: 4a (0, 0, 0) (Si - cinza), 4b (1/2, 1/2, 1/2) (Mn - laranja) e 4c (1/4, 1/4, 1/4) (Mn - roxo). As setas representam <i>spin up</i> e <i>spin down</i> .....	47
Figura 16. Energia total em função do parâmetro de rede dos compostos (a) $Mn_2Si$ , (b) $Mn_2Ge$ , (c) $Mn_2Sn$ e (d) $Mn_2Pb$ em diferentes configurações magnéticas. O zero de energia foi ajustado na configuração mais estável, isto é, de menor energia de cada sistema. Cálculos realizados a partir do funcional GGA-PBE. ....	49

Figura 17. TDOS do $Mn_2Si$ nas configurações magnéticas: (a) FCF-SGS e (b) DM com comportamento condutor. Cálculos realizados a partir do funcional GGA-PBE. ....	59
Figura 18. PDOS do $Mn_2Si$ , indicando a contribuição individual de cada átomo na configuração FCF-SGS. Resultados obtidos a partir de cálculo GGA-PBE. ....	60
Figura 19. pDOS da liga $Mn_2Si$ na configuração FCF-SGS para os átomos: (a) Mn (4b); (b) Mn (4c); (c) Si. Resultados obtidos a partir de cálculo GGA-PBE. ....	61
Figura 20. TDOS para a liga $Mn_2Si$ na configuração HM-FCF, onde o momento magnético total do sistema é igual a zero. Resultados obtidos a partir do funcional híbrido HSE06. ....	62
Figura 21. PDOS com a contribuição individual de cada átomo presente na liga $Mn_2Si$ . Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional híbrido HSE06. ....	63
Figura 22. pDOS da liga $Mn_2Si$ com configuração magnética HM-FCF para os átomos: (a) Mn (4b); (b) Mn (4c); (c) Si. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional híbrido HSE06. ....	64
Figura 23. TDOS da liga $Mn_2Ge$ nas configurações magnéticas: (a) HM-FCF, (b) AFM e (c) DM. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional GGA-PBE. ....	65
Figura 24. PDOS para $Mn_2Ge$ com a contribuição individual de cada átomo na configuração HM-FCF. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional GGA-PBE. ....	66
Figura 25. pDOS mostrando a contribuição de cada orbital atômico da liga $Mn_2Ge$ na configuração HM-FCF: (a) Mn (4b); (b) Mn (4c); (c) Ge. Resultados obtidos a partir de cálculo autoconsciente GGA – PBE. ....	67
Figura 26. TDOS do $Mn_2Ge$ na configuração HM-FCF, onde o momento magnético total do sistema é igual a zero. Resultados obtidos a partir do funcional híbrido HSE06. ....	67
Figura 27. PDOS para $Mn_2Ge$ com a contribuição individual de cada átomo na configuração HM-FCF. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional híbrido HSE06. ....	68
Figura 28. pDOS da liga $Mn_2Ge$ na configuração FCF-SGS para os átomos: (a) Mn (4b); (b) Mn (4c); (c) Si. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional híbrido HSE06	69
Figura 29. TDOS do $Mn_2Sn$ nas configurações magnéticas: (a) FCF-SGS e (b) AFM (c) DM. Feito através de cálculo autoconsistente GGA – PBE. ....	71
Figura 30. PDOS do $Mn_2Sn$ com a contribuição individual de cada átomo na configuração FCF – SGS. Resultados obtidos a partir de cálculo com o funcional GGA-PBE. ....	72
Figura 31. pDOS da liga $Mn_2Sn$ na configuração FCF-SGS para os átomos: (a) Mn (4b); (b) Mn (4c); (c) Sn. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional GGA-PBE. ....	72
Figura 32. TDOS da liga $Mn_2Sn$ na configuração HM-FCF, onde o momento magnético total do sistema é igual a zero. Resultados obtidos a partir do funcional híbrido HSE06. ....	73
Figura 33. PDOS para o $Mn_2Sn$ com a contribuição individual de cada átomo presente na liga. Resultados obtidos a partir do funcional híbrido HSE06. ....	73
Figura 34. pDOS da liga $Mn_2Sn$ na configuração FCF-SGS para os átomos: (a) Mn (4b); (b) Mn (4c); (c) Si. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional híbrido HSE06.	74

Figura 35. TDOS da liga $Mn_2Pb$ nas configurações magnéticas: (a) HM-FCF e (b) AFM (c) FM. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional GGA-PBE. ....	76
Figura 36. PDOS da liga $Mn_2Pb$ na configuração HF-FCF. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional GGA-PBE.....	77
Figura 37. pDOS da liga $Mn_2Pb$ na configuração HM-FCF para os átomos: (a) Mn (4b); (b) Mn (4c); (c) Si. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional GGA-PBE.....	77
Figura 38. TDOS da liga $Mn_2Pb$ onde o momento magnético total do sistema é igual a zero. Resultados obtidos a partir do funcional híbrido HSE06. ....	79
Figura 39. PDOS da liga $Mn_2Pb$ para os átomos Mn (4b), Mn (4c) e Pb. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional híbrido HSE06. ....	79
Figura 40. pDOS da liga $Mn_2Pb$ para os átomos: (a) Mn (4b); (b) Mn (4c); (c) Pb. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional híbrido HSE06.....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Posições de Wyckoff na célula primitiva $F43m$ para as ligas <i>half</i> -Heusler $Mn_2Z$ ( $Z = Si, Ge, Sn$ e $Pb$ ).....	41
Tabela 2. Parâmetros de rede otimizados em angstroms ( $\text{\AA}$ ) para cada estrutura das ligas $Mn_2Z$ ( $Z = Si, Ge, Sn$ and $Pb$ ).....	42
Tabela 3. Configurações magnéticas e o momento magnético ( $m$ ) por átomo na estrutura cúbica das ligas $Mn_2Z$ .....	47
Tabela 4. Comprimento de ligação entre os átomos presente em diferentes sítios para as ligas $Mn_2Z$ ( $Z = Si, Ge, Sn$ e $Pb$ ) em diferentes configurações magnéticas.....	50
Tabela 5. Estado de oxidação $Mn^{3+}$ ( $3d^4$ ) e suas possíveis distribuições de <i>spins</i> e os momentos magnéticos totais.....	51
Tabela 6. Estado de oxidação $Mn^{2+}$ ( $3d^5$ ) e suas possíveis distribuições de <i>spins</i> e os momentos magnéticos totais.....	51
Tabela 7. Parâmetro de rede, magnetização por átomo de $Mn(4c)$ e $Mn(4b)$ , magnetização total da célula convencional, configurações de <i>spins</i> e estados de oxidação (EO) do átomo de $Mn$ para a liga $Mn_2Si$ em diferentes configurações magnéticas.....	52
Tabela 8. Parâmetro de rede, magnetização por átomo de $Mn(4c)$ e $Mn(4b)$ , magnetização total da célula convencional, configurações de <i>spins</i> e estados de oxidação (EO) do átomo de $Mn$ para a liga $Mn_2Ge$ em diferentes configurações magnéticas. ....	53
Tabela 9. Parâmetro de rede, magnetização por átomo de $Mn(4c)$ e $Mn(4b)$ , magnetização total da célula convencional, configurações de <i>spins</i> e estados de oxidação (EO) do átomo de $Mn$ para a liga $Mn_2Sn$ em diferentes configurações magnéticas.....	55
Tabela 10. Parâmetro de rede, magnetização por átomo de $Mn(4c)$ e $Mn(4b)$ , magnetização total da célula convencional, configurações de <i>spins</i> e estados de oxidação (EO) do átomo de $Mn$ para a liga $Mn_2Pb$ em diferentes configurações magnéticas.....	56
Tabela 11. Parâmetro de rede, momento magnético por átomo $Mn(4c)$ e $Mn(4b)$ , momento magnético total da célula convencional, configuração de <i>spin</i> e estado de oxidação (EO) do átomo $Mn$ para as ligas $Mn_2Z$ ( $Z = Si, Ge, Sn$ e $Pb$ ) na configuração magnética FCF utilizando funcional híbrido HSE06. ....	58
Tabela 12. Resumo dos resultados das propriedades eletrônicas e magnéticas obtidos para as ligas $Mn_2Z$ ( $Z = Si, Sn, Ge$ e $Pb$ ), utilizando dois diferentes funcionais de troca e correlação. ....	81

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM	Antiferrimagnético
BC	Banda de condução
BH	<i>Binary Heusler alloys</i>
BV	Bandas de valência
BZ	Zona de Brillouin
CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package (Pacote de simulações computacionais)
CMOS	<i>Complementary metal oxide semiconductor</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i> ou Teoria do Funcional da Densidade
DM	Diamagnética
DMS	<i>Diluted magnetic semiconductors</i>
DOS	Densidade de estados totais
$E[n(r)]$	Funcional universal de energia em termos da densidade eletrônica
Ecut	Energia de corte
$E_F$	Nível de Fermi
EO	Estados de oxidação
eV	Elétrons-volt
$E_H[n(r)]$	Energia elétron-elétron (energia de Hartree)
$E_{ne}[n(r)]$	Energia íon-elétron
$E_{xc}[n(r)]$	Termo de troca-correlação
$f_{kn}$	Conjunto correspondente de números ocupacionais
FBC	Fundo da banda de condução
FCC	Cúbico de face centrada

FCF	<i>Fully completely ferrimagnet</i>
FCF-SGS	<i>Half-metallic fully compensated-ferrimagnets spin gapless semiconductor</i>
FH	<i>Full Heusler Alloys</i>
FLAPW	Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (método de cálculo <i>ab initio</i> )
FM	Ferromagnético
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
GMR	<i>Giant magnetoresistance</i>
$\hat{H}_{\mathbf{k}s}$	Hamiltoniana efetiva
HF	Termo de troca de Hartree-Fock
HH	<i>Half-Heusler alloys</i>
HMF	<i>Half-metallic ferromagnets</i>
HM-FCF	<i>Half-metallic fully completely ferrimagnet</i>
HSE	Heyd, Scuseria e Ernzerhof
HSE06	Heyd, Scuseria e Ernzerhof versão 06
IA	Inteligência Artificial
IH	<i>Inverse Heusler Alloys</i>
Interm.	Intermediário
IoT	<i>Internet of Things</i> (Internet das coisas)
KS	Níveis de Kohn-Sham
LDA	<i>Local density approximation</i>
LSDA	<i>Local spin density approximation</i>
MAE	<i>Magnetocrystalline anisotropy energy</i>

Mn(4b)	Átomo de Mn localizado no sítio 4c da célula unitária corresponde à posição 4b(0,5 0,5 0,5) de Wyckoff
Mn(4c)	Átomo de Mn localizado no sítio 4c da célula unitária corresponde à posição 4c(0,25 0,25 0,25) de Wyckoff
MRAMs	<i>Scalable nonvolatile magnetic random-access memories</i>
MTJs	<i>Magnetic tunnel junctions</i>
$n_{in}$	Densidade de carga teste
$n(r)$	Densidade eletrônica
PAW	Método <i>projector-augmented-wave</i>
PAW	Projector Augmented Wave
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PDOS	Densidade de estados parcial
PDOS	Densidade parcial de estados por átomo
pDOS	Densidade projetada
QH	<i>Quaternary Heusler Alloys</i>
rK	Regra de Kübler
rSP	Regra de Slater-Pauling
SC	Semicondutores
SGS	<i>Spin gapless semiconductor</i>
SOT	<i>Spin-orbit torque</i>
SRAM	<i>Static random-access memory</i>
STT	<i>Spin-transfer torque</i>
T1	Estrutura 1 = Z 4a(0,00 0,00 0,00) Mn 4b(0,5 0,5 0,5) Mn 4c(0,25 0,25 0,25)
T2	Estrutura 2 = Mn 4a(0,00 0,00 0,00) Mn 4b(0,5 0,5 0,5) Z 4c(0,25 0,25 0,25)

T3	Estrutura 3 = Mn 4a(0,00 0,00 0,00) Mn 4b(0,5 0,5 0,5) Z 4c(0,25 0,25 0,25)
T4	Estrutura 4 = Mn 4a(0,00 0,00 0,00) Z 4b(0,5 0,5 0,5) Mn 4c(0,25 0,25 0,25)
TA	Temperatura ambiente
TBV	Topo da banda de valência
T <sub>c</sub>	Temperatura de Curie
TMR	<i>Giant tunneling magnetoresistance</i>
T <sub>s</sub> [ $n(r)$ ]	Energia cinética do sistema de elétrons não interagentes
VASP	<i>Vienna ab-initio simulation package</i>
V <sub>H</sub>	Potencial de interação elétron-elétron ou potencial de Hartree
V <sub>ks</sub>	Potencial de Kohn-Sham
V <sub>ne</sub>	Potencial de interação íon-elétron
V <sub>xc</sub>	Potencial de troca-correlação
Z <sub>t</sub>	Número de elétrons de valência

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\phi_{kn}(r)$	Conjunto de estados de Bloch de um elétron
$\varphi_i$	Função de onda da $i$ -ésima partícula
$\mu_B$	Magnetão de Bohr
$\Delta_{HM}$	<i>Bandgap</i> meio metálico
$\text{Å}$	Angstrom
$a$	Parâmetro de rede

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	18
2.1. <i>Spintrônica</i> .....	20
2.2. Materiais ferromagnéticos meio-metálicos ( <i>Half-metallic ferromagnet - HMF</i> ).....	22
2.3. Ligas de Heusler .....	23
2.4. Regra de Slater – Pauling (rSP).....	27
2.5. Regra de Kübler (rK).....	28
2.6. Magnetismo e estrutura eletrônica.....	29
2.8. Teoria do Funcional da Densidade (DFT) .....	32
2.9. Funcionais híbridos.....	34
2.10. Pacote computacional VASP .....	36
3. METODOLOGIA COMPUTACIONAL .....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
4.1. Estudo de convergência e otimização das estruturas cristalinas.....	38
4.1.1. Otimização da malha de pontos K's .....	38
4.1.2. Otimização da energia de corte.....	39
4.1.3. Otimização da célula primitiva e do parâmetro de rede.....	40
4.2. Estudo de estabilidade das estruturas magnéticas .....	45
4.2.1. Configurações magnéticas FCF, AFM, FM E DM.....	46
4.3. Estudo das propriedades eletrônicas das estruturas magnéticas .....	58
4.3.1. Mn <sub>2</sub> Si .....	58
4.3.2. Mn <sub>2</sub> Ge.....	64
4.3.3. Mn <sub>2</sub> Sn .....	70
4.3.4. Mn <sub>2</sub> Pb .....	75
4. CONCLUSÃO .....	82
REFERÊNCIAS.....	84

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, foram realizados grandes avanços tecnológicos em dispositivos para armazenamento e processamento de dados. Mesmo assim, a demanda por esses recursos continuam a crescer exponencialmente [1]. E, embora as tecnologias de processadores e memórias tenham evoluído significativamente, existem limites físicos para a miniaturização dos componentes. Sendo assim, é crescente a busca por novos materiais para a construção de dispositivos e componentes mais velozes, robustos e capazes de atender às necessidades de processamento, armazenamento e transmissão de dados e informação [2].

Neste sentido, a *spintrônica* [3–5] surge como uma tecnologia promissora na descoberta de materiais para a construção de dispositivos de alto desempenho. Diferentemente da eletrônica convencional, que utiliza da carga do elétron para a fabricação de dispositivos eletrônicos, os dispositivos *spintrônicos* levam em conta o *spin* do elétron. Desta maneira, a geração de corrente efetiva, o controle e a manipulação do *spin* eletrônico estão entre seus principais desafios [1,6].

Para a geração de uma corrente de *spins* efetiva é necessário que os elétrons do material estejam spin-polizados [7]. Para tal, o desenvolvimento de materiais com propriedades magnéticas capazes de adquirir polarização de *spin* torna-se necessário. Nesse sentido, grande esforço de pesquisa vem sendo realizado para além do estudo dos materiais ferromagnéticos convencionais. Destacam-se entre os novos tipos de materiais com potencial utilização em *spintrônica*<sup>1</sup>: semicondutores magnéticos diluídos (*diluted magnetic semiconductors - DMS*)[8]; meio-metais ferromagnéticos (*half-metallic ferromagnets - HMF*) [9]; *fully-compensated ferrimagnetic spin-gapless semiconductor* (FCF-SGS)[10] e *half-metallic fully compensated-ferrimagnets* (HM-FCF)[11].

Os materiais HM-FCF, têm recebido especial atenção por possuírem características interessantes, que vão além do comportamento meio-metálico. Entre suas principais vantagens, destacam-se: (1) geração de corrente de *spins* totalmente polarizados (100% de polarização de *spins*); (2) são pouco afetados por campos magnéticos externos; (3) alta temperatura de transição magnética e (4) facilidade no processo de injeção de *spins*, devido à baixa anisotropia magnética; (5) exibem momento magnético total igual a zero[12]. Nesta contexto, as ligas *half-*

---

<sup>1</sup>A fim de não incorrer no erro de tradução e descontextualização de termos científicos, os autores ao longo deste trabalho optaram por não realizar a tradução para a língua portuguesa de alguns termos comumente apresentados na literatura em língua inglesa.

Heusler (HH), de fórmula XYZ, estão entre os materiais que podem exibir tais configurações magnéticas HM-FCF[9,13,14]. E apesar de serem conhecidas desde 1903, a pesquisa das propriedades físico-químicas desses materiais para aplicação em spintrônica é recente.

O estudo de ligas HH que possuem na sua composição o manganês, tais como,  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ), pode ser realizado com o auxílio de duas regras importantes: i) a regra de Slater–Pauling (rSP), onde o momento magnético total de um composto depende do número de elétrons de valência por átomo[15] e ii) a regra de Kübler (rK), que prevê um momento magnético máximo (alto *spin*) para o átomo de manganês presente no sítio Y do composto[9,11,12,16–21]. Por outro lado, é possível encontrar na literatura especializada, trabalhos anteriores [22-31], que discutem as propriedades dessas ligas, a partir de cálculos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [32,33], utilizando diversas aproximações para o termo de troca e correlação. Apesar disso, é possível notar variações e contradições nas previsões do comportamento magnético dessas ligas, a depender do método utilizado.

Este trabalho apresenta os resultados da investigação teórica acerca das propriedades eletrônicas e magnéticas das ligas *half*-Heusler  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ), visando aplicação em *spintrônica*. Por meio de simulações computacionais, utilizando de métodos de primeiros princípios, baseado na teoria DFT, foi possível verificar que os sistemas estudados obedecem às regras rSP e rK, além de apresentarem comportamento HM-FCF, mostrando assim características favoráveis à aplicação em dispositivos *spintrônicos*. Além disso, este estudo apresenta a análise comparativa dos resultados obtidos a partir de dois tipos de funcionais para o termo de energia de troca e correlação: GGA-PBE (*generalized gradient approximation*)[34] e funcional híbrido HSE06[35]. Com base nos dados encontrados, mostra-se que a descrição mais adequada para esses sistemas foi obtida a partir dos cálculos utilizando o funcional híbrido HSE06.

A apresentação deste trabalho foi dividida em 5 capítulos, onde no capítulo 1. *Introdução*, é apresentada uma introdução geral sobre o assunto e o cenário atual dos conceitos discutidos no trabalho; os fundamentos teóricos são apresentados no capítulo 2. *Fundamentos Teóricos e Computacionais*; a metodologia de estudo no capítulo 3. *Metodologia Computacional*; os resultados no capítulo 4. *Resultados e Discussão*, as conclusões no capítulo 5. *Conclusão*, além das referências bibliográficas.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E COMPUTACIONAIS

### 2.1. *Spintrônica*

A tecnologia da informação e o seu desenvolvimento são um dos principais desafios científicos do século XXI. Atualmente, com o surgimento da inteligência artificial (IA), a Internet das Coisas (IoT) e outras tecnologias orientadas para a aplicações em *big data*, a transmissão e o processamento altamente eficientes de dados massivos, exigem a construção de dispositivos eletrônicos de alto desempenho. Esta realidade gera grandes desafios para a ciência de materiais, que tem como foco o desenvolvimento de dispositivos convencionais baseados na carga eletrônica [36,37].

A Lei de Moore [38] foi um importante combustível que estimulou a indústria eletrônica de semicondutores (SC) a reduzir o tamanho físico dos componentes eletrônicos. Por outro lado, a contínua diminuição no tamanho concomitante ao aumento na densidade de transistores nos circuitos eletrônicos, trouxe outros desafios, como o aumento da temperatura de operação. Este aumento da temperatura, por exemplo, traz sérias consequências para a confiabilidade e controlabilidade dos transistores [2].

Desta forma, o desenvolvimento de tecnologias alternativas, que consigam conciliar alta velocidade de processamento, aliadas ao baixo consumo de energia se tornou necessária. Sendo assim, projetar novos tipos de dispositivos e circuitos eletrônicos que possam romper tais limitações é um grande desafio para indústria contemporânea. Neste sentido, novas tecnologias, metodologias e *designs* têm sido propostos, tais como: a eletrônica molecular, a nanoeletrônica, e a *spintrônica*. Dentre elas, a *spintrônica* é uma das mais promissoras, principalmente por ser compatível com a eletrônica convencional. Assim, diversas técnicas de estudo e construção aplicadas à eletrônica convencional podem ser estendidas à essa nova tecnologia[37].

Como exemplo, vale citar a incorporação de dispositivos *spintrônicos* à dispositivos baseados em silício. O objetivo é aprimorar sua performance por meio da junção das propriedades semicondutoras e magnéticas. Estudos teóricos e experimentais, demonstram aumento da velocidade de transmissão e a melhora das propriedades de armazenamento de dados. Entretanto, estudos adicionais são necessários no sentido de melhorar o controle da corrente de *spins* nesses dispositivos [39,40].

A *spintrônica* é entendida como uma nova tecnologia, cujo tema central é a manipulação ativa dos grau de liberdade de *spin* em sistemas de estado sólido [41]. Diferente da eletrônica

convencional, onde os dispositivos são baseados em semicondutores não-magnéticos que usam o controle do fluxo de cargas elétricas para obter o processamento de informações e comunicação, os dispositivos *spintrônicos*, exploram o *spin* dos elétrons para gerar e controlar as correntes de carga, para converter sinais elétricos e magnéticos[42]. Em uma situação ideal, espera-se uma corrente puramente de *spin* e nenhuma corrente de carga no circuito *spintrônico*, portanto, nenhum calor seria gerado e desperdiçado (efeito Joule). Ademais, uma lógica binária baseada no estado de *spin* do elétron pode ser criada. Por exemplo, o estado *spin up* representaria a lógica 1 enquanto que o estado *spin down* a lógica zero e vice-versa [43,44].

Algumas vantagens de sistema *spintrônicos* seriam: a não volatilidade, ou seja, a capacidade de armazenar dados permanentemente, mesmo quando a energia do sistema é cortada; maior velocidade de processamento de dados, devido ao efeito de coerência de *spin*; diminuição do consumo de energia elétrica e maior capacidade de colocar um grande número de componentes, tais como transistores, memórias e sensores em um único chip ou dispositivo[5,37].

O primeiro exemplo prático de dispositivo *spintrônico* lançado no mercado são as válvulas de *spins*, utilizadas em unidades de disco rígido magnéticos, permitindo o aumento da densidade de armazenamento em 100% e redução significativa de seu tamanho físico [45–47]. O princípio de funcionamento de tais válvulas é baseado no efeito denominado magnetorresistência gigante (*Giant magnetoresistance* - GMR), descoberto por Albert Fert e Peter Grünberg no final da década de 1980. Tamanho foi o impacto da descoberta, que em 2007 os autores foram laureados com o Prêmio Nobel de Física [47].

Desde então, uma série de fenômenos têm sido estudados, levando ao desenvolvimento de outras aplicações comerciais em larga escala, como: válvulas de *spin* baseadas em GMR e junções de túnel magnético (*magnetic tunnel junctions* - MTJs), os quais têm sido usadas como sensores de campo magnético em cabeças de leitura de fitas magnéticas e discos rígidos; sensores de posição ou proximidade em carros; na automação industrial e em dispositivos biomédicos [48].

Além disso, a descoberta dos efeitos *Spin-transfer torque* (STT), *Spin-orbit torque* (SOT) e *Giant tunneling magnetoresistance* (TMR) em MTJs baseadas em MgO, apresentando grande anisotropia magnética interfacial nas interfaces metal/óxido, levou ao desenvolvimento de memórias do tipo *Scalable nonvolatile magnetic random-access memories* (MRAMs), disponíveis no mercado desde o final dos anos 90, e que vêm sendo amplamente utilizadas e melhoradas ao longo dos anos[48]. Já em um estágio de maior desenvolvimento, em 2019, surgiram as memórias comerciais STT-MRAMs, usadas como substitutas das memórias *eFlash*

ou das *static random access memory* (SRAM). Essas apresentam vantagens, tais como: fácil integração com tecnologia de semicondutor de óxido metálico (*complementary metal oxide semiconductor* - CMOS), alta densidade de armazenamento e alta velocidade de gravação. Atualmente esta tecnologia é utilizada por grandes marcas, tais como, Intel, Samsung e Global Foundries [42].

Apesar de ser uma área de pesquisa promissora, a *spintrônica* enfrenta uma série de desafios, tais como: a geração de portadores totalmente *spin* polarizados (*spins* puros) e a injeção de *spin* em dispositivos, além do transporte de *spin* de longa distância e manipulação e detecção da orientação de *spin* dos portadores. A geração e a injeção de *spin* puro depende principalmente do grau de polarização nos materiais usados. Embora muitos esforços tenham sido feitos até momento, obter portadores com 100% de polarização de *spin* à temperatura ambiente continua sendo um tema desafiador [37]. Para que os dispositivos *spintrônicos* atendam às atuais demandas, é necessário maior inovação no *design* de materiais, processos de fabricação e montagem de circuitos integrados de *spin*, da leitura e gravação, do processamento de sinal e da comunicação e controle [42].

Assim, o desenvolvimento no campo da *spintrônica* continua fortemente dependente da exploração e descoberta de novos materiais [49]. Alguns materiais têm sido amplamente estudados em busca das características ideais para a aplicação em dispositivos *spintrônicos* materiais, : (1) metais ferromagnéticos; (2) isolantes topológicos orgânicos, inorgânicos e cristalinos; (3) semicondutores magnéticos diluídos (*diluted magnetic semiconductors* - DMS)[8]; (4) meio-metais ferromagnéticos; (5) *fully-compensated ferrimagnetic spin-gapless semiconducting*; (6) *half-metallic fully compensated-ferrimagnets*[9,14] e (7) moléculas orgânicas semicondutoras [37,50].

## 2.2. Materiais ferromagnéticos meio-metálicos (*Half-metallic ferromagnet* - HMF)

Para serem aplicáveis em *spintrônica*, os materiais devem apresentar ordem magnética robusta à temperatura ambiente. Isto é, sua temperatura de ordenação magnética deve ser notavelmente superior à temperatura ambiente e, além disso, possuir grande polarização de *spin* em torno do nível de energia de Fermi (EF)[37].

Dentre os materiais *spintrônicos* promissores, destacam-se os materiais do tipo ferromagnéticos meio metálicos. Estes sistemas apresentam 100% de polarização de *spin* no nível de Fermi, ou seja, possuem comportamento condutor em um canal de *spin*, enquanto que para o outro canal de *spin* apresentam comportamento semicondutor ou isolante[9,51]. A fim

de desenvolver dispositivos *spintrônicos* de alto desempenho, três critérios são altamente necessário para um HMF: (1) alta temperatura de Curie ( $T_c$ ) para aplicações em temperatura ambiente (TA); (2) amplo *bandgap* meio metálico ( $\Delta_{HM}$ ) para garantir de forma eficiente as transições *spin-flip* de portadores, em caso de excitação térmica e (3) grande energia de anisotropia magnetocristalina (*magnetocrystalline anisotropy energy* - MAE) para superar possíveis flutuações térmicas aleatórias, que podem levar a despolarização das correntes de *spins*. Embora alguns materiais HMFs tenham sido estudados teórico e experimentalmente, a maioria deles não cumprem todos os critérios citados[52]. Portanto, é necessário o desenvolvimento de novas pesquisas no sentido de tentar descobrir novos materiais que cumpram todos os requisitos mencionados acima. Discussão mais detalhada a respeito das propriedades dos materiais HMFs pode ser encontrada na sessão 2.6.

### 2.3. Ligas de Heusler

As ligas de Heusler estão entre os materiais promissores para o desenvolvimento de dispositivos *spintrônicos*. Estes materiais despertam grande interesse de pesquisa por apresentarem características importantes, tais como: (1) são semicondutores de estruturas cristalina, onde tal característica facilita a construção de heteroestruturas e superredes, arranjos necessários para a fabricação de dispositivos *spintrônicos*; (2) possuem grandes momentos magnéticos, que podem ser ajustados por meio do processo de dopagem; (3) apresentam alta temperatura de Curie, ou seja, mantêm suas propriedades magnéticas até altas temperaturas; (4) mostram grande estabilidade térmica e química e (5) podem apresentar características meio metálicas [53,54]. Dentre algumas ligas Heusler já estudadas, pode-se citar NiMnSb[55],  $\text{Co}_2\text{MnX}$  ( $X = \text{Si, Ge, Sn}$ )[56],  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ [57],  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ [58],  $\text{Co}_2[\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x]\text{Al}$ [56],  $\text{Co}_2\text{Mn}[\text{Al}_{1-x}\text{Sn}_x]$ [56],  $[\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x]_2\text{MnAl}$ [56].

As ligas de Heusler são compostos originalmente descobertos por Heusler em 1903 [59]. Vale citar como exemplo, as ligas compostas por Cu-Mn-Sn, que receberam o nome comercial de “Manganin”. Estudos mostraram que apesar do Manganin não conter elementos ferromagnéticos (Fe, Co, Ni ou Gd), esta liga apresenta comportamento ferromagnético. A partir de então, variações do Manganin foram estudadas mediante a substituição do átomo de Sn na estrutura Cu-Mn-Z ( $Z = \text{Sn, Al, As, W, Sb, B}$ ), levando em conta a variação das proporções entre os átomos. Nesses experimentos, os maiores valores de magnetização foram obtidos para as ligas de  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  e  $\text{Cu}_6\text{Mn}_3\text{Sn}$  [60].

Atualmente as ligas de Heusler são classificadas a partir de suas estruturas cristalinas, conforme apresentadas nas Figuras 1, em: (a) *Full Heusler Alloys*, (b) *Half Heusler Alloys*, (c) *inverse Heusler Alloys*, (d) *Quaternary Heusler Alloys* e (e) *Binary Heusler Alloys*. Abaixo são apresentadas as características principais desses sistemas.

- (i) *Full Heusler Alloys* (FH) possuem forma  $X_2YZ$  e estequiometria 2:1:1[61]. Os átomos X e Y são metais de transição ou lantanídeos e o átomo Z pertence ao grupo dos elementos representativos da tabela periódica (III ou IV)[60]. Sua estrutura cristalina  $L_{21}$ , consiste em quatro sub-redes cúbicas de face centrada (FCC) e pertence ao grupo espacial  $Fm\bar{3}n$  (#225). As posições correspondentes de Wyckoff são  $8c(1/4, 1/4, 1/4)$ ,  $4b(1/2, 1/2, 1/2)$  e  $4a(0,0,0)$ , respectivamente para os elementos X, Y e Z[9].
- (ii) *Half Heusler Alloys* (HH) possuem forma XYZ e estequiometria 1:1:1. O átomo X, é o elemento mais eletropositivo, podendo ser um metal, um elemento representativo ou um lantanídeo. O elemento do sítio Y também pode ser um metal[62]. Já o elemento mais eletronegativo deve ocupar o sítio Z, podendo ser um elemento do grupo dos elementos representativos, desde que esteja entre os dispostos ao lado direito da tabela periódica. Além disso, as ligas HH possuem características iônicas, onde os elementos X e Y, apresentam caráter catiônico e o elemento Z, apresenta caráter aniônico. Possuem estrutura cristalina  $C_{1b}$  e grupo espacial  $F\bar{4}3m$  (#216). Sua estrutura é formada pela junção de estruturas *zinc-blend* e *rock-salt*. As posições correspondentes de Wyckoff são  $4a(0, 0,0)$ ,  $4b(1/2, 1/2, 1/2)$  e  $4c(1/4, 1/4, 1/4)$ , respectivamente, para os elementos X, Y e Z. Em comparação a estrutura  $L_{21}$  das ligas FH, a estrutura  $C_{1b}$  é formada pela remoção de um dos sítios X[13,60,61].
- (iii) *Inverse Heusler Alloys* (IH) possuem forma  $X_2YZ$ , são derivadas das ligas FH, mas se cristalizam na estrutura  $C_{1b}$  com grupo espacial  $F\bar{4}3m$  (#216). Apresentam quatro sub-redes FCC interpenetradas, onde os átomos X ocupam as posições de Wyckoff  $4a(0,0,0)$  e  $4c(1/4, 1/4, 1/4)$  e, Y e Z ocupam, respectivamente,  $4b(1/2, 1/2, 1/2)$  e  $4d(3/4, 3/4, 3/4)$ [60].
- (iv) *Binary Heusler alloys* (BH) exibem fórmula química  $X_3Z$ , com estequiometria (3:1), onde X é um metal de transição e Z um elemento representativo. Possuem estrutura cúbica de face centrada do tipo  $D0_3$ , com grupo espacial  $Fm\bar{3}n$  (#225). Seus átomos ocupam as seguintes coordenadas de Wyckoff na célula unitária:

(1/4, 1/4, 1/4) para X(A), (3/4, 3/4, 3/4) para X(C), (1/2, 1/2, 1/2) para X(B), e (0,0,0) for Z[60].

- (v) *Quaternary Heusler Alloys* (QH) apresentam fórmula química  $XX'YZ$ , onde os átomos X e X' diferem entre si e são elementos do grupo dos metais de transição. Além disso, o elemento que ocupa o sítio X deve possuir valência maior que o elemento que ocupa o sítio X'. O elemento no sítio Y, deve possuir valência menor que ambos. Cristalizam-se na estrutura  $C_{1b}$  com grupo espacial  $F\bar{4}m$  (#216). Os átomos X e X' estão localizados nas posições Wyckoff 4a (0,0,0) e 4b (1/2, 1/2, 1/2), enquanto que os átomos Y e Z ocupam as posições 4c (1/4, 1/4, 1/4) e 4d (3/4, 3/4, 3/4), respectivamente[60].

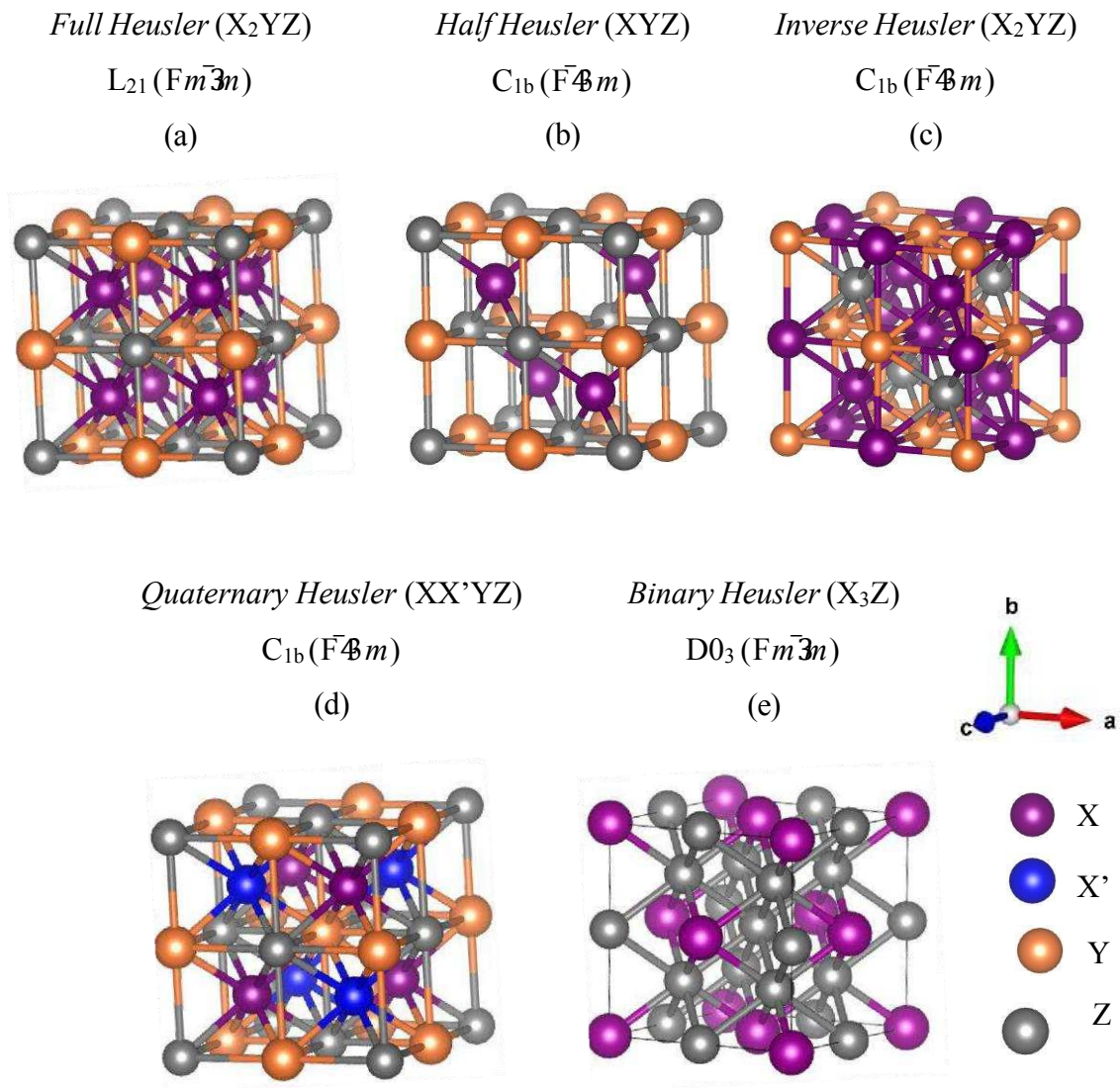


Figura 1 - Estruturas cristalinas de ligas Heusler do tipo (a) FH, (b) HH, (c) IH, (d) QH e (e) BH.

É importante destacar que as ligas de Heusler possuem propriedades eletrônicas e magnéticas excepcionalmente intrigantes. A fim de ilustrar este fato, a Figura 2 mostra a densidade de estados parcial (PDOS) por espécie para a liga NiMnSb[63] na estrutura cristalina FH. Como pode ser verificado, este composto apresenta característica *half-metal* (HM), isto é, comportamento condutor para o canal de *spin* majoritário (*up*) e semicondutor para canal de *spin* minoritário (*down*), indicando a presença de *bandgap* na região no nível de Fermi.

Por fim, os esforços científicos atuais se concentram na busca de ligas de Heusler que possuem característica *half-metal* à temperatura ambiente, assim como na produção de filmes finos que mantenham a meia metalicidade do composto e na construção de heteroestruturas compostas de ligas de Heusler com propriedades meio metálicas e semicondutores, a fim de ser utilizados como injetores de *spin* em dispositivos *spintrônicos* e termoelétricos [3,60,64].

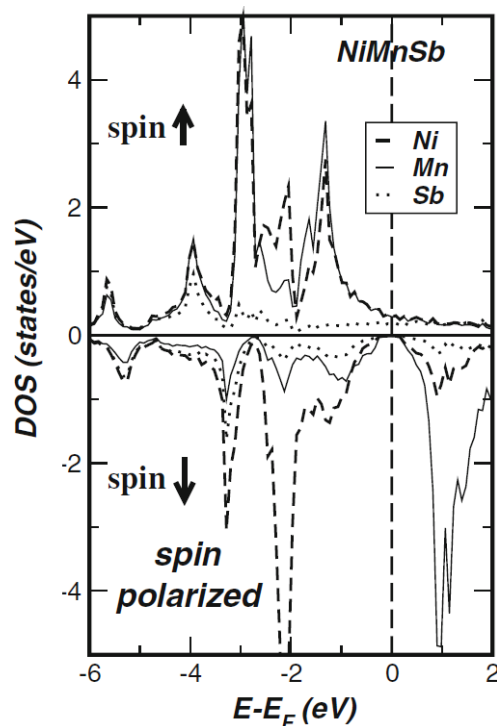


Figura 2 - PDOS da liga *full*-Heusler NiMnSb [63]. A liga é caracterizada como um material meio metálico (*half-metal*).

A seguir são apresentadas a Regra de Slater – Pauling e a Regra de Kübler, que contribuem para a determinação teórica das propriedades magnéticas das ligas de Heulser, por meio do número de elétrons de valência dos átomos que compõe esses compostos.

#### 2.4. Regra de Slater – Pauling (rSP)

A regra de Slater - Pauling (rSP), foi desenvolvida na década de 1930 por John C. Slater e Linus Pauling [65,66]. Ela prevê, de forma aproximada, as propriedades magnéticas de diversos metais de transição, sendo uma importante ferramenta no estudo dessas propriedades em ciências dos materiais. De acordo com a rSP, a adição à uma liga metálica de um elemento, que possui camada de valência  $d$  completamente preenchida, leva a redução do momento magnético do sistema em quantidade proporcional ao número de elétrons de valência da camada  $d$  do elemento adicionado. Já elementos com camada  $d$  parcialmente preenchidas, aumentarão o momento magnético em uma quantidade proporcional ao respectivo número de elétrons ausentes à camada [67,68].

Mais especificamente, de acordo com rSP o momento magnético total ( $M$ ) das ligas de Heusler, dependem do número de elétrons de valência ( $Z_t$ ) da camada  $d$  dos elementos que compõem a célula unitária. O momento magnético total, por célula unitária, para os compostos HH, é descrito por:

$$M = Z_t - 18 \quad (1)$$

Já o momento magnético total das ligas FH e ligas Quaternárias de Heusler [64], é descrito por:

$$M = Z_t - 24 \quad (2)$$

Para as ligas IH, a equação que descreve o momento magnético varia conforme sua composição química. Por exemplo, Skaftouros *et.al* [69] estudaram as ligas IH, com fórmula química  $X_2YZ$ , onde  $X = \text{Sc, Ti, V, Cr ou Mn}$ ;  $Z = \text{Al, Si ou As}$  e  $Y = \text{variando do Ti ao Zn}$ ; e observaram que quando  $X$  era ocupado por Cr ou Mn, o  $M$  segue a fórmula:

$$M = Z_t - 24 \quad (3)$$

Por outro lado, se  $X = \text{Sc ou Ti}$ , o  $M$ , então a fórmula é:

$$M = Z_t - 18 \quad (4)$$

Além disso, quando  $X = \text{Cr ou Mn}$  e  $Y = \text{Cu ou Zn}$ ,  $M$  tem-se:

$$M = Zt - 28 \quad (5)$$

O mesmo comportamento é observado nas ligas binárias de Heusler. Dada a estrutura  $X_3Z$ , a equação que descreve o momento magnético é dependente do átomo  $Z$ . O estudo de Song[70] em ligas  $ZCl_3$  ( $Z = Li, Na, K, Rb$ ) concluiu que quando  $Z = Li$  ou  $Na$ , a equação que descreve o  $M$  é:

$$M = 24 - Zt \quad (6)$$

Enquanto que, quando  $Z = K$  ou  $Rb$ , a equação que descreve o  $M$  é:

$$M = 30 - Zt \quad (7)$$

Portanto, por meio da regra rSP, é possível prever o valor de  $M$  dos compostos a partir da análise de suas características eletrônicas e com base nos elementos que os constituem[71]. É importante ressaltar que esta regra prevê o valor do momento magnético total, porém não prevê a meia-metalicidade do material[9,15]; isto é, um momento magnético total igual a zero fornece uma indicação do ordenamento antiparalelo dos *spins*, porém, não assegura o comportamento meio metálico do composto.

## 2.5. Regra de Kübler (rK)

Na década de 1983, J. Kübler investigou uma extensa quantidade de ligas FH. Por intermédio de cálculos de primeiros princípios[72], percebeu-se que quando a liga possuía átomos de manganês (Mn) no sítio octaédrico (sítio Y da fórmula  $X_2YZ$ ), este tende a ter momento magnético grande e localizado (alto *spin*) [73]. Para as ligas HH ( $XYZ$ ), o momento magnético do Mn seria aproximadamente  $4 \mu_B$ , com estado de oxidação  $Mn^{3+}$  e  $d^4$  como configuração eletrônica[9,74]. Comportamento similar também foi observado para uma diversas ligas IH ( $X_2YZ$ ) com Mn no sítio Y. Utilizando cálculos de primeiros princípios, a magnetização local dos átomos de Mn foi investigada obtendo-se valores de aproximadamente  $3 \mu_B$  [75]. O mesmo também ocorre nas ligas binárias de Heusler ( $X_3Z$ ), quando presente no sítio Y, o Mn apresenta magnetização de aproximadamente  $3 \mu_B$ [9]. Já para as QH ( $XX'YZ$ ), foi observado momento magnético localizado no sítio Y, porém com valor em módulo um pouco menor quando comparado com os demais[9]. Os estudos mostram que o Mn, quando presente no sítio octaédrico nas ligas de Heusler, tende a ter momento magnético grande e localizado.

A importância da regra de Kübler para investigação de meia metalicidade nas ligas de Heusler é decorrente de: quando há um momento magnético grande e localizado no sítio

octaédrico os átomos presentes nos demais sítios da liga tendem a compensar o momento magnético do Mn, levando assim, a formação de ligas ferrimagnéticas com momento magnético completamente compensado, ou seja, com magnetização resultante total igual a zero. De forma pioneira, Groot[14] observou para o sistema CrMnSb, magnetização líquida igual a zero com 100% de polarização de *spin*. Através da combinação das regras de Slater-Pauling e Kübler, Wurmehl S. [9], discute o comportamento ferrimagnético meio-metálico completamente compensados (*half metallic fully compensated-ferrimagnet* – HM-FCF) nas ligas de Heusler, que possuem o átomo de Mn na posição 4b.

## 2.6. Magnetismo e estrutura eletrônica

Como mencionado anteriormente, os materiais *half-metal*, possuem uma propriedade excepcional: possuem comportamento condutor em um canal de *spin* e semicondutor ou isolante no outro canal de *spin*. Desta maneira, possuem 100% de polarização de *spins* na região do nível de Fermi (EF)[76,77]. A Figura 3 mostra, de forma esquemática, a densidade de estados (DOS) de um material *half-metal*. As setas representam os dois canais de *spins*.

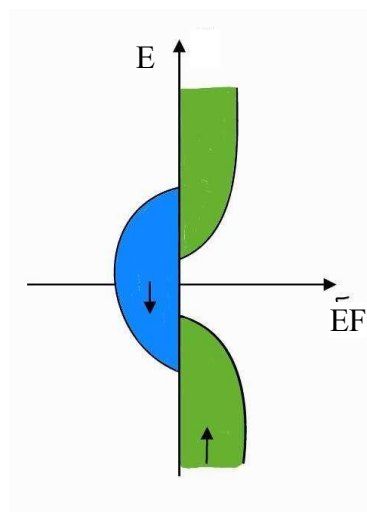


Figura 3. Representação esquemática da densidade de estados (DOS) apresentando meia metalicidade. As setas representam os diferentes canais de *spins*.

Os materiais da classe *half-metallic fully compensated ferrimagnets (HM-FCF)*<sup>2</sup> apresentam importante característica de materiais meio metálicos com comportamento

<sup>2</sup> Também conhecidos como *half-metallic completely compensated ferrimagnets (HMCCF)*.

ferrimagnético, ou seja, magnetização total igual a zero [76]. O comportamento ferrimagnético é decorrente dos átomos presentes no composto apresentarem momentos magnéticos localizados e com sentidos contrários. Assim, levando a cancelamentos entre os sítios da estrutura cristalina, e portanto, denominados “*completely compensated*” ou completamente compensado[9,77].

Além disso, o comportamento magnético ferrimagnético, surge como um diferencial aos materiais meio metálicos encontrados até então, já que a maioria apresenta comportamento ferromagnético[76]. Supõe-se que os HM-FCFs tenham uma vantagem potencial sobre os materiais ferromagnéticos comuns, por não apresentarem campo disperso (*stray field*) e serem muito menos afetados por campos magnéticos externos[9]. Assim, seriam úteis para obter uma corrente de *spins* 100% polarizada, promovendo sua potencial aplicação em dispositivos *spintrônicos*[76].

Desde que foram propostos<sup>3</sup>, nos anos de 1990, por Van Leuken e Groot[14], uma série de estudos teóricos prevendo a existência de tais materiais têm sido desenvolvidas, porém, poucos sistemas que exibem essas propriedades foram sintetizados[76]. Portanto, apesar de promissores, as pesquisas a respeito destes materiais se encontram em aberto, havendo muito o que explorar. A Figura 4 mostra, de forma esquemática, a DOS para os materiais HM-FCF.

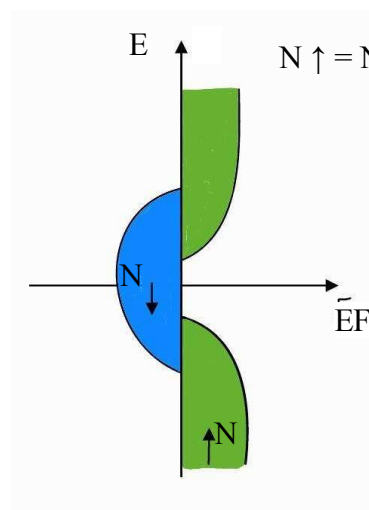


Figura 4. Representação esquemática da densidade de estados (DOS) apresentando comportamento de HM-FCF.  $N \uparrow = N \downarrow$  são o número de elétrons ocupando os dois canais de *spins*, com magnetização líquida igual a zero.

<sup>3</sup> Van Leuken e De Groot propuseram tais materiais com nome *half-metallic antiferromagnetic* HM-AFM, que são atualmente chamados de forma mais precisa de *half-metallic fully compensated ferrimagnetic* (HM-FCF).

Além dos materiais meio metálicos, a classe dos materiais semicondutores *spin gapless* (SGS – *spin glass semiconductor*) [10,78], têm sido amplamente investigados para aplicação em dispositivos *spintrônicos*. Eles apresentam, no nível de Fermi, *bandgap* zero em um canal de *spin* e *bandgap* diferente de zero para o outro canal, conforme mostrado na Figura 5. Nos SGSs, uma pequena quantidade de energia é suficiente para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução e os portadores excitados são totalmente polarizados por *spin*. Além disso, devido à polarização completa de *spin* (100%) dos elétrons e buracos, exibem muitas propriedades de transporte únicas, como a coexistência de alta resistência e alta temperatura de Curie. Além disso, os SGSs são sensíveis a efeitos externos, como campo magnético e pressão, de modo que poderiam ser utilizados em muitas aplicações em *spintrônica*, óptica e sensores [31,79]. Pode-se citar como exemplos de materiais SGSs, obtidos experimentalmente, as ligas  $Mn_2CoAl$  [80],  $Fe_2CoSi$  [81] e  $Fe_2CoFe$  [81].

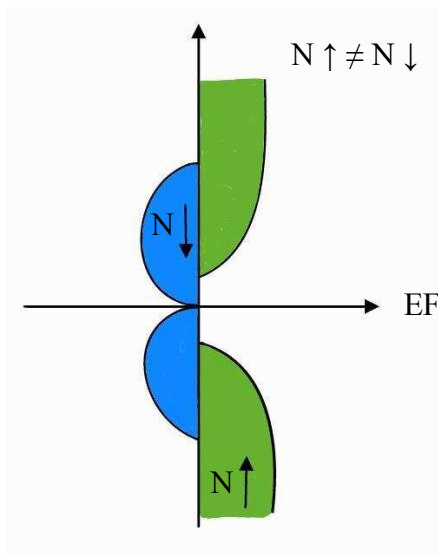


Figura 5. Representação esquemática da DOS para os materiais SGS ( $N \uparrow \neq N \downarrow$ ).

Muito recentemente, experimentalistas e teóricos têm dado mais atenção à busca de materiais que combinam as propriedades HM-FCF e SGS, dando origem a uma nova classe de materiais chamados Semicondutores Ferrimagnéticos Totalmente Compensados *Spin Gapless* (*Fully Compensated Ferrimagnetic Spin Gapless Semiconductor* - FCF-SGS), conforme mostrado na Figura 6. Dessa forma, os FCF-SGSs mostram diversas vantagens: (1) magnetização total igual a zero ( $N \uparrow = N \downarrow$ ); (2) polarização completa de *spins* dos elétrons e buracos; (3) fácil excitação dos portadores de carga da BV para BC (4) alta temperatura de

transição magnética (temperatura de Curie) devido ao forte acoplamento magnético; (5) insensibilidade a campos magnéticos externos e (6) não formação de campos magnéticos espúrios[82]. Portanto, em comparação com os SGSs, os FCF-SGSs são ainda mais promissores para fabricação de dispositivos *spintrônicos* [31]. Alguns materiais foram previstos teoricamente apresentando propriedades magnéticas FCF-SGSs [10,31,83], porém, por se tratar de uma descoberta recente, pesquisas experimentais ainda se encontram em aberto.

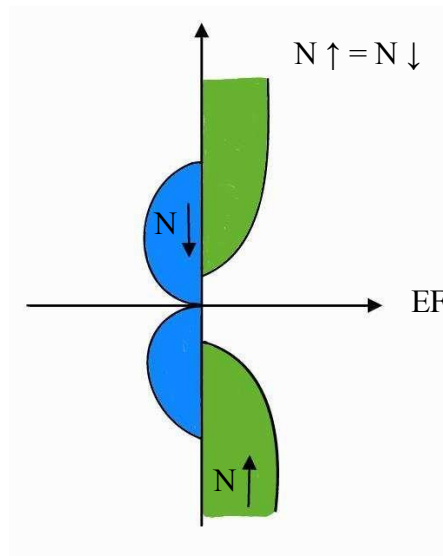


Figura 6. Representação esquemática da DOS de materiais da classe FCF-SGS ( $N \uparrow = N \downarrow$ ), que possuem magnetização líquida zero.

## 2.8. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Baseando nos conceitos fundamentais da mecânica quântica, a Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT) é um importante método teórico para o estudo das propriedades de sistemas atômicos, moleculares ou cristalinos. Por se tratar de um método de solução de sistemas quânticos envolvendo muitos corpos associada à abordagem de cálculos de primeiros princípios (*ab initio*), a implementação computacional desse modelo permitiu a realização de cálculos mais rápidos e eficazes, quando comparado com outros modelos teóricos[84].

A DFT foi desenvolvida a partir dos trabalhos de Hohenberg e Kohn (HK), em 1964[32], baseando a descrição de um dado sistema quântico a partir do conhecimento de sua densidade

eletrônica de cargas  $n(r)$ . O modelo teórico apresentado por HK é composto por dois postulados, através destes, mostram a existência de um funcional universal de energia em termos da densidade eletrônica  $E[n(r)]$  [85]. Pouco mais tarde, em 1965, Kohn e seu aluno Lu Sham (KS) [33] mostraram que os estados eletrônicos de um sistema quântico podem ser obtidos de forma autoconsistente a partir de um conjunto de equações, denominadas equações de Kohn-Sham. Este modelo simplifica o problema original de muitos corpos, através de um sistema auxiliar de partículas independentes de mesma densidade. A densidade de um sistema de partículas interagentes é escrita a partir da densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar de partículas não interagentes sob um potencial efetivo, denominado potencial de Kohn-Sham.

As equações de Kohn-Sham para o problema de muitos corpos para uma  $i$ -ésima partícula é dada por:

$$(\hat{H}_{ks} - \varepsilon_i)\varphi_i(r) = 0 \quad (1)$$

onde  $\varphi_i$  é a função de onda da  $i$ -ésima partícula e  $\hat{H}_{ks}$  é o operador Hamiltoniano efetivo, dado por:

$$\hat{H}_{ks} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ks} \quad (2)$$

sendo  $V_{ks}$  o potencial de Kohn-Sham definido como:

$$V_{ks} = V_{ne} + V_H + V_{xc} \quad (3)$$

onde  $V_{ne}$  representa o potencial de interação íon-elétron,  $V_H$  o potencial de interação elétron-elétron (potencial de Hartree) e  $V_{xc}$  o potencial de troca-correlação. Além disso, a densidade eletrônica é dada como:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \quad (4)$$

Por fim, o funcional da energia total é dado como:

$$E[n(r)] = T_S[n(r)] + E_{ne}[n(r)] + E_H[n(r)] + E_{xc}[n(r)] \quad (5)$$

onde o termo  $T_S[n(r)]$  refere-se a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes,  $E_{ne}[n(r)]$  é a energia íon-elétron,  $E_H[n(r)]$  é a energia elétron-elétron (energia de Hartree) e  $E_{xc}[n(r)]$  representa o termo de troca-correlação. Este último termo não é algo trivial de se obter, portanto, faz-se necessário o uso de aproximações.

Ao longo dos anos, uma série de aproximações para o termo de troca-correlação foram desenvolvidas. Dentre elas, destaca-se a aproximação comumente denominada LDA (*Local Density Approximation*), amplamente empregada em DFT. Esta aproximação considera que a energia de troca e correlação é dada a partir do modelo de um gás homogêneo de elétrons em todo o espaço, ou seja, uma densidade eletrônica homogênea[33], definida pela equação:

$$E_{xc}^{LDA}[n(r\rightarrow)] = \int n(r\rightarrow) \varepsilon_{xc}^{hom}(n(r\rightarrow)) dr\rightarrow. \quad (6)$$

Vale destacar também a aproximação GGA (*Generalized Gradient Approximation*), que surge com a finalidade de aprimorar o termo de troca e correlação obtido, por meio de um gradiente local da densidade eletrônica de carga. Entre os funcionais GGAs mais importantes destacam-se: GGA-PW91, desenvolvidos por J.P. Perdew e Y. Wang[86] e PBE desenvolvidos por J.P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof [87]. De forma geral os funcionais GGAs melhoraram a descrição das propriedades físico-químicas de sistemas quânticos, quando comparada com a aproximação LDA. Esta aproximação é definida como:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(r\rightarrow) f_{xc}(n(r\rightarrow), |\nabla n(r\rightarrow)|) dr\rightarrow. \quad (7)$$

Apesar do desenvolvimento de diversos funcionais para o termo de troca-correlação, essas aproximações são limitadas para a obtenção de certas propriedades, como a energia de *gap*, que geralmente diverge de resultados experimentais[88]. Isto ocorre principalmente na descrição correta dos sistemas fortemente correlacionados, que possuem elétrons provenientes dos níveis d e f. A correção dessa limitação é possível através dos chamados funcionais híbridos, onde o funcional energia de troca-correlação é modificado. São exemplos de funcionais híbridos: PBE0, HSE03 e HSE06[35,88–90].

## 2.9. Funcionais híbridos

Como mencionado anteriormente, as aproximações LDA e GGA levam à resultados imprecisos, principalmente quando se trata da determinação de propriedades eletrônicas, tais como o *bandgap* e o posicionamento energético impreciso dos níveis de Khon-Shan [88]. De forma geral, sabe-se que a aproximação LDA subestima, enquanto que o GGA superestima as constantes de rede otimizadas, com erros médios de aproximadamente 1%-2%[91].

Para superar essas limitações, foram desenvolvidos os chamados funcionais híbridos. Eles combinam uma fração do termo de troca de Hartree-Fock (HF) com funcionais de densidade local ou semilocal (como LDA ou GGA)[92]. O termo "híbrido" utilizado para designar esses funcionais advém da distinção dos métodos de cálculo HF e de densidade

local/semilocal. O termo de troca de HF baseia-se em soluções analíticas derivadas de funções de onda, enquanto que funcionais de densidade local ou semilocal são obtidos por meio de soluções aproximadas[93].

A energia de troca de Hartree-Fock representa a diferença entre a energia total do sistema, quando os elétrons são descritos por uma função de onda única e a energia total do sistema quando cada elétron é descrito por uma função de onda independente. Sob condições de contorno periódicas, a energia de troca não local de Hartree-Fock no espaço real, pode ser escrita como[94,95]:

$$E_x^{HF} = -\frac{e^2}{2} \sum_{kn, qm} \lambda_{kn} f_{kn} \times \lambda_{qm} f_{qm} \times \iint d^3r d^3r' \frac{\phi_{kn}^*(r) \phi_{qm}(r) \phi_{qm}^*(r') \phi_{kn}(r')}{|r - r'|}, \quad (8)$$

onde  $\phi_{kn}(r)$  é o conjunto de estados de Bloch de um elétron do sistema,  $f_{kn}$  o conjunto correspondente de números ocupacionais (possivelmente fracionários). O somatório sobre k e q percorrem todos os pontos k escolhidos para a zona de Brillouin (BZ), enquanto o somatório sobre m e n são realizadas em todas as bandas nesses pontos k.

Uma classe de funcionais híbridos bem estabelecidos para sólidos é o proposto por Heyd, Scuseria e Ernzerhof (HSE)[93]. Ele se baseia no funcional GGA-PBE[34] e mostraram melhorar a descrição das propriedades eletrônicas de sistemas moleculares e sólidos[91]. Combinam a teoria do funcional da densidade (DFT), através da aproximação PBE com a teoria de Hartree-Fock (HF) da seguinte forma [89,96]:

$$E_{xc}^{HSE} = \alpha E_x^{SR, HF}(\omega) + (1 - \alpha) E_x^{SR, PBE}(\omega) + E_x^{LR, PBE}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (9)$$

onde  $\alpha$  ( $\in [0, 1]$ ) é o parâmetro de mistura,  $\omega$  é um parâmetro ajustável que controla o alcance das interações curtas, os índices x e c denotam as contribuições das energias de troca e correlação,  $E_x^{SR, HF}$  é a troca de curto alcance de HF,  $E_x^{SR, PBE}$  e  $E_x^{LR, PBE}$  são os componentes de pequeno e longo alcance, respectivamente, do funcional de troca PBE e  $E_c^{PBE}$  é a energia de correlação PBE. Para  $\alpha = 0,25$  e  $\omega = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ , o funcional híbrido descrito pela equação 9 é chamado de HSE06[88,90].

No caso dos funcionais HSE, energia de troca de HF fornece uma descrição precisa das interações eletrônicas de Coulomb de longo alcance (como as interações eletrostáticas entre moléculas, a polarização de materiais e a dispersão de luz), enquanto a correção não local baseada no GGA é usada para descrever as interações eletrônicas de curto alcance (como as

interações covalentes/ligações químicas). Esse método é bastante preciso para descrever as interações eletrônicas, mas tem um alto custo computacional[94]. Por isso, na aproximação HSE, a interação de HF é aplicada apenas aos elétrons de valência, que são os elétrons que participam diretamente das ligações químicas[97].

Existem diferentes variantes dos funcionais HSE, cada uma com suas próprias características e parâmetros, projetados para melhorar a descrição de propriedades eletrônicas específicas em diferentes tipos de sistemas, tais como os funcionais HSE03[35], HSE06[98] HSEsol[91]. Particularmente, o funcional HSE06 tem sido aplicado com sucesso em uma ampla variedade de sistemas sólidos, incluindo materiais semicondutores, cerâmicos e metais. Esta aproximação já mostrou ser capaz de descrever bem a estrutura eletrônica de sistemas fortemente correlacionados[96,99].

## 2.10. Pacote computacional VASP

O pacote de simulação computacional VASP (*Vienna ab-initio simulation package*)[100,101] é utilizado para a realização de cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) da estrutura eletrônica de sistemas quânticos. Baseado na teoria do funcional da densidade (DFT) e utilizando a abordagem de pseudopotenciais, a densidade de carga eletrônica é dada em função de um conjunto de ondas-planas a partir do método *projector-augmented-wave* (PAW) [102–105]. Se mostra muito eficiente para estudar diversos tipos de sistemas quânticos, utilizando condições periódicas de contorno e vem sendo amplamente empregado na física e na química do estado sólido[106,107]. Está implementado no pacote VASP rotinas otimizadas de mistura de cargas para obter soluções precisas das equações de Kohn-Sham, bem como reduzir o tempo de processamento computacional. Além disso, conta com diferentes tipos de funcionais de troca e correlação. Uma variedade de rotinas adicionadas ao VASP permite calcular uma ampla variedade de propriedades dos materiais[106].

A determinação do estado fundamental de um dado sistema quântico é feito a partir de um processo cíclico autoconsistente, que inicia com uma densidade de carga teste ( $n_{in}$ ), conforme mostrado na figura 7. Alguns critérios de convergência são necessários para a conclusão do processo, tais como, a diferença de energia total entre os ciclos e as forças interatômicas. Após a finalização do processo autoconsistente, obtém-se a convergência do sistema e conseqüentemente a determinação da densidade de carga eletrônica otimizada.

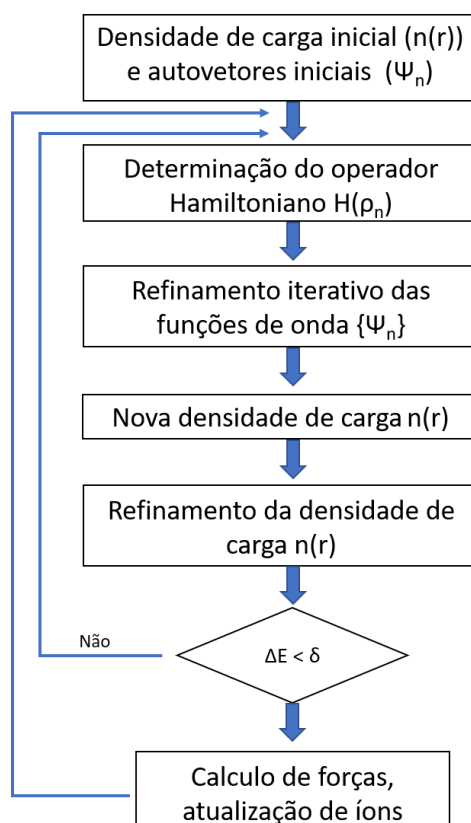


Figura 7. Processo cíclico autoconsistente realizado durante o cálculo VASP.

### 3. METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Todos os cálculos realizados neste trabalho foram baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) [32,33], implementada no pacote de simulações computacionais *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP)[108,109] com base de ondas planas e potenciais do tipo Project-augmented wave (PAW). A versão de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) do funcional *Generalized Gradiente Approximation* (GGA)[110] e o funcional híbrido de Heyd–Scuseria–Ernzerhof na sua versão 06 (HSE06)[35] foram empregados como funcionais de troca e correlação para realizar os cálculos, levando e conta a polarização de *spin*.

As seguintes distribuições eletrônicas de valência foram usadas para cada pseudopotencial PAW: Mn – [Ar] 3d<sup>5</sup> 4s<sup>2</sup>; Si - [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>2</sup>; Ge - [Ar] 3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>2</sup>; Sn - [Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>2</sup>; e Pb - [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>2</sup> 6p<sup>2</sup>.

Para a integração na zona de Brillouin foram utilizadas malhas de *k-points* Monkhorst-Pack[111] igual a 9x9x9 e energia de corte otimizada igual a 300 eV. A estrutura de equilíbrio para cada célula cristalina foi obtida através de relaxações eletrônicas e iônicas até que as forças residuais nos íons fossem menores que 10 meV/Å.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo, são apresentados os resultados do estudo teórico de propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas das ligas HH do tipo  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ), para aplicação em dispositivos *spintrônicos*. Os valores teóricos obtidos foram comparados com dados experimentais disponíveis na literatura. O capítulo foi dividido em três seções. A primeira, apresenta o estudo de convergência e otimização das estruturas cristalinas. Na segunda, o estudo de estabilidade das estruturas magnéticas e na terceira o estudo das propriedades eletrônicas e magnéticas das ligas  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ).

### 4.1. Estudo de convergência e otimização das estruturas cristalinas

Inicialmente foram realizados testes de convergência e otimização: i) da malha de pontos  $K'$ s, para a correta integração na primeira zona de Brillouin; ii) a energia de corte para a correta expansão de ondas planas; e iii) do parâmetro de rede das estruturas. Este processo é extremamente importante para garantir a precisão e confiabilidade dos resultados obtidos, além de reduzir tempo computacional[112].

#### 4.1.1. Otimização da malha de pontos $K'$ s

Para os sistemas  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ), inicialmente foram realizados testes de convergência da malha de pontos  $k$ 's em função da energia total do sistema por célula unitária. Para isso, foi aplicado o modelo de Monkhorst-Pack[113]. Conforme mostrado na Figura 8, o conjunto de pontos  $k$ 's foi variado de 4x4x4 a 9x9x9. A convergência foi observada a partir da malha 6x6x6. Para a determinação da densidade de estados foi utilizada a malha 9x9x9.

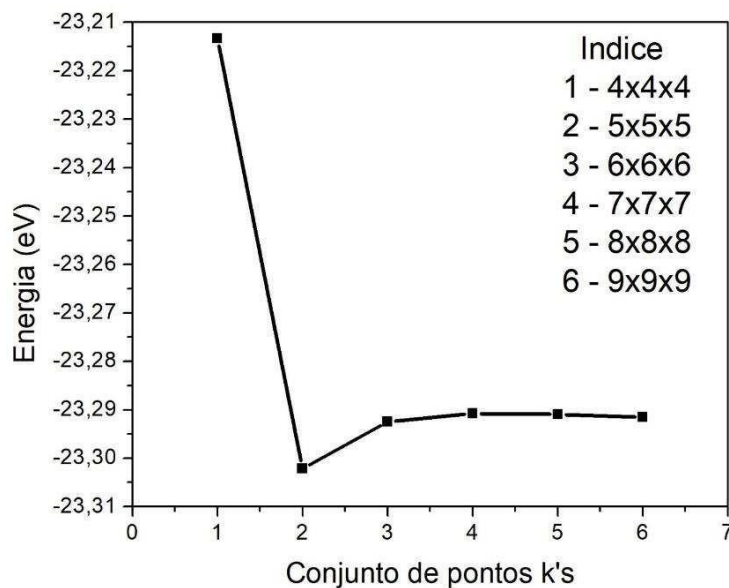


Figura 8. Energia total *versus* Conjunto de pontos K's.

#### 4.1.2. Otimização da energia de corte

Outro parâmetro de convergência importante é a energia de corte (Ecut). Este parâmetro está relacionado ao conjunto de ondas planas utilizadas na base para a determinação do funcional densidade de carga e posteriormente as propriedades físicas do sistema. Desta maneira o valor de Ecut afeta a acurácia e a boa descrição do sistema a ser estudado. Sendo assim, a convergência foi obtida a partir 300 eV, sendo esse o valor fixado como a energia de corte do sistema.

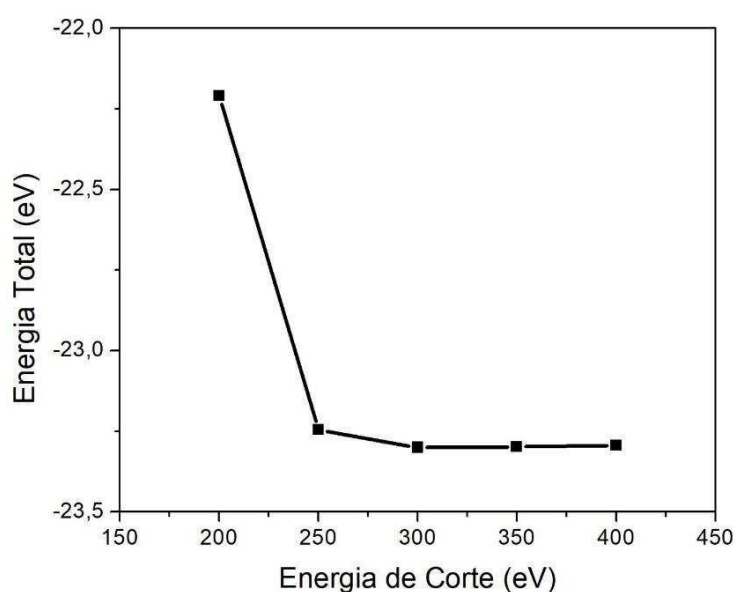


Figura 9. Energia Total *versus* Energia de Corte.

### 4.1.3. Otimização da célula primitiva e do parâmetro de rede

As propriedades estruturais das ligas *half* - Heusler  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ) na estrutura cúbica  $C_{1b}$  e grupo espacial  $\bar{F}4m$  (#216), foram investigadas a partir da otimização dos parâmetros de rede ( $a$ ), baseando-se no princípio de menor energia. A célula primitiva utilizada é constituída de 3 átomos: 2 átomos de Mn e 1 átomo do elemento Z ( $Z = Si, Ge, Sn$  ou  $Pb$ ). De forma preliminar, foi realizado o estudo de quatro estruturas diferentes, considerando os átomos Mn e Z em diferentes posições de Wyckoff, conforme mostradas na Figura 10 e na Tabela 1.

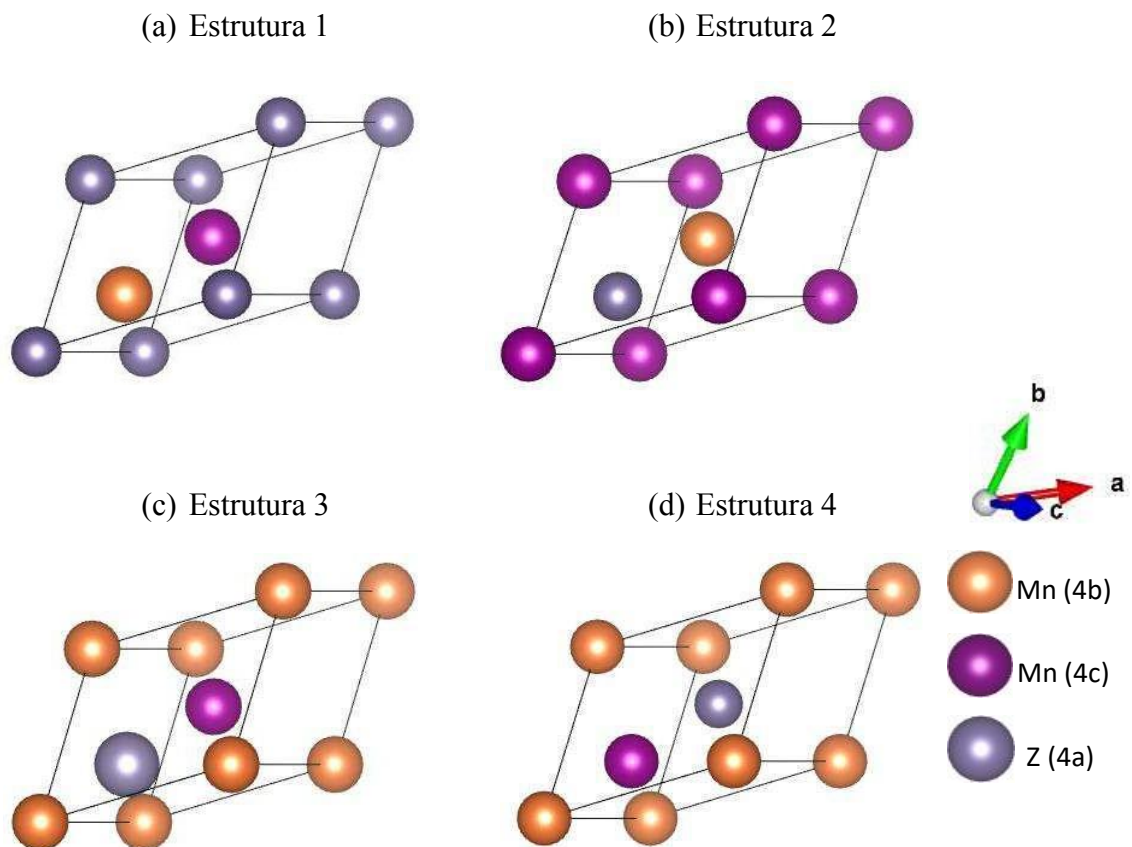


Figura 10. Células primitivas das estruturas cristalinas cúbicas ( $\bar{F}4m$ )  $Mn_2Z$ , nas configurações estruturais: (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4.

Tabela 1. Posições de Wyckoff na célula primitiva  $F\bar{4}3m$  para as ligas *half*-Heusler  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ).

<b>Estrutura</b>	<b>Elemento</b>	<b><i>x</i></b>	<b><i>y</i></b>	<b><i>z</i></b>	<b>Posição de Wyckoff</b>
<b>1</b>	Mn	0,50	0,50	0,50	4b
	Mn	0,25	0,25	0,25	4c
	Z	0,00	0,00	0,00	4a
<b>2</b>	Mn	0,00	0,00	0,00	4a
	Mn	0,50	0,50	0,50	4b
	Z	0,25	0,25	0,25	4c
<b>3</b>	Mn	0,50	0,50	0,50	4b
	Mn	0,00	0,00	0,00	4a
	Z	0,25	0,25	0,25	4c
<b>4</b>	Mn	0,25	0,25	0,25	4c
	Mn	0,00	0,00	0,00	4a
	Z	0,50	0,50	0,50	4b

As quatro diferentes conformações estruturais propostas acima foram construídas variando a posição dos átomos com relação às posições de Wyckoff. Os dois átomos de manganês presentes na célula primitiva são simetricamente distintos e todas as variações de combinações possíveis foram consideradas.

A otimização foi realizada a partir do estudo da variação do parâmetro de rede com relação à energia total de cada estrutura (1, 2, 3 ou 4). As estruturas foram completamente relaxadas, isto é, realizou-se a relaxação eletrônica e a iônica. A Tabela 2 e na Figura 11 mostram os valores de energia obtidos na convergência com relação ao parâmetro de rede para as ligas  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ) em cada uma das estruturas propostas.

Tabela 2. Parâmetros de rede otimizados em angstroms (Å) para cada estrutura das ligas  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  and  $Pb$ ).

	1	2	3	4	Outros trabalhos
<b>Mn<sub>2</sub>Si</b>	5,39	5,64	5,64	5,39	5,44[10,11]; 5,42[28]; 5,85[23]; 5,86[24]; 5,37[29]
<b>Mn<sub>2</sub>Ge</b>	5,61	5,84	5,84	5,62	5,63[11,26]; 5,66[28]; 3,86[25]; 5,58[29]
<b>Mn<sub>2</sub>Sn</b>	6,04	6,29	6,29	6,04	5,69[27]; 6,10[28]; 6,05[29]
<b>Mn<sub>2</sub>Pb</b>	6,22	6,43	6,44	6,22	Nenhuma referência encontrada

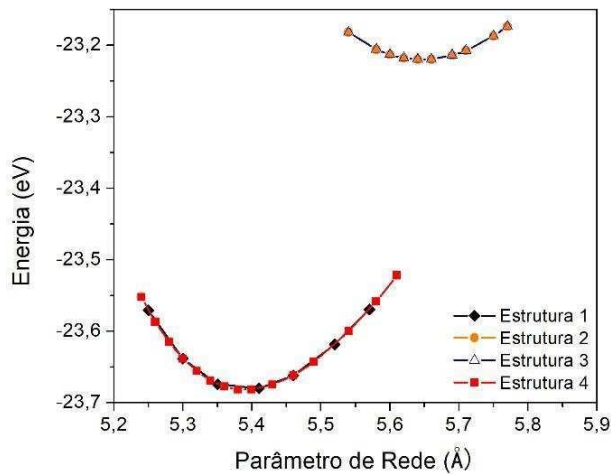
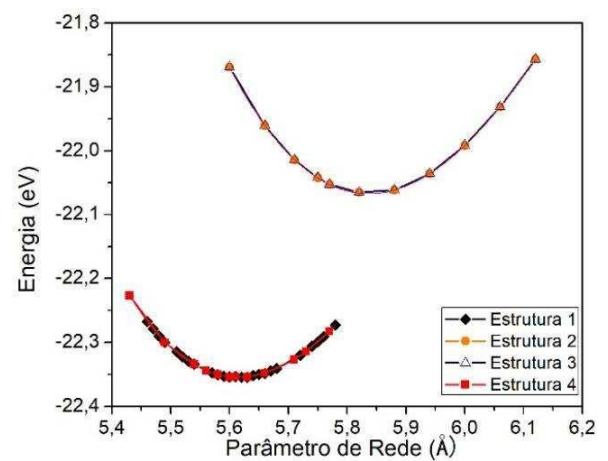
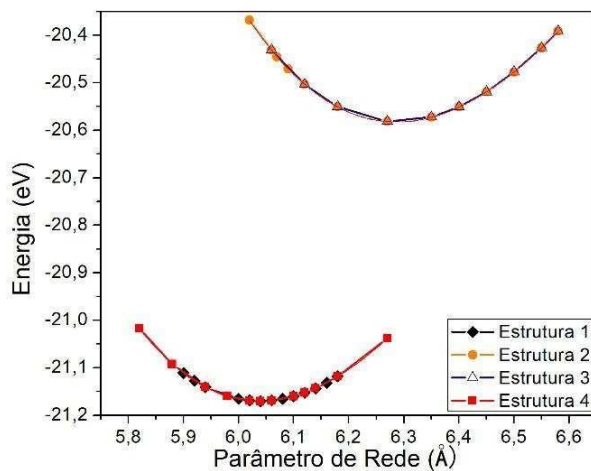
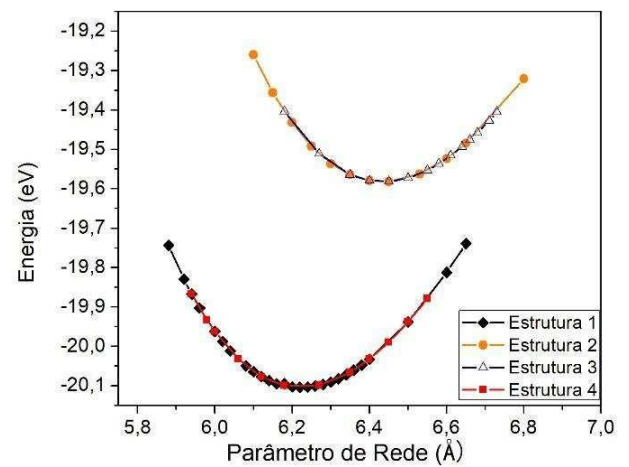
(a) Mn<sub>2</sub>Si(b) Mn<sub>2</sub>Ge(c) Mn<sub>2</sub>Sn(d) Mn<sub>2</sub>Pb

Figura 11. Energia total *versus* parâmetro de rede para as ligas: (a)  $Mn_2Si$ , (b)  $Mn_2Ge$ , (c)  $Mn_2Sn$  e (d)  $Mn_2Pb$ , nas estruturas 1, 2, 3 e 4.

Como mostrado na Tabela 2 e na Figura 11, as estruturas 1 e 4 possuem curvas de otimização equivalentes, assim como os seus valores de parâmetros de rede otimizados no ponto mínimo de energia. Resultado similar foi obtido para as estruturas 2 e 3. Os valores de parâmetro de rede somente foram afetados com a mudança da espécie química presente no sítio 4c. Além disso, de forma comparativa, as estruturas equivalentes 1 e 4 são energeticamente mais estáveis quando comparado as estruturas 2 e 3, pois apresentam menores valores para o mínimo de energia total. Os átomos da família 14 da tabela periódica, utilizados como os átomos  $Z$  nas ligas estudadas ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ), tendem a se tornar mais estáveis em sítios tetraédricos. Isso ocorre porque esses átomos possuem quatro elétrons na camada de valência e buscam completar o octeto, ou seja, alcançar oito elétrons na camada de valência para maior estabilidade. Ao ocupar sítios tetraédricos, os átomos  $Z$  podem compartilhar elétrons adicionais com átomos vizinhos, formando ligações covalentes e preenchendo a camada de valência com oito elétrons, o que resulta em maior estabilidade para esses átomos. Conforme destacado na Figura 12, podemos notar a equivalência das estruturas 1 e 4, assim como das estruturas 2 e 3. Por fim, os valores obtidos neste trabalho estão em bom acordo com resultados disponíveis na literatura e apresentados na tabela 2.

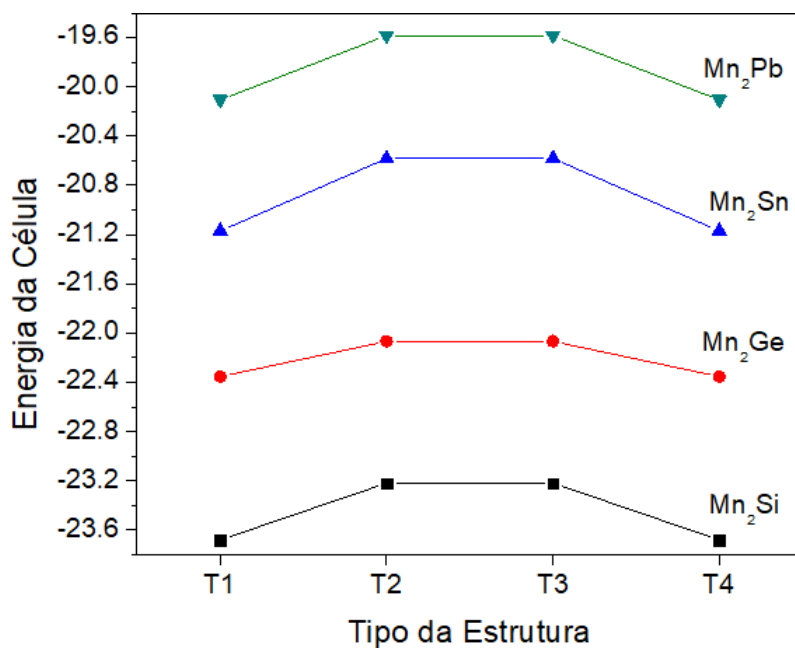


Figura 12. Mínimo valor para a energia total em função das diferentes estruturas propostas. Onde: T1 = Estrutura 1; T2 = Estrutura 2; T3 = Estrutura 3 e T4 = Estrutura 4.

A Figura 13 mostra como o parâmetro de rede em cada configuração estrutural, varia em função do elemento Z. À medida que o raio atômico de Z aumenta, o parâmetro de rede também aumenta de forma linear.

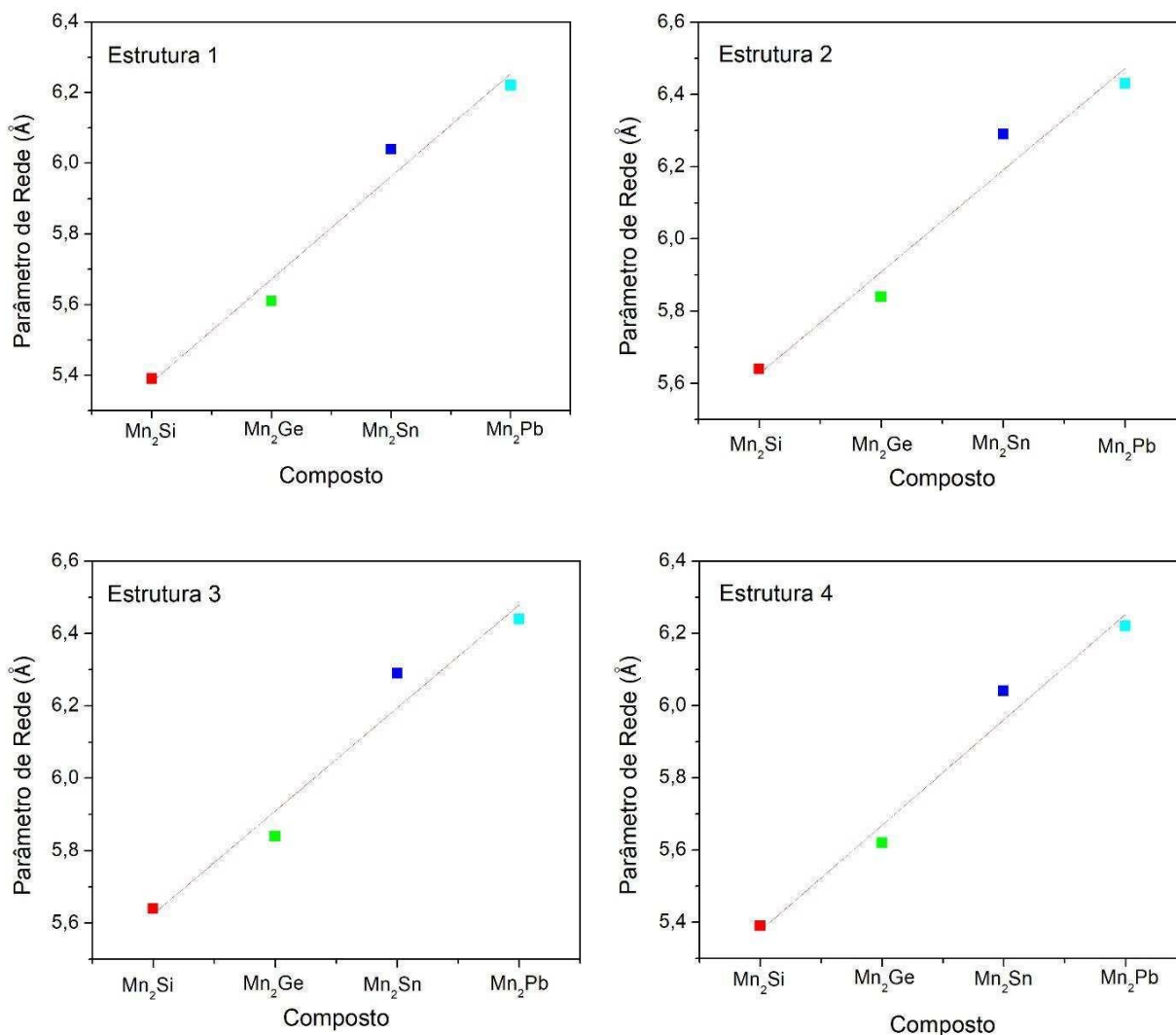


Figura 13. Crescimento do parâmetro de rede de acordo com o aumento do raio atômico do átomo Z do Mn<sub>2</sub>Z (Z = Si, Ge, Sn e Pb) para as estruturas 1, 2, 3 e 4.

#### 4.2. Estudo de estabilidade das estruturas magnéticas

Com base nos resultados apresentados na seção 4.1, foi realizado o estudo das propriedades eletrônicas e magnéticas das ligas Mn<sub>2</sub>Z (Z = Si, Ge, Sn e Pb) na estrutura mais estável (estrutura 1). Esta foi a configuração estrutural adotada como padrão a partir dessa seção. E para o estudo das propriedades magnéticas e a simulação de diferentes configurações magnéticas, foi utilizada célula convencional cúbica C<sub>1b</sub> ( $F\bar{4}3m$ ) de 12 átomos, sendo: 8 átomos de Mn e 4 átomos do elemento Z, conforme mostrado na Figura 14.

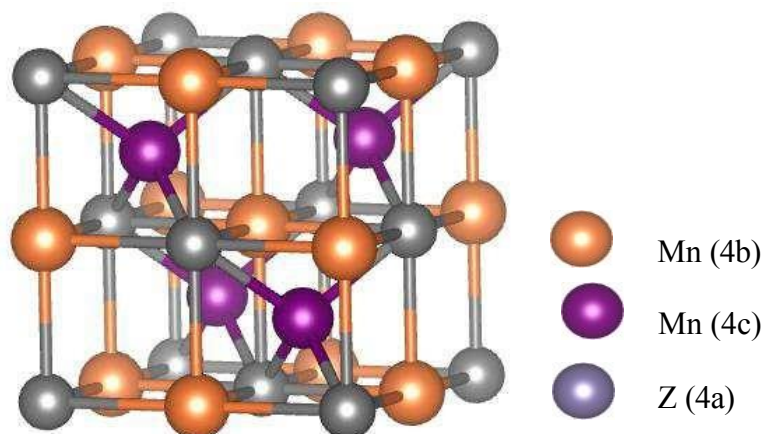


Figura 14. Representação esquemática da célula unitária convencional  $C_{1b}$  ( $\bar{F}4m$ ) para  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ).

Dentre os 8 átomos de Mn, 4 estão em sítios simetricamente equivalentes às posições de Wyckoff octaédrica 4b. Outros 4 átomos de Mn, estão em posições simetricamente equivalentes às posições 4c nos sítios tetraédricos da célula convencional. Os 4 átomos Z estão em sítios simetricamente equivalentes às posições 4a, também nos sítios octaédricos.

#### 4.2.1. Configurações magnéticas FCF, AFM, FM E DM.

Conforme mostrado nas Figuras 15 (a), (b) e (c), as ligas  $Mn_2Z$  foram estudadas admitindo inicialmente 3 configurações magnéticas distintas, sendo elas respectivamente denominadas: *Fully Completely Ferrimagnet* (FCF), Antiferrimagnético (AFM) e Ferromagnético (FM).

Nas configurações FCF e AFM os momentos magnéticos dos átomos de Mn estão, de forma distinta, dispostos no sentido antiparalelo. Na configuração FCF, os átomos de Mn do sítio 4b possuem momentos magnéticos opostos aos átomos de Mn dos sítios 4c. Na configuração AFM, os momentos magnéticos dos átomos de Mn são alternados, independentemente do sítio ocupado. Já na configuração FM os momentos magnéticos dos 8 átomos de Mn são paralelos. A disposição dos momentos magnéticos podem ser melhor visualizados na Tabela 3.

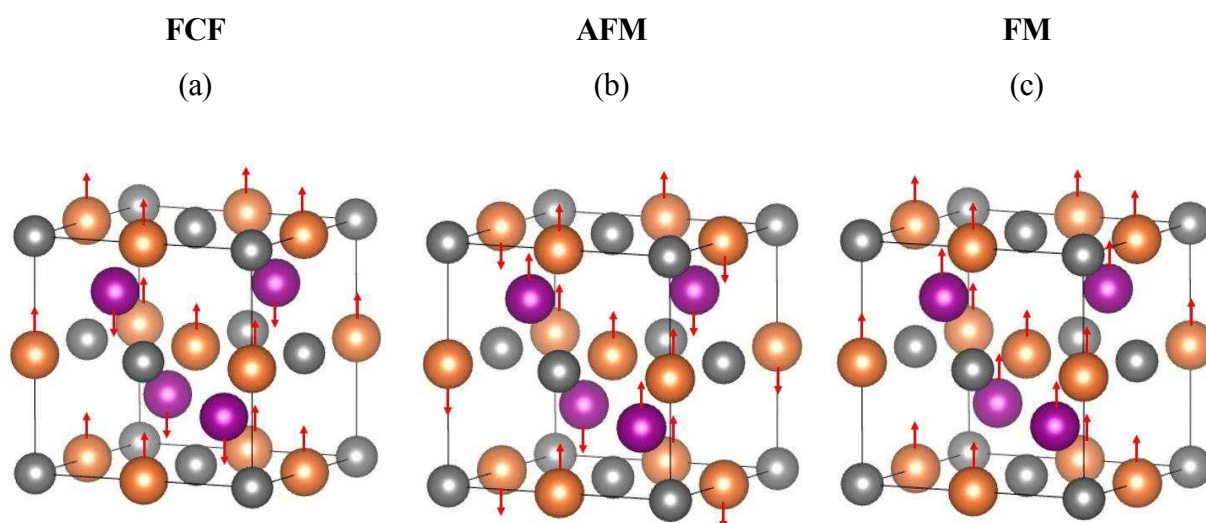


Figura 15. Configuração dos momentos magnéticos por átomo de Mn nas configurações magnéticas (a) FCF, (b) AFM e (c) FM em suas respectivas posições de Wyckoff: 4a (0, 0, 0) (Si - cinza), 4b (1/2, 1/2, 1/2) (Mn – laranja) e 4c (1/4,1/4,1/4) (Mn - roxo). As setas representam *spin up* e *spin down*.

Tabela 3. Configurações magnéticas e o momento magnético (m) por átomo na estrutura cúbica das ligas  $Mn_2Z$ .

Configurações Magnéticas		
FCF	AFM	FM
4 Mn(4b)↑	2 Mn(4b)↑ 2 Mn(4b)↓	4 Mn(4b)↑
4 Mn(4c)↓	2 Mn(4c) ↑ 2 Mn(4c) ↓	4 Mn(4c) ↑

As propriedades estruturais nas diferentes configurações magnéticas FCF, AFM e FM foram investigadas a partir da otimização dos parâmetros de rede ( $a$ ), baseando-se no princípio de menor energia. A Figura 16 mostra as curvas de otimização do parâmetro de rede em função da energia total, nas diferentes configurações magnéticas, para cada composto  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ). Além das 3 configurações magnéticas propostas inicialmente, observou-se que a configuração diamagnética (DM), ocorre para alguns casos. Dessa forma, com base nas energias mínimas, obtidas durante o processo de relaxamento das estruturas, foi possível observar que:

- i. O composto  $\text{Mn}_2\text{Si}$  apresenta 2 tipos de configurações magnéticas: FCF e DM. Os cálculos de estrutura eletrônica nas configurações magnéticas AFM e FM convergiram para a configuração DM. A configuração FCF se mostrou a mais estável.
- ii. O composto  $\text{Mn}_2\text{Ge}$  apresenta 3 tipos de configurações magnéticas FCF, AFM e DM. Os cálculos de estrutura eletrônica na configuração FM convergiram para a configuração DM. A configuração FCF se mostrou a mais estável.
- iii. O  $\text{Mn}_2\text{Sn}$  apresenta todos os 3 tipos de configurações magnéticas propostas, sendo a FCF a mais estável.
- iv. O  $\text{Mn}_2\text{Pb}$  apresenta todos os 3 tipos de configurações magnéticas propostas, sendo a FCF a mais estável.

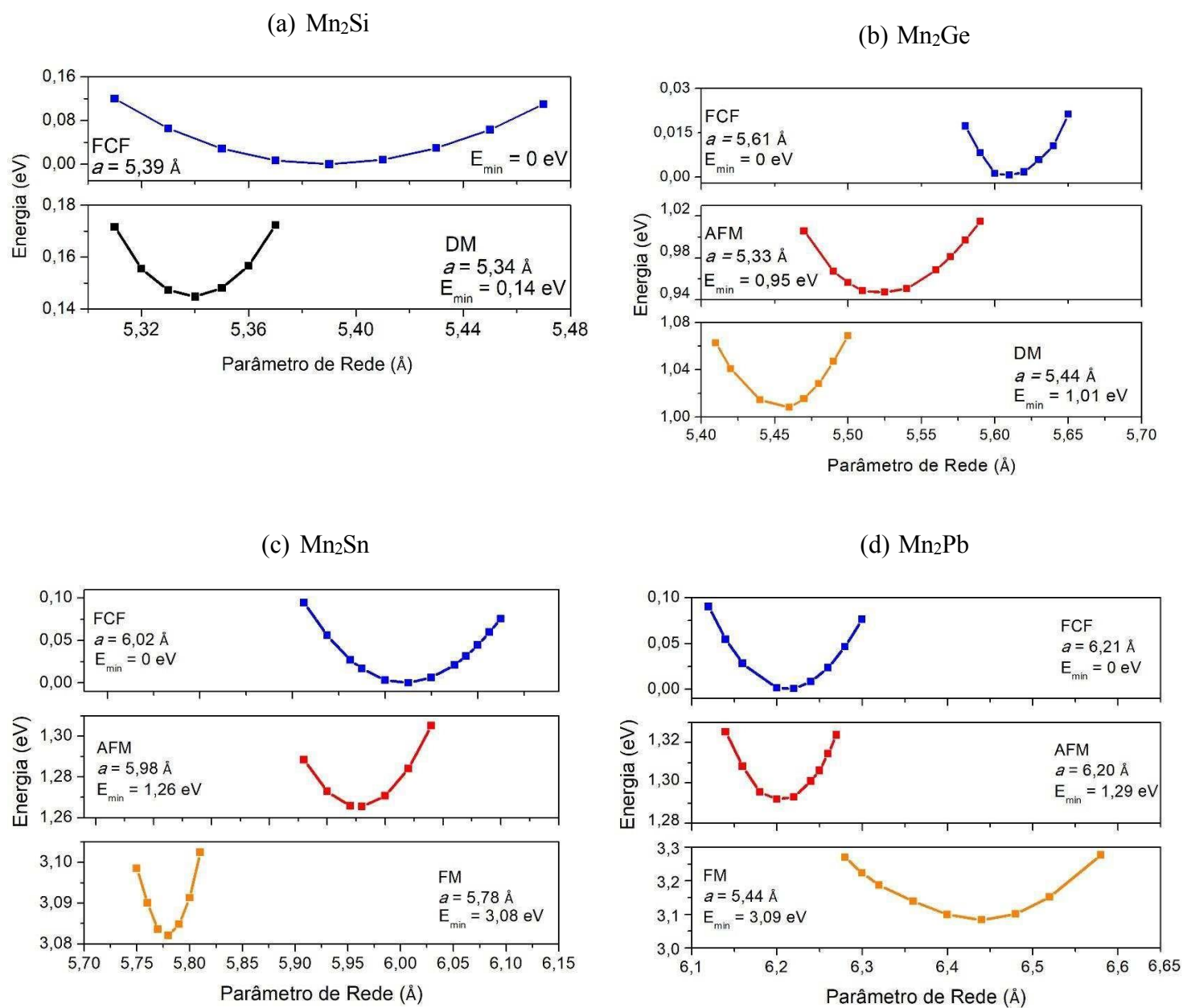


Figura 16. Energia total em função do parâmetro de rede dos compostos (a) Mn<sub>2</sub>Si, (b) Mn<sub>2</sub>Ge, (c) Mn<sub>2</sub>Sn e (d) Mn<sub>2</sub>Pb em diferentes configurações magnéticas. O zero de energia foi ajustado na configuração mais estável, isto é, de menor energia de cada sistema. Cálculos realizados a partir do funcional GGA-PBE.

Como é possível notar na Figura 16, a configuração FCF é a mais estável para todos os compostos estudados. Os valores otimizados para os parâmetros de rede na configuração magnética FCF são iguais a 5,39 Å, 5,61 Å, 6,02 Å e 6,21 Å para o Mn<sub>2</sub>Si, Mn<sub>2</sub>Ge, Mn<sub>2</sub>Sn e

Mn<sub>2</sub>Pb, respectivamente. Vale ressaltar que não houve alteração significativa em comparação aos resultados obtidos na otimização do parâmetro de rede utilizando célula unitária primitiva, apresentado na Tabela 2.

A Tabela 4 mostra os comprimentos de ligação entre os íons presentes nos diferentes sítios atômicos da célula unitária. Foram considerados os comprimentos 4a-4c e 4a-4b. É possível notar que na configuração FCF os comprimentos de ligações são maiores, quando comparados com as demais configurações magnéticas. Além disso, os comprimentos de ligação entre os átomos presentes no sítio tetraédrico se mostram menores quando comparados com os comprimentos de ligações nos sítios octaédricos.

Tabela 4. Comprimento de ligação entre os átomos presente em diferentes sítios para as ligas Mn<sub>2</sub>Z (Z = Si, Ge, Sn e Pb) em diferentes configurações magnéticas.

<b>Liga</b>	<b>Configuração Magnética</b>	<b>4a-4c (Å)</b>	<b>4a-4b (Å)</b>
<b>Mn<sub>2</sub>Si</b>	FCF	2,33	2,69
	DM	2,31	2,66
<b>Mn<sub>2</sub>Ge</b>	FCF	2,43	2,80
	AFM	2,40	2,69
	DM	2,36	2,73
<b>Mn<sub>2</sub>Sn</b>	FCF	2,61	3,01
	AFM	2,61	2,92
	FM	2,50	2,89
<b>Mn<sub>2</sub>Pb</b>	FCF	2,69	3,10
	AFM	2,68	3,08
	FM	2,79	3,22

Com os momentos magnéticos obtidos após a convergência dos sistemas, foi realizada análise do comportamento magnético das ligas Mn<sub>2</sub>Z (Z = Si, Ge, Sn e Pb). Os dados também permitem analisar os estados de oxidação dos átomos de Mn. A tabela 5 mostra as possíveis distribuições de *spins* nos átomos de Mn quando estes assumem o estado de oxidação Mn<sup>3+</sup> (3d<sup>4</sup>). Neste caso, existem 3 diferentes distribuições de *spin* possíveis:

- i) Todos os *spins* paralelos, levam a um momento magnético total com módulo igual a  $4 \mu_B$  e uma configuração de *spin* denominada alto *spin*;
- ii) Dois dos *spins* antiparalelos, levam a um momento magnético total com módulo igual  $2 \mu_B$  e uma configuração de *spin* denominada *spin* intermediário;
- iii) Dois pares de *spins* antiparalelos, levam a um momento magnético total igual a zero e uma configuração de *spin* denominada baixo *spin*.

Tabela 5. Estado de oxidação  $Mn^{3+}$  ( $3d^4$ ) e suas possíveis distribuições de *spins* e os momentos magnéticos totais.

Estado de oxidação $Mn^{3+}$ ( $3d^4$ )		
Momento Magnético Total	Distribuição de <i>spins</i>	Tipo
4	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	Alto
2	$\downarrow \uparrow \downarrow \downarrow$	Intermediário
0	$\downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$	Baixo

A tabela 6 mostra as possíveis distribuições de *spins* nos átomos de Mn quando estes assumem estado de oxidação  $Mn^{2+}$  ( $3d^5$ ). São apresentados 3 diferentes distribuições possíveis de seus *spins*:

- i) Todos os *spins* paralelos, levam a um momento magnético total com módulo igual a  $5 \mu_B$  e uma configuração de *spin* do tipo alto *spin*;
- ii) 2 *spins* antiparalelos e 3 *spins* paralelos, levam a um momento magnético com módulo igual a  $3 \mu_B$  e uma configuração de *spin* do tipo *spin* intermediário;
- iii) 2 pares de *spins* antiparalelos, levam a um momento magnético de módulo  $1 \mu_B$  e uma configuração de *spin* do tipo baixo *spin*.

Tabela 6. Estado de oxidação  $Mn^{2+}$  ( $3d^5$ ) e suas possíveis distribuições de *spins* e os momentos magnéticos totais.

Estado de oxidação $Mn^{2+}$ ( $3d^5$ )		
Magnetização	Distribuição de <i>spins</i>	Tipo

<b>5</b>	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	Alto
<b>3</b>	↓ ↑ ↑ ↑ ↑	Intermediário
<b>1</b>	↓ ↑ ↓ ↑ ↑	Baixo

Desta maneira, os resultados obtidos para: i) o parâmetros de rede; ii) a magnetização por átomo de Mn, nos diferentes sítios 4c e 4b da célula convencional; iii) a magnetização total do sistema; iv) a configuração dos *spins* dos elétrons e v) os estados de oxidação dos átomos de Mn presentes nas diferentes configurações magnéticas, são apresentados com detalhes nas Tabelas 7, 8, 9 e 10.

De acordo com a Tabela 7, para a liga Mn<sub>2</sub>Si, os átomos de Mn presentes nos sítios 4c e 4b, possuem respectivamente, momentos magnéticos iguais a 1,3 μB e -1,3 μB. Os átomos de Si presentes nos sítios 4a, não contribuem para a magnetização do sistema. Já o momento magnético total por célula é igual a zero. Esse resultado indica o cancelamento dos momentos magnéticos locais dos átomos de Mn 4b e 4c para a configuração FCF. Além disso, a partir dos valores de momento magnéticos obtidos, foi possível constatar que ambos os átomos de Mn 4b e 4c estão na configuração de baixo *spin* e estado de oxidação Mn<sup>2+</sup>. Este resultado aproxima-se significativamente dos resultados encontrados no trabalho de Zhang *et. al*, onde obtiveram momentos magnéticos individuais dos átomos Mn, iguais a 1,4 μB e -1,4 μB [10]. Por fim, os cálculos realizados nas configurações FM e AFM convergiram para o estado DM. Neste caso, o momento magnético por átomo é zero, ou seja, os átomos de Mn 4b e 4c possuem configuração baixo *spin* e estado de oxidação Mn<sup>3+</sup>.

Tabela 7. Parâmetro de rede, magnetização por átomo de Mn(4c) e Mn(4b), magnetização total da célula convencional, configurações de *spins* e estados de oxidação (EO) do átomo de Mn para a liga Mn<sub>2</sub>Si em diferentes configurações magnéticas.

<b>Mn<sub>2</sub>Si</b>							
<b>Configuração Magnética</b>	<b>a (Å)</b>	<b>Mn(4c) (μB)</b>	<b>Mn(4b) (μB)</b>	<b>Total (μB)</b>	<b>Spin</b>	<b>EO</b>	<b>Ref. Mn(4c) e Mn(4b)</b>
<b>FCF</b>	5,39	1,3	- 1,3	0,0	4b e 4c	Mn <sup>2+</sup>	-1,4 e 1,5[10]
					Baixo		-2,2 e 2,3[11]
<b>DM</b>	5,34	0,0	0,0	0,0	4b e 4c	Mn <sup>3+</sup>	

	Baixo	Não encontrado
--	-------	----------------

Conforme mostrado na Tabela 8, para a liga  $Mn_2Ge$ , na configuração FCF os átomos de Mn presentes nos sítios correspondentes às posições de Wyckoff 4c e 4b, possuem respectivamente, momento magnético  $2,4 \mu_B$  e  $-2,4 \mu_B$ . Os átomos de Ge presentes nos sítios 4a, não contribuem com magnetização significativa ao sistema. Já o momento magnético total da célula é igual a zero, isto é, os momentos magnéticos entre os átomos de Mn 4b e 4c se cancelam. Neste caso, ambos os átomos de Mn, 4b e 4c, estão na configuração de *spin* intermediário e estado de oxidação  $Mn^{3+}$ . Os valores apresentados concordam com os resultados publicados por Fujii *et al* [28] e Ma *et al* [29], onde obtiveram valores de momentos magnéticos por átomo de Mn, iguais a  $-2,4 \mu_B$  e  $2,5 \mu_B$  e  $2,3 \mu_B$  e  $-2,3 \mu_B$ , respectivamente.

Para a configuração AFM, dos quatro átomos de Mn presentes nos sítios correspondentes às posições de Wyckoff 4c, dois possuem momentos magnéticos iguais a  $1,7 \mu_B$  e os outros dois  $-1,7 \mu_B$ . Por outro lado, dos quatro átomos de Mn em sítios 4b, dois deles possuem momento magnético igual a  $1,2 \mu_B$ , enquanto que os outros dois  $-1,2 \mu_B$ . Os átomos de Ge presentes nos sítios 4a, não contribuem para o momento magnético total do sistema. Desta forma, a magnetização total da célula é zero. Por fim, devido aos diferentes valores encontrados para os momentos magnéticos dos átomos de Mn nos sítios 4c e 4b, o tipo de configuração de *spin* e o estado de oxidação também são distintos. Isto é, os átomos de Mn 4c apresentam baixo *spin* e estado de oxidação  $Mn^{3+}$ , enquanto que os átomos de Mn 4b, apresentam *spin* intermediário e estado de oxidação  $Mn^{2+}$ .

Os cálculos realizados na configuração FM convergiram para a estrutura DM. Neste caso, os momentos magnéticos por átomo são iguais a zero. Os átomos de Mn 4b e 4c, possuem configuração de baixo *spin* e estado de oxidação  $Mn^{3+}$ . Nenhuma referência para o  $Mn_2Ge$  com configuração magnética DM foi encontrada na literatura.

Tabela 8. Parâmetro de rede, magnetização por átomo de Mn (4c e 4b), magnetização total da célula convencional, configurações de *spins* e estados de oxidação (EO) do átomo de Mn para a liga  $Mn_2Ge$  em diferentes configurações magnéticas.

$Mn_2Ge$
----------

Configuração Magnética	$a$ (Å)	Mn(4c) ( $\mu\text{B}$ )	Mn(4b) ( $\mu\text{B}$ )	Total ( $\mu\text{B}$ )	Spin	EO	Ref. Mn(4c) e Mn(4b)
FCF	5,61	2,4	- 2,3	0,0	4b e 4c	Mn <sup>3+</sup>	-3,2 e 3,2[11]
					Interm		-3,1 e 3,1[26]
							-2,4 e 2,5[28]
							2,3 e -2,3[29]
AFM	5,33	1,7; 1,7	1,2; -1,2	0,0	4c	Mn <sup>3+</sup>	5,0 e -5,0[25]
		-1,7; -1,7	1,2; -1,2		Baixo	Mn <sup>2+</sup>	
					4b		
					Interm		
DM	5,44	0,0	0,0	0,0	4b e 4c	Mn <sup>3+</sup>	Não encontrado
					Baixo		

A Tabela 9 apresenta os resultados para a liga Mn<sub>2</sub>Sn nas configurações magnéticas: FCF, AFM e FM. Para a configuração FCF, os átomos de Mn presentes nos sítios correspondentes às posições de Wyckoff 4c e 4b possuem momentos magnéticos, respectivamente, iguais a 3,1  $\mu\text{B}$  e -3,0  $\mu\text{B}$ . Os átomos de Sn presentes nos sítios 4a, não contribuem com magnetização significativa ao sistema. Neste caso, o momento magnético total por célula é igual a zero. A partir dos valores de momento magnéticos obtidos, foi possível constatar que em ambos os átomos de Mn 4b e 4c, a configuração de *spin* é do tipo intermediário e os estados de oxidação Mn<sup>2+</sup>. Os resultados obtidos concordam com resultados de Ma *et al* [29], onde obtiveram valores de momentos magnéticos por átomo de Mn, iguais a -3,1  $\mu\text{B}$  e 3,3  $\mu\text{B}$ .

Na configuração AFM, dos quatro átomos de Mn presentes nos sítios correspondentes às posições de Wyckoff 4c, dois possuem momentos magnéticos iguais a 2,9  $\mu\text{B}$  e os outros dois -2,9  $\mu\text{B}$ . Para os quatro átomos de Mn nos sítios 4b, dois possuem momentos magnéticos iguais a 2,3  $\mu\text{B}$  e os outros dois átomos de Mn possuem momentos magnéticos iguais a - 2,3  $\mu\text{B}$ . Neste caso, ambos os tipos átomos de Mn presentes nos sítios 4c e 4b, apresentam *spin* intermediário, e estados de oxidação Mn<sup>2+</sup> e Mn<sup>3+</sup>, respectivamente. Os átomos de Sn presentes nos sítios 4a, não contribuem com momento magnético ao sistema. Desta maneira, a magnetização total da célula unitária é zero.

Tabela 9. Parâmetro de rede, magnetização por átomo de Mn (4c e 4b), magnetização total da célula convencional, configurações de *spins* e estados de oxidação (EO) do átomo de Mn para a liga Mn<sub>2</sub>Sn em diferentes configurações magnéticas.

Mn <sub>2</sub> Sn							
Configuração Magnética	<i>a</i> (Å)	Mn(4c) (μB)	Mn(4b) (μB)	Total (μB)	<i>Spin</i>	EO	Ref. Mn(4c) e Mn(4b)
FCF	6,02	3,1	- 3,0	0,0	4b 4c	Mn <sup>2+</sup>	-2,2 e 2,2[27]
					Interm		- 3,1 e 3,3[29]
AFM	5,98	2,9; 2,9;	2,3; -2,3;	0,0	4c 4b	Mn <sup>2+</sup>	4,1 e -4,3[31]
		-2,9; -2,9	2,3; -2,3		Interm	Mn <sup>3+</sup>	
FM	5,78	0,57	0,68	5,0	4a 4c	Mn <sup>3+</sup>	3,7 e -3,7[30]
					Baixo		

Diferentemente das demais ligas apresentadas anteriormente, o Mn<sub>2</sub>Sn apresenta configuração FM. Neste caso, os átomos de Mn 4c e 4b apresentam momentos magnéticos iguais a 0,6 μ<sub>B</sub> e 0,7 μ<sub>B</sub>, respectivamente. Os átomos de Sn presentes nos sítios 4a, não contribuem com momento magnético significativo ao sistema. O momento magnético total da célula é igual a 5,0 μ<sub>B</sub>. Todos átomos de Mn presentes nos sítios 4c e 4b possuem baixo *spin* e estado de oxidação Mn<sup>3+</sup>.

A Tabela 10 apresenta os resultados para a liga Mn<sub>2</sub>Pb nas configurações magnéticas FCF, AFM e FM. Na configuração FCF, os átomos de Mn presentes nos sítios correspondentes às posições de Wyckoff 4c e 4b possuem, respectivamente, momentos magnéticos iguais a 3,4 μ<sub>B</sub> e -3,3 μ<sub>B</sub>. Já os átomos de Pb presentes nos sítios 4a, não contribuem com magnetização significativa para o sistema. Já a magnetização total da célula unitária é zero. Esse resultado surge como uma consequência do cancelamento dos momentos magnéticos locais dos átomos de Mn 4b e 4c. A partir dos valores de momento magnéticos obtidos, foi possível constatar que para ambos os tipos de átomos de Mn 4b e 4c, a configuração é de *spin* intermediário e estado de oxidação Mn<sup>2+</sup>.

Para a configuração AFM, dos quatro átomos de Mn presentes nos sítios correspondentes às posições de Wyckoff 4c, dois possuem momentos magnéticos iguais a 3,5 μ<sub>B</sub> e os outros dois -3,5 μ<sub>B</sub>. Por outro lado, os quatro átomos de Mn nos sítios 4b, possuem

momentos magnéticos iguais a  $2,9 \mu_B$  e os outros dois  $-2,9 \mu_B$ . Os átomos de Pb presentes nos sítios 4a, não contribuem para o momento magnético total do sistema, que é igual a zero. Ambos os tipos de átomos de Mn presentes nos sítios 4c e 4b, apresentam *spins* intermediários e estados de oxidação  $Mn^{2+}$ .

Tabela 10. Parâmetro de rede, magnetização por átomo de Mn (4c e 4b), magnetização total da célula convencional, configurações de *spins* e estados de oxidação (EO) do átomo de Mn para a liga  $Mn_2Pb$  em diferentes configurações magnéticas.

<b><math>Mn_2Pb</math></b>						
<b>Configuração Magnética</b>	<b><math>a</math> (Å)</b>	<b>Mn(4c) (<math>\mu_B</math>)</b>	<b>Mn(4b) (<math>\mu_B</math>)</b>	<b>Total (<math>\mu_B</math>)</b>	<b><i>Spin</i></b>	<b>EO</b>
<b>FCF</b>	6,21	3,4	- 3,3	0,0	4b 4c Interm	$Mn^{2+}$
<b>AFM</b>	6,20	3,5; 3,5 -3,5; -3,5	2,9; -2,9 2,9; -2,9	0,0	4b 4c Interm	$Mn^{2+}$
<b>FM</b>	6,44	4,0	3,5	31	4b 4c Alto	$Mn^{3+}$

Assim como o  $Mn_2Sn$ , o  $Mn_2Pb$  também apresenta configuração FM. Os átomos de Mn 4c e 4b apresentam momentos magnéticos iguais a  $4,0 \mu_B$  e  $3,5 \mu_B$ , respectivamente. Todos átomos de Mn presentes nos sítios 4c e 4b possuem alto *spin* e estado de oxidação  $Mn^{3+}$ . Os átomos de Pb presentes nos sítios 4a não contribuem de forma significativa para o momento magnético total do sistema. Já o momento magnético total da célula é igual a  $31 \mu_B$ . Neste caso, observa-se uma contribuição da região intersticial do cristal para o momento magnético total do sistema, ou seja,  $\sim 1,0 \mu_B$ . É importante observar que o momento magnético por átomo é calculado a partir da diferença de carga do spin up e spin down, delimitado por uma esfera para cada tipo de átomo. Geralmente, durante a realização dos cálculos, a soma dos volumes das esferas é menor que o volume total da célula do sistema. Portanto, a contribuição da região intersticial do cristal, representa a soma das contribuições das regiões intersticiais entre as esferas.

De forma geral, observou-se que na configuração magnética FCF, os átomos de Mn dos sítios 4c e 4b possuem em módulo, valores semelhantes para o momento magnético. Em

nenhum dos casos apresentados, os átomos de Si, Ge, Sn ou Pb contribuem de forma significativa para o momento magnético total do sistema. Dessa forma, é possível afirmar que na estrutura FCF o momento magnético total nas ligas  $Mn_2Z$  é majoritariamente dependente das contribuições magnéticas dos átomos Mn(4b) e Mn(4c). A magnetização total da célula é igual a zero devido ao cancelamento dos momentos magnéticos por átomo de Mn. É importante lembrar, que de acordo com os resultados apresentados na Figura 16, que para todas as ligas estudadas, a configuração magnética FCF é a energeticamente mais estável dentre às outras (AFM, FM e DM). Por outro lado, somente as ligas  $Mn_2Sn$  e a  $Mn_2Pb$  apresentam a configuração energeticamente menos favorável FM.

A regra rSP, dada pela equação (1), prediz um momento magnético total por célula para as ligas HH. Todos os compostos estudados apresentam o número de elétrons de valência ( $Z_t$ ) igual a 18 elétrons, portanto o momento magnético total deve ser igual a zero em todos os casos. Como observado nas Tabelas 6, 7, 8 e 9, os resultados dos cálculos GGA-PBE para as ligas  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ) na configuração magnética mais estável (FCF), estão em acordo com a rSP. Por outro lado, a regra rK prevê o momento magnético do Mn na configuração alto *spin*,  $4 \mu_B$ , e estado de oxidação  $Mn^{3+}$ . Foi observado que nenhuma das quatro ligas HH na configuração mais estável atendeu de forma satisfatória a regra rK. Conforme será visto adiante, este fato é explicado pela limitação nos cálculos GGA-PBE, onde os níveis d dos átomos de manganês não são descritos de forma satisfatória. Portanto, a fim de melhorar a descrição, utilizou-se de funcional híbrido HSE06 a fim de estudar de forma mais precisa o comportamento magnético das ligas  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ) na configuração magnética FCF.

Os cálculos a partir do funcional HSE06 foram realizados mantendo-se os valores dos parâmetros de rede otimizados apresentados na Figura 16. Desta maneira, foram obtidos os momentos magnéticos por átomo de Mn para cada composto estudado. De forma geral, observou-se o aumento nos valores dos momentos magnéticos para os átomos Mn 4c e 4b, sendo respectivamente:  $3,5 \mu_B$  e  $-3,4 \mu_B$  para o  $Mn_2Si$ ;  $3,9 \mu_B$  e  $-3,8 \mu_B$  para o  $Mn_2Ge$ ;  $4,1 \mu_B$  e  $-4,0 \mu_B$  para o  $Mn_2Sn$  e  $4,2 \mu_B$  e  $-4,2 \mu_B$  para o  $Mn_2Pb$ . Estes resultados indicam que os átomos de Mn estão na configuração de alto *spin* e estado de oxidação  $Mn^{3+}$ . Apenas a liga  $Mn_2Si$  apresenta momento magnético por Mn mais abaixo de  $4,0 \mu_B$ , porém com valores bem acima de  $\sim 1,3 \mu_B$  obtidos a partir do cálculo GGA-PBE

Como observado na Tabela 10, a partir dos cálculos HSE06, as ligas  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ) continuam em acordo com a regra rSP, uma vez que o momento magnético total por

célula é a zero em sua configuração magnética mais estável (FCF). Além disso, observou-se que os valores dos momentos magnéticos por átomo de manganês são próximos  $4 \mu_B$  (configuração de alto *spin*) conforme predito pela regra rK e ratificada por meio dos cálculos HSE06.

Tabela 11. Parâmetro de rede, momento magnético por átomo Mn (4c e 4b), momento magnético total da célula convencional, configuração de *spin* e estado de oxidação (EO) do átomo Mn para as ligas  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ) na configuração magnética FCF utilizando funcional híbrido HSE06.

<b>Configuração Magnética</b>	<b>a (Å)</b>	<b>Mn(4c) (<math>\mu_B</math>)</b>	<b>Mn(4b) (<math>\mu_B</math>)</b>	<b>Total (<math>\mu_B</math>)</b>	<b><i>Spin</i></b>	<b>EO</b>
<b>Mn<sub>2</sub>Si</b>	5,39	3,5	-3,4	0,0	Alto	Mn <sup>3+</sup>
<b>Mn<sub>2</sub>Ge</b>	6,61	3,9	-3,8	0,0	Alto	Mn <sup>3+</sup>
<b>Mn<sub>2</sub>Sn</b>	6,02	4,1	-4,0	0,0	Alto	Mn <sup>3+</sup>
<b>Mn<sub>2</sub>Pb</b>	6,21	4,2	-4,2	0,0	Alto	Mn <sup>3+</sup>

### 4.3 Estudo das propriedades eletrônicas das estruturas magnéticas

A fim de estudar as propriedades eletrônicas das ligas  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ), a densidade total de estados (DOS), a densidade parcial de estados por átomo (PDOS) e a densidade projetada (pDOS) foram calculadas, levando em consideração os diferentes tipos de configurações magnéticas previamente apresentadas: FCF, AFM, FM e DM. Uma primeira análise é apresentada a partir dos resultados de cálculos GGA-PBE. Em seguida, é apresentado os resultados obtidos por meio de cálculos HSE06. Por fim, é apresentado um estudo comparativo entre os resultados obtidos, conforme mostrado nas seções a seguir.

#### 4.3.1 Mn<sub>2</sub>Si

Como discutido anteriormente, o  $Mn_2Si$  apresenta apenas dois tipos de configurações magnéticas convergidas: FCF e DM. A partir de cálculos GGA-PBE, a Figura 17 (a) apresenta a TDOS para a configuração FCF, onde no nível de Fermi ( $E_F$ ) o *bandgap* é 0 eV para o canal de *spin* majoritário, enquanto que para o canal de *spin* minoritário o *bandgap* é igual 0,138 eV. Este comportamento eletrônico indica que o sistema  $Mn_2Si$  apresenta característica de material

semicondutor *spin gapless*. Sendo assim, o  $\text{Mn}_2\text{Si}$  pode ser classificado como um composto do tipo *fully-compensated ferrimagnetic spin-gapless semiconducting* FCF-SGS, conforme já previsto anteriormente por Xu et al.[22] e J. Zhang et al.[10,11]. Por outro lado, a Figura 17 (b) mostra a TDOS para a configuração DM. Ambos os canais *spin* majoritário e minoritário não apresentam *bandgaps* no nível de Fermi ( $E_F$ ), mostrando assim, comportamento condutor.

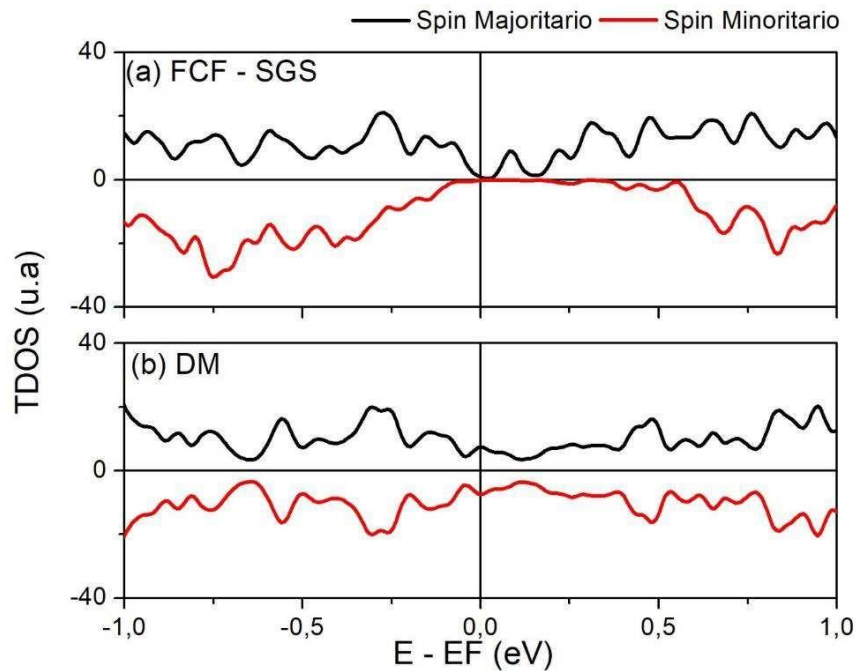


Figura 17. TDOS do  $\text{Mn}_2\text{Si}$  nas configurações magnéticas: (a) FCF-SGS e (b) DM com comportamento condutor. Cálculos realizados a partir do funcional GGA-PBE.

A Figura 18 mostra a PDOS do  $\text{Mn}_2\text{Si}$  na configuração magnética FCF-SGS, indicando a contribuição individual de cada átomo presente na liga. Observa-se que para o canal de *spin* majoritário, o topo da banda de valência (TBV) e o fundo da banda de condução (FBC) possuem características eletrônicas proveniente dos níveis de Kohn-Sham (KS) dos átomos Mn(4b) e Mn(4c). Para o canal de *spin* minoritário, o TBV é determinada por mistura dos níveis KS relativos aos átomos de Mn(4b) e Mn(4c) e o FBC é majoritariamente definido por níveis KS advindos dos átomos de Mn(4b).

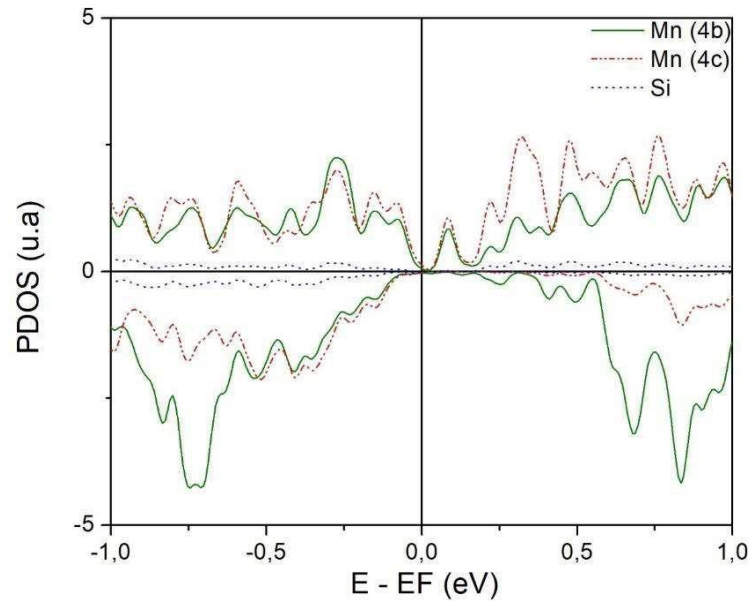


Figura 18. PDOS do  $\text{Mn}_2\text{Si}$ , indicando a contribuição individual de cada átomo na configuração FCF-SGS. Resultados obtidos a partir de cálculo GGA-PBE.

De maneira mais detalhada, as Figuras 19 (a)-(c), mostram a pDOS para os níveis KS do tipo  $s$ ,  $p$  e  $d$ . De forma geral, os resultados mostram quebra de degenerescência dos estados de simetria  $t_{2g}$  [ $d(xz)$ ,  $d(xy)$ ,  $d(yz)$ ] e  $e_g$  [ $d(z^2)$ ,  $d(x^2-y^2)$ ], assim como das projeções  $p(x)$ ,  $p(y)$  e  $p(z)$ . A Figura 19 (a) mostra que para o átomo de Mn(4b), no canal de *spin* majoritário, há ocorrência de certa mistura dos níveis  $e_g$  [ $d(z^2)$  e  $d(x^2-y^2)$ ], com maior prevalência  $d(z^2)$  para a formação da natureza FCF-SGS do composto. No canal de *spin* minoritário verifica-se forte hibridização dos níveis  $d(xz)$ ,  $d(z^2)$ ,  $d(xy)$ ,  $d(yz)$  e  $d(x^2-y^2)$ , tanto no TBV quanto no FBC. A Figura 19(b), indica a contribuição do átomo de Mn(4c) para a formação do TBV e FBC do  $\text{Mn}_2\text{Si}$ . Para o canal de *spin* majoritário, observa-se a mistura dos níveis  $e_g$  [ $d(z^2)$  e  $d(x^2-y^2)$ ], com maior contribuição do  $d(x^2-y^2)$  no TBV. Para o canal de *spin* minoritário verifica-se maior presença dos níveis  $d(z^2)$ , tanto no TBV quanto no FBC. Para o átomo de Si, a Figura 19 (c) mostra que os níveis  $s$ ,  $p(x)$ ,  $p(y)$  e  $p(z)$ , contribuem para a formação das bandas de valência (BV) e condução (BC) do  $\text{Mn}_2\text{Si}$ . Os níveis  $s$  estão presentes principalmente nas regiões de energia próximas a  $-0,25$  eV e  $\sim 0,5$  eV. Já os níveis  $p(x)$ ,  $p(y)$  e  $p(z)$  contribuem para a formação das bandas de valência e condução.

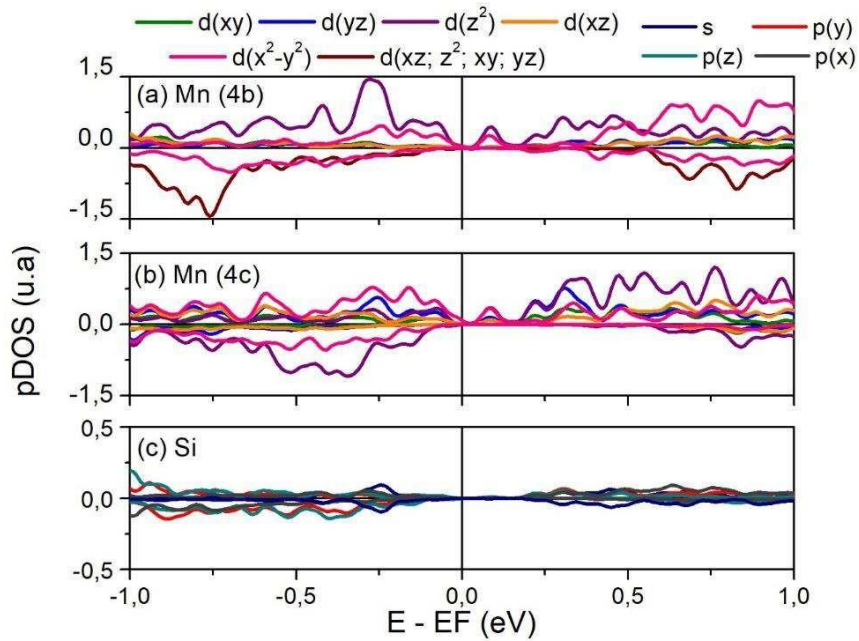


Figura 19. pDOS da liga  $Mn_2Si$  na configuração FCF-SGS para os átomos: (a) Mn (4b); (b) Mn (4c); (c) Si. Resultados obtidos a partir de cálculo GGA-PBE.

Além de cálculos realizados utilizando o funcional de troca e correlação GGA-PBE, o funcional híbrido HSE06 também foi considerado com a finalidade de analisar de forma mais precisa o comportamento eletrônico do  $Mn_2Si$  na configuração magnética mais estável FCF. Para isso, a TDOS, PDOS e pDOS foram determinadas e analisadas. A Figura 20 mostra a TDOS para o  $Mn_2Si$ , onde não é observado *bandgap* para o canal do *spin* majoritário, enquanto que para o canal do *spin* minoritário existe um *bandgap* igual 0,956 eV. De forma diferente ao obtido por meio do cálculo GGA-PBE, os resultados HSE06 indicam que o sistema  $Mn_2Si$  não apresenta comportamento *spin gapless* (FCF-SGS), mas sim *half-metallic* (HM-FCF).

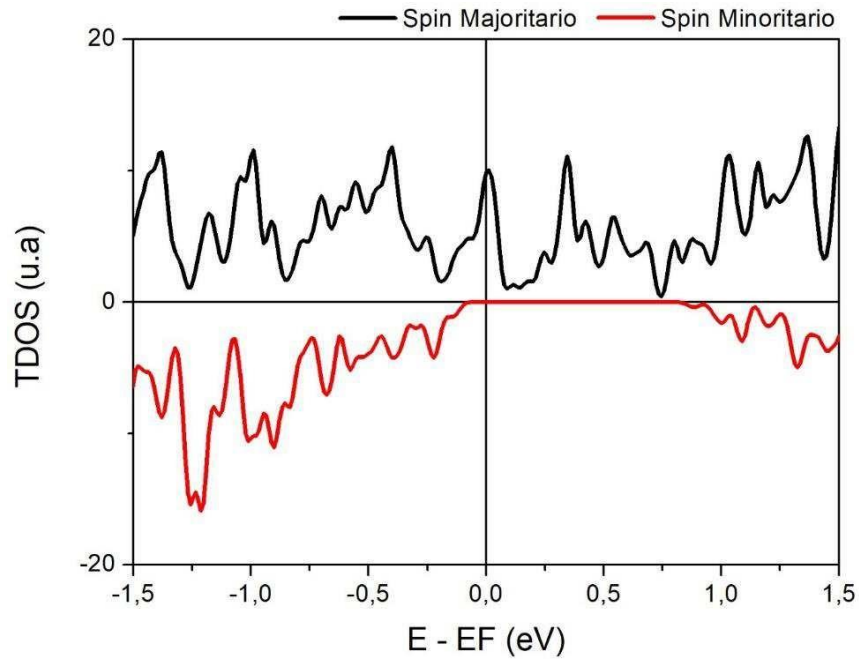


Figura 20. TDOS para a liga  $Mn_2Si$  na configuração HM-FCF, onde o momento magnético total do sistema é igual a zero. Resultados obtidos a partir do funcional híbrido HSE06.

De acordo com a Figura 21, a PDOS mostra que o comportamento condutor, para o canal de *spin* majoritário, é resultado da contribuição dada principalmente pelos átomos de Mn(4c). Por outro lado, o *bandgap* observado no canal de *spin* minoritário é caracterizado principalmente por níveis provenientes do átomo de Mn (4c) no TBV e de uma maior mistura de níveis provenientes dos átomos Mn(4b) e Mn(4c) no FBC.

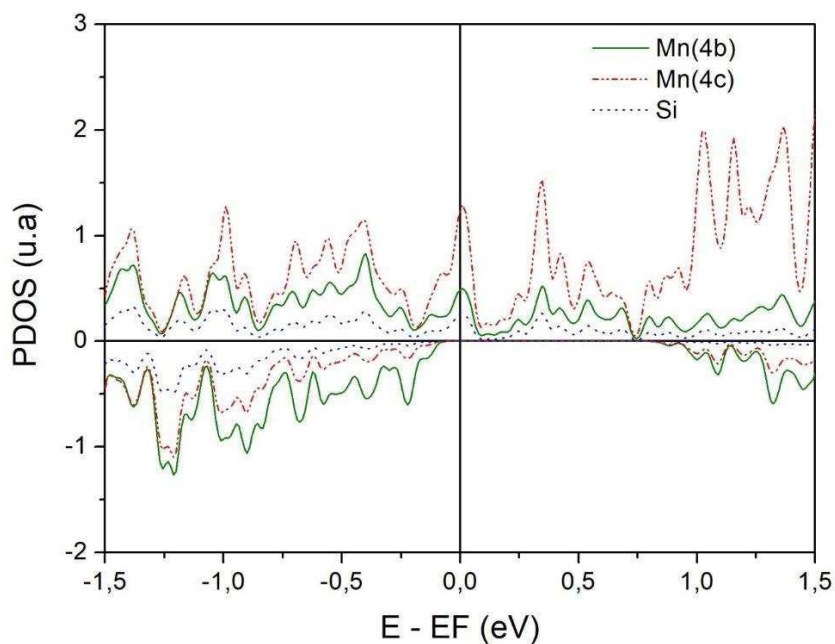


Figura 21. PDOS com a contribuição individual de cada átomo presente na liga  $Mn_2Si$ . Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional híbrido HSE06.

A Figura 22 (a)-(c) apresenta a pDOS para os níveis KS do tipo  $s$ ,  $p$  e  $d$ . Diferentemente do cálculo GGA-PBE, onde é observada a quebra de degenerescência dos níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$ , o cálculo HSE06 mostra que os níveis de simetria  $t_{2g}$  e  $e_g$  são degenerados. A Figura 22 (a) mostra que os níveis  $t_{2g}$  do átomo de Mn(4b) contribui para a formação das bandas do canal de  $spin$  majoritário, com ausência de *bandgap*. Por outro lado, para o canal de  $spin$  minoritário os níveis  $e_g$  também são degenerados e estão presentes no TBV e no FBC. Já a Figura 20 (b) mostra que os níveis degenerados  $e_g$  do átomo de Mn (4c) contribuem fortemente para a formação das bandas do canal de  $spin$  majoritário. Para o canal de  $spin$  minoritário os níveis degenerados  $t_{2g}$  estão presentes na BV para energias menores que -1,0 eV, assim como na BC, estão presentes em energias acima de 1,0 eV. Como observado na Figura 22 (c), os níveis p ( $p(x)$ ,  $p(y)$  e  $p(z)$ ) do átomo de Si são degenerados e contribuem para formação das BV e BC na região do nível de Fermi. Porém, é importante destacar que a contribuição do Si é menor que as contribuições dadas pelos átomos de Mn(4b) e Mn(4c). Para o canal de  $spin$  majoritário observa-se contribuição dos níveis KS do tipo  $p$  para a formação das bandas presente no nível de Fermi. No canal de  $spin$  minoritário, verifica-se maior presença de níveis na BV e pouca contribuição na BC.

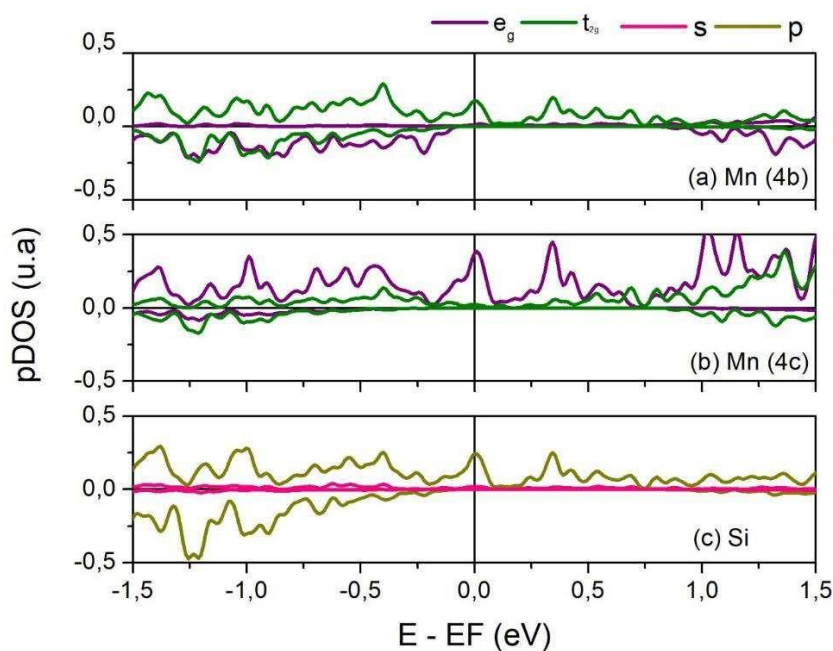


Figura 22. pDOS da liga  $Mn_2Si$  com configuração magnética HM-FCF para os átomos: (a) Mn (4b); (b) Mn (4c); (c) Si. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional híbrido HSE06.

O estudo das propriedades eletrônicas e magnéticas da liga  $Mn_2Si$  foi realizado a partir de cálculos nas aproximações GGA-PBE e híbrido HSE06. Os resultados apresentados mostraram-se divergentes. Isto é, a partir do cálculo GGA-PBE a liga  $Mn_2Si$  possui característica FCF-SGS, em acordo com os resultados apresentados por Xu et al.[22] e J. Zhang et al.[10,11]. Por outro lado, uma característica HM-FCF foi determinada a partir do estudo HSE06. Observou-se que esta divergência na descrição da natureza magnética do  $Mn_2Si$  tem relação com as diferenças na descrição dos níveis de KS do tipo  $d$ , para cada cálculo realizado. A partir da análise GGA-PBE destacou-se uma forte quebra de degenerescência dos níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$ , fato não observado no cálculo HSE06, conforme mostrado nas Figuras 18 e 22. Além disso, é possível notar significativo aumento do *bandgap* na região do nível de Fermi, de 0,138 eV no GGA-PBE para 0,956 eV no HSE06.

Partindo do pressuposto que o funcional HSE06 permite uma melhor descrição eletrônica dos níveis fortemente localizados, em detrimento ao GGA-PBE, pode-se inferir que:

- i) as quebras de degenerescência nos níveis  $p$  e  $d$ , observadas a partir do cálculo GGA-PBE, não representam de forma correta o comportamento desses níveis no  $Mn_2Si$ ;
- ii) o comportamento magnético do  $Mn_2Si$  tem forte dependência do posicionamento dos níveis  $d$  dos átomos de manganês e desta maneira caracterizá-lo como FCF-SGS é incorreto;
- iii) a descrição eletrônica dada através do HSE06 é mais precisa, posicionando os níveis  $d$  dos átomos de manganês de forma mais acertada, o que permite caracterizar a liga  $Mn_2Si$  como um material HM-FCF.

#### 4.3.2 $Mn_2Ge$

Conforme discutido anteriormente, a liga  $Mn_2Ge$  pode apresentar três tipos de configurações magnéticas: FCF, FM e DM. A Figura 23 (a) mostra a TDOS da liga  $Mn_2Ge$  na configuração FCF, determinada a partir de cálculos GGA-PBE. Nota-se comportamento condutor para o canal de *spin* majoritário, enquanto que para o canal de *spin* minoritário um

*bandgap* de 0,959 eV é observado no nível de Fermi. Desta forma, o sistema é HF-FCF. Por outro lado, as configurações AFM e DM possuem comportamento condutor, conforme mostrado nas figuras 23(b) e (c), respectivamente.

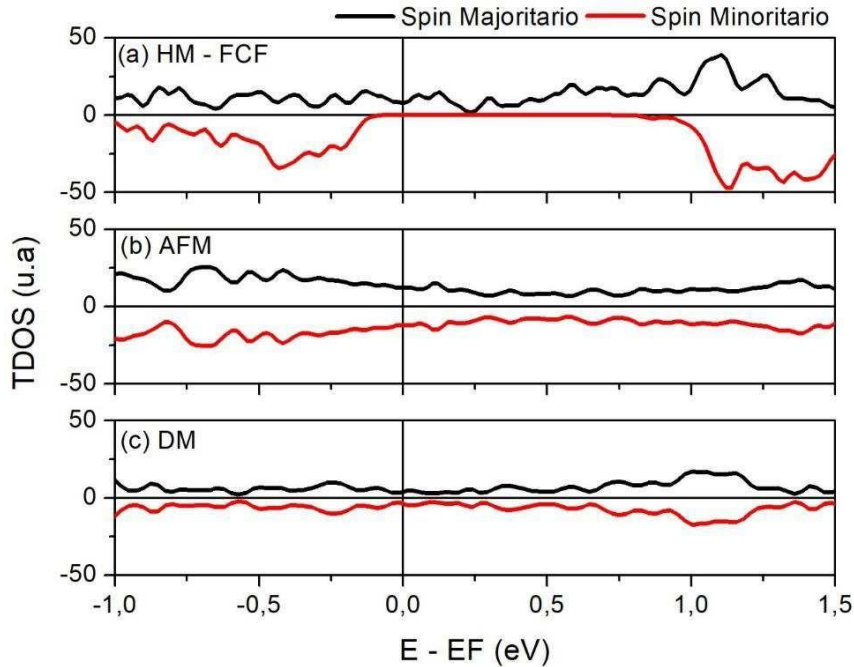


Figura 23. TDOS da liga  $Mn_2Ge$  nas configurações magnéticas: (a) HM-FCF, (b) AFM e (c) DM. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional GGA-PBE.

A Figura 24 mostra a PDOS para a liga  $Mn_2Ge$  na configuração magnética HM-FCF. Observa-se que para o canal de *spin* majoritário, as bandas no entorno do nível de Fermi são formadas pela mistura de níveis de KS provenientes dos átomos de Mn(4b) e Mn(4c). Já no canal de *spin* minoritário, o TBV e o FBC são determinados principalmente por níveis KS relativos aos átomos de Mn(4b).

De maneira mais detalhada, as Figuras 25 (a)-(c), mostram a pDOS para os níveis de KS dos tipos *s*, *p* e *d* dos átomos constituintes da liga  $Mn_2Ge$ . De forma geral, os resultados mostram a quebra de degenerescência dos estados de simetria  $t_{2g}$  e  $e_g$ , assim como das projeções  $p(x)$ ,  $p(y)$  e  $p(z)$ . A Figura 25 (a), relativa ao átomo de Mn(4b), indica para o canal de *spin* majoritário a mistura de níveis KS  $d(z^2)$  e  $d(x^2-y^2)$  na região do nível de Fermi. Já para o canal de *spin* minoritário uma maior contribuição de níveis  $d(xz)$  e  $d(yz)$  no TBV, e no FBC há maior contribuição dos níveis KS  $d(z^2)$  e  $d(xy)$ . A Figura 25 (b), mostra para o canal de *spin* majoritário, uma mistura entre *d*. Já para o canal de *spin* minoritário, os níveis KS  $d(z^2)$ ,  $d(x^2-y^2)$  contribuem principalmente para a formação do TBV e o FBC.

A contribuição do Ge é indicada na Figura 25 (c). Observa-se que os níveis  $p(x)$ ,  $p(y)$  e  $p(z)$  contribuem majoritariamente para a formação da BV em ambos os canais de *spin*. Já a BC é formada majoritariamente pelas projeções  $p(x)$  e  $p(z)$ .

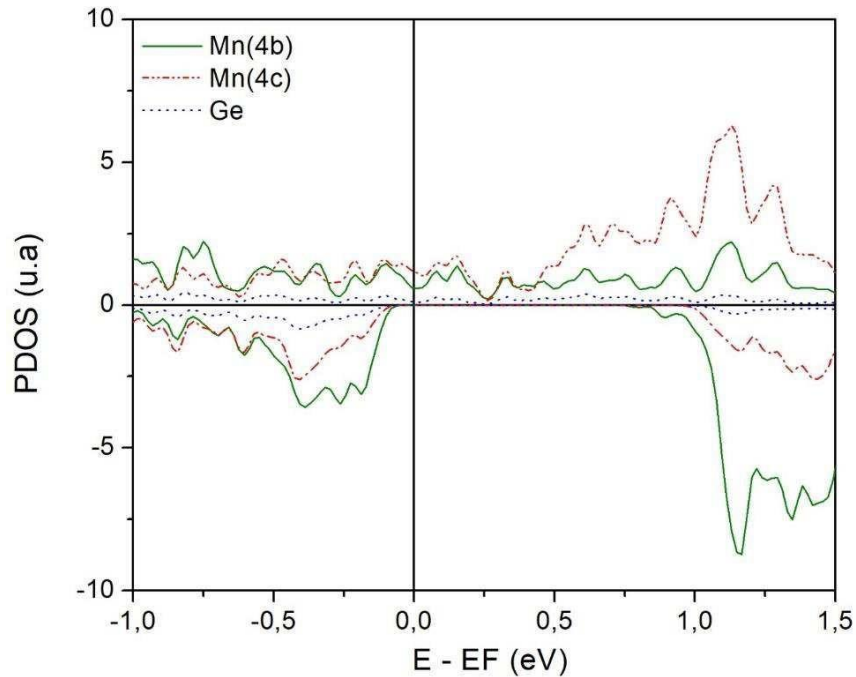


Figura 24. PDOS para  $Mn_2Ge$  com a contribuição individual de cada átomo na configuração HM-FCF. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional GGA-PBE.

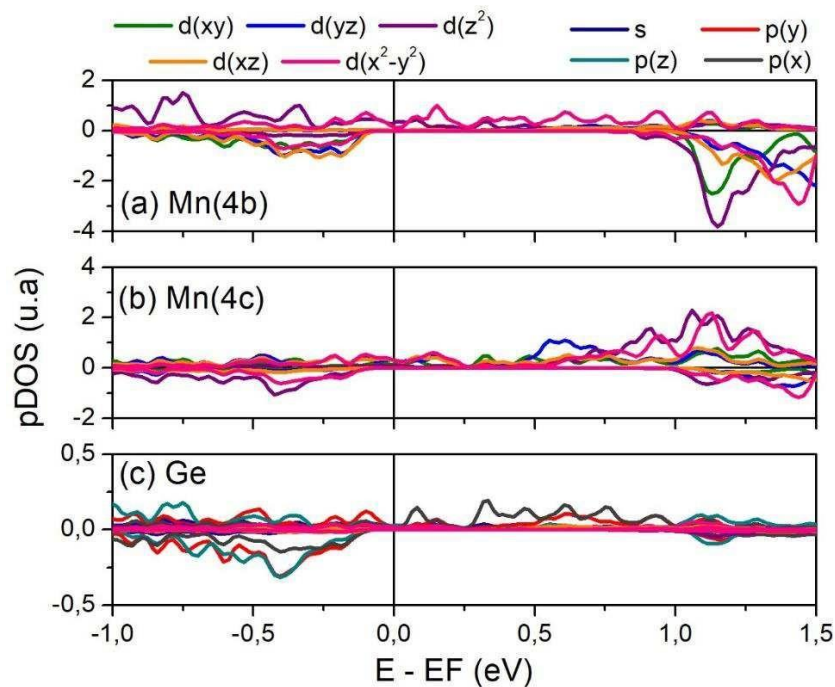


Figura 25. pDOS mostrando a contribuição de cada orbital atômico da liga  $Mn_2Ge$  na configuração HM-FCF: (a) Mn (4b); (b) Mn (4c); (c) Ge. Resultados obtidos a partir de cálculo autoconsciente GGA – PBE.

Além dos cálculos realizados utilizando o funcional de troca e correlação GGA-PBE, o funcional híbrido HSE06 foi empregado com a finalidade de analisar de forma mais precisa o comportamento eletrônico do  $Mn_2Ge$  na configuração HM-FCF. Para isso, a TDOS, PDOS e pDOS foram determinadas e analisadas. A Figura 26 mostra que a característica HM-FCF permanece, porém, quando comparado com os resultados obtidos pelos cálculos GGA-PBE, o *bandgap* obtido é menor, dado por 0,657 eV no canal de *spin* minoritário. A PDOS é mostrada na Figura 27, indicando que para o canal de *spin* majoritário, a região no entorno do nível de Fermi é formada principalmente por níveis do Mn(4c). Por outro lado, o TBV e o FBC no canal de *spin* minoritário são caracterizados principalmente por níveis KS provenientes do átomo de Mn (4b).

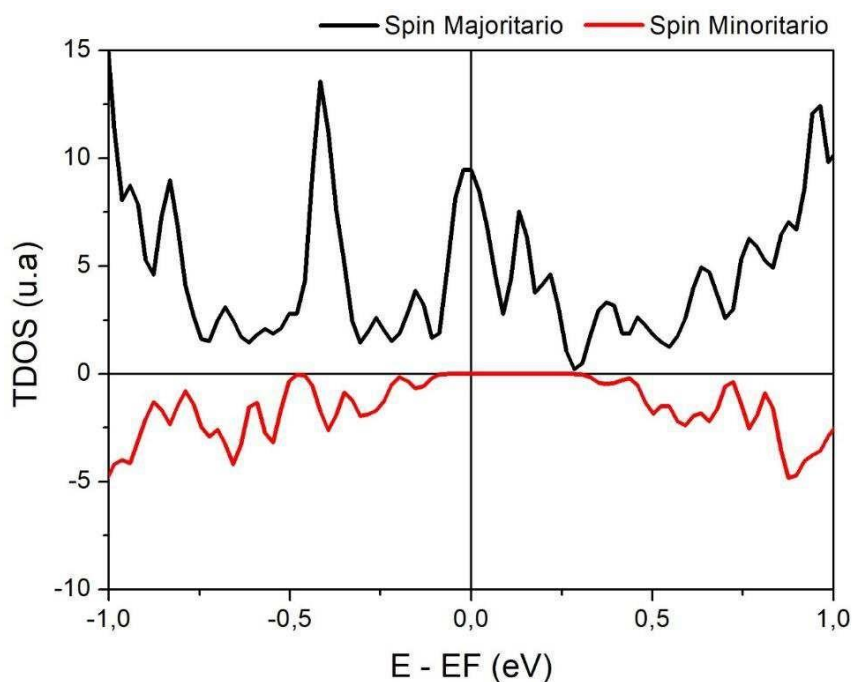


Figura 26. TDOS do  $Mn_2Ge$  na configuração HM-FCF, onde o momento magnético total do sistema é igual a zero. Resultados obtidos a partir do funcional híbrido HSE06.

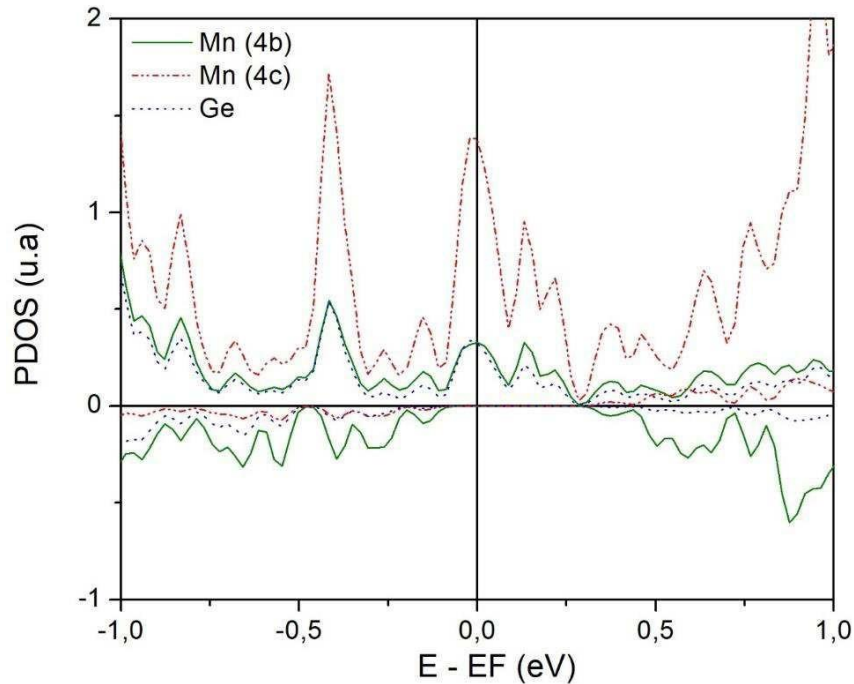


Figura 27. PDOS para  $\text{Mn}_2\text{Ge}$  com a contribuição individual de cada átomo na configuração HM-FCF. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional híbrido HSE06.

A Figura 28 (a)-(c) apresenta a pDOS para os níveis KS  $s$ ,  $p$  e  $d$ . Diferentemente do cálculo GGA-PBE, onde são observadas quebras de degenerescência dos níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$ , o cálculo HSE06 mostra estados degenerados. Na Figura 28 (a), para o canal de *spin* majoritário, há uma prevalência de níveis  $e_g$  do Mn(4b) na região do nível de Fermi. Por outro lado, para o canal de *spin* minoritário, os níveis  $t_{2g}$  estão majoritariamente presentes no TBV e no FBC. Já a Figura 28(b) mostra que os níveis  $t_{2g}$  do átomo de Mn(4c) contribuem fortemente para a formação das bandas do canal de *spin* majoritário, inclusive região do nível de Fermi. Na figura 26(c), é observado que os níveis  $p$  do Ge contribuem principalmente para a formação da BV e também estão presentes no nível de Fermi, no canal de *spin* majoritário.

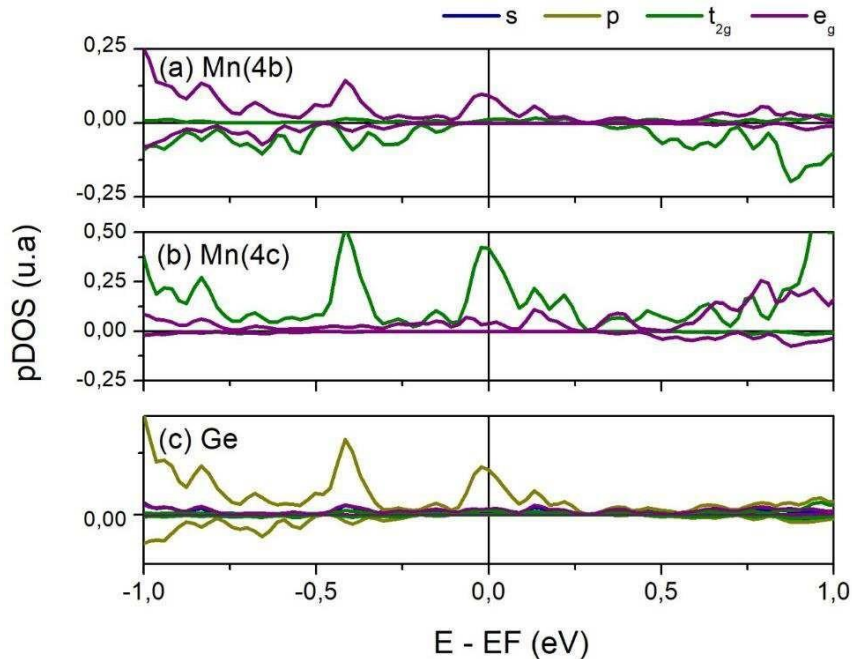


Figura 28. pDOS da liga  $Mn_2Ge$  na configuração FCF-SGS para os átomos: (a) Mn (4b); (b) Mn (4c); (c) Si. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional híbrido HSE06.

O estudo das propriedades eletrônicas e magnéticas da liga  $Mn_2Ge$  foi realizado a partir de cálculos nas aproximações GGA-PBE e híbrido HSE06. Os resultados apresentados mostraram-se concordantes. Isto é, a partir do cálculo GGA-PBE e HSE06 a liga  $Mn_2Ge$  observou-se a característica HM-FCF do composto. Esse resultado está de acordo com trabalhos encontrados na literatura, como o de Azhar e Majidi[25], o de Fujii, Ishida e Asano[28] e o de Ma et al.[29].

Entretanto, notou-se diferenças na descrição dos níveis KS  $p$  e  $d$ , em função do tipo de funcional utilizado, conforme mostrado nas figuras 25 e 28. A partir da análise GGA-PBE destacou-se uma forte quebra de degenerescência dos níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$ , fato esse não observado no cálculo HSE06. Assim, apesar do comportamento magnético e condutor do material não apresentar mudanças em função do tipo de método de cálculo utilizado, o cálculo HSE06, mostrou-se melhor em descrever os níveis  $p$  e  $d$ . Mudanças no valor do *bandgap* também foram observadas a depender do método sendo utilizado: com GGA-PBE, o *gap* possui 0,959 eV e com HSE06, possui 0,657 eV.

Portanto, levando em conta que o funcional HSE06 permite uma melhor descrição eletrônica para níveis fortemente localizados, em detrimento ao GGA-PBE, pode-se inferir que:

- i) as quebras de degenerescência nos níveis  $p$  e  $d$ , observadas a partir do cálculo GGA-PBE, não representam de forma correta o comportamento desses níveis no  $\text{Mn}_2\text{Ge}$ ;
- ii) a descrição eletrônica dada através do HSE06 é mais precisa, posicionando os níveis  $d$  dos átomos de manganês de forma mais acertada, o que confirma que o  $\text{Mn}_2\text{Ge}$  é um material do tipo HM-FCF.

### 4.3.3 $\text{Mn}_2\text{Sn}$

Foram determinadas as densidades de estados da liga  $\text{Mn}_2\text{Sn}$  nas três possíveis configurações magnéticas, FCF, AFM e FM, sendo a FCF a energeticamente mais estável. As Figuras 29, 30 e 31 mostram, respectivamente a TDOS, PDOS e pDOS, calculadas a partir do funcional GGA-PBE. De acordo com os resultados, a Figura 29 (a) mostra que o  $\text{Mn}_2\text{Sn}$  pode apresentar natureza magnética FCF-SGS, onde para o canal de  $spin$  majoritário o bandgap é zero, enquanto que para o  $spin$  minoritário o *bandgap* é 0,283 eV. Ma et al.[29] apresentam resultado semelhante, porém classifica o  $\text{Mn}_2\text{Sn}$  com “near” HM. Por outro lado, nas configurações magnéticas AFM e FM, o  $\text{Mn}_2\text{Sn}$  apresenta comportamento condutor, conforme mostrado nas Figuras 29 (b) e (c), respectivamente.

A Figura 30 mostra a PDOS para a liga  $\text{Mn}_2\text{Sn}$  na configuração FCF-SGS, indicando a contribuição individual de cada átomo. Observa-se que para o canal de  $spin$  majoritário, o TBV e o FBC, possuem características eletrônicas provenientes dos níveis KS dos átomos de Mn(4b) e Mn(4c), com predominância de níveis KS do Mn(4c) em torno do nível de Fermi. Para o canal de  $spin$  minoritário, o TBV e o FBC são determinados principalmente por níveis KS provenientes dos átomos de Mn(4b).

As Figuras 31 (a)-(c), mostram a pDOS para os níveis KS  $s$ ,  $p$  e  $d$ . De forma geral, os resultados mostram a quebra de degenerescência dos estados de simetria  $t_{2g}$  e  $e_g$ , assim como das projeções  $p(x)$ ,  $p(y)$  e  $p(z)$ . A Figura 31 (a), mostra os resultados para o átomo de Mn(4b). Observa-se que no canal de  $spin$  majoritário, há ocorrência de mistura de níveis  $d(z^2)$  e  $d(x^2-y^2)$ , com maior prevalência  $d(x^2-y^2)$  na região do nível de Fermi. No canal de  $spin$  minoritário verifica-se forte hibridização dos níveis  $d(xz)$ ,  $d(z^2)$ ,  $d(xy)$ ,  $d(yz)$  e  $d(x^2-y^2)$ , tanto no TBV quanto no FBC.

A Figura 31 (b) mostra para o átomo de Mn(4c), no canal de  $spin$  majoritário, uma mistura dos níveis KS  $d(xy)$ ,  $d(xz)$  e  $d(yz)$ , com maior contribuição do  $d(xz)$  no entorno do

nível de Fermi. Para o canal de *spin* minoritário verifica-se maior presença dos níveis  $d(x^2-y^2)$ , tanto no TBV quanto no FBC. A Figura 31 (c) mostra que os níveis  $p(x)$  do Sn estão presentes na região do nível de Fermi, formando o TBV e o FBC, para o canal de *spin* majoritário. No canal de *spin* minoritário há uma mistura dos níveis KS  $p(y)$  e  $p(z)$  na formação da BV. Além disso, a contribuição dos níveis KS para formação da BC acima de 0,50 eV, é bastante reduzida.

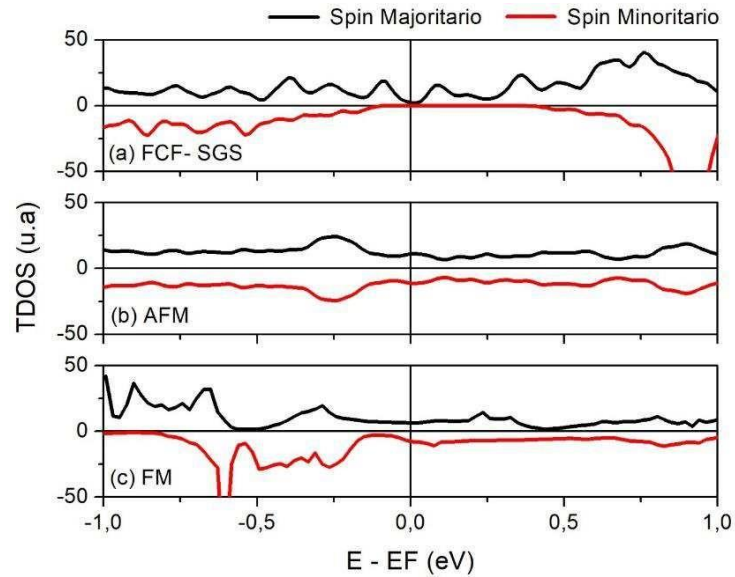


Figura 29. TDOS do  $Mn_2Sn$  nas configurações magnéticas: (a) FCF-SGS e (b) AFM (c) DM. Feito através de cálculo autoconsistente GGA – PBE.

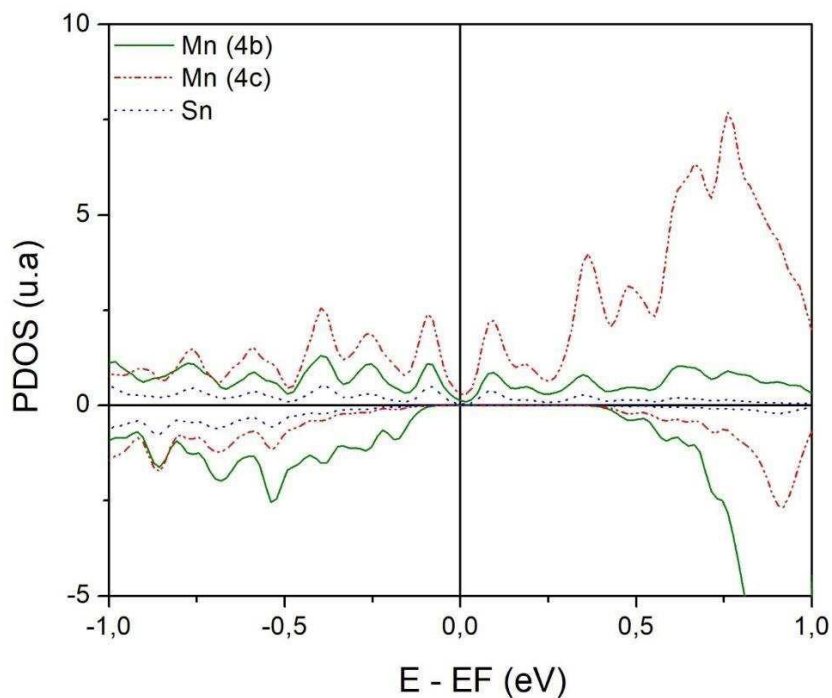


Figura 30. PDOS do  $Mn_2Sn$  com a contribuição individual de cada átomo na configuração FCF – SGS. Resultados obtidos a partir de cálculo com o funcional GGA-PBE.

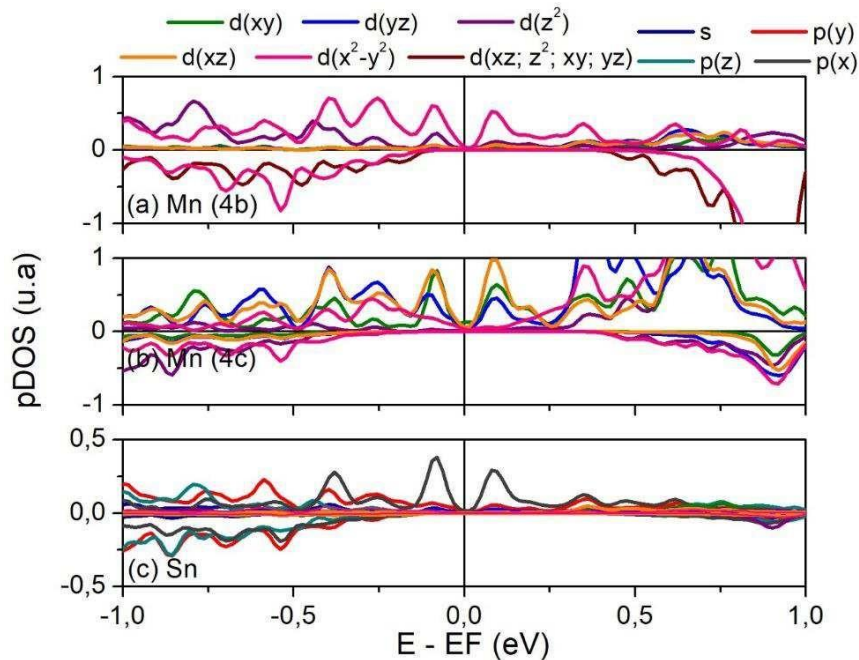


Figura 31. pDOS da liga  $Mn_2Sn$  na configuração FCF-SGS para os átomos: (a) Mn (4b); (b) Mn (4c); (c) Sn. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional GGA-PBE.

A fim de analisar mais precisamente as características eletrônicas do composto  $Mn_2Sn$ , na configuração FCF-SGS, a DOS, PDOS e pDOS foram novamente levantadas a partir do funcional híbrido HSE06. De acordo com a TDOS, mostrada na Figura 32, é possível observar que para o sistema apresenta comportamento HM-FCF. Isto é, comportamento condutor no canal de *spin* majoritário e *bandgap* de 0,130 eV no canal de *spin* minoritário. Diferentemente do resultado apresentado a partir do cálculo GGA-PBE, o cálculo HSE06 mostra que a liga  $Mn_2Sn$  possui características HM-FCF ao invés de FCF-SGS.

A Figura 33 apresenta a PDOS, indicando que para o canal de *spin* majoritário, o comportamento condutor é resultado da contribuição dada principalmente pelo átomo de Mn(4c). O *bandgap* observado no canal de *spin* minoritário é caracterizado principalmente por níveis provenientes do átomo de Mn (4c) no TBV e no FBC.

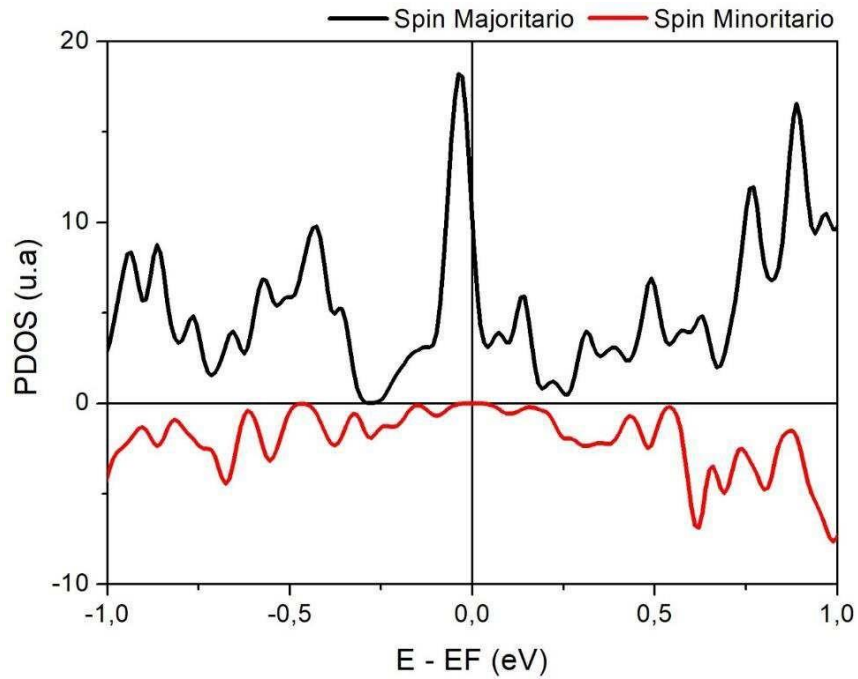


Figura 32. TDOS da liga  $\text{Mn}_2\text{Sn}$  na configuração HM-FCF, onde o momento magnético total do sistema é igual a zero. Resultados obtidos a partir do funcional híbrido HSE06.

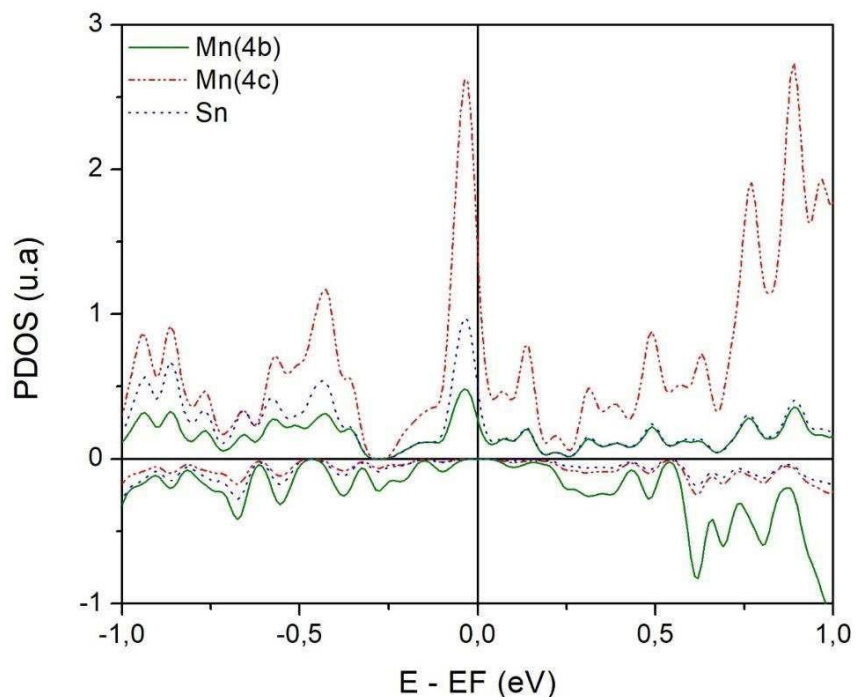


Figura 33. PDOS para o  $\text{Mn}_2\text{Sn}$  com a contribuição individual de cada átomo presente na liga. Resultados obtidos a partir do funcional híbrido HSE06.

A Figura 34 (a)-(c) apresenta a pDOS para os níveis KS  $s$ ,  $p$  e  $d$ . Diferentemente do cálculo GGA-PBE, onde é observada a quebra de degenerescência dos níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$ , o cálculo

HSE06 mostra que os níveis  $t_{2g}$  são degenerados, assim como os níveis  $e_g$ . A Figura 34 (a) mostra que os níveis  $t_{2g}$  do átomo de Mn (4b) contribuem majoritariamente para a formação das BV no canal de *spin* majoritário, inclusive na região em torno do nível de Fermi. Já a BC é formada pelas contribuições dos níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$ . A Figura 34 (b) mostra que para o canal de *spin* majoritário, o átomo Mn(4) contribui de forma reduzida com níveis  $e_g$  na região do nível de Fermi. A contribuição mais significativa para formação das bandas, vem dos níveis degenerados  $t_{2g}$  e  $e_g$ , contribuindo para a formação da BC no canal de *spin* minoritário. A figura 34 (c) indica que os níveis degenerados  $p$  do átomo de Sn contribuem principalmente para a formação da BV nos canais de *spin* majoritário e minoritário, além de marcar presença na região do nível de Fermi para o canal de *spin* majoritário.

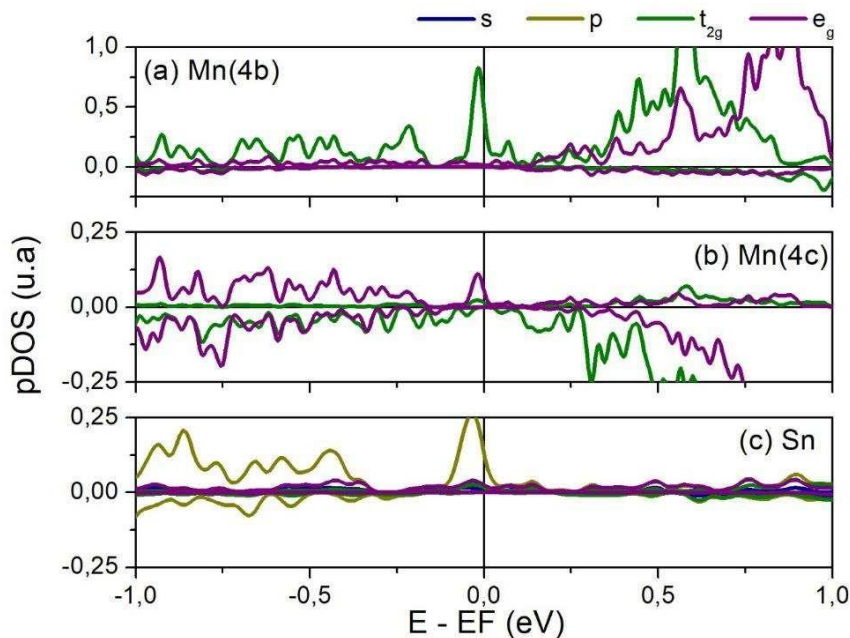


Figura 34. pDOS da liga  $Mn_2Sn$  na configuração FCF-SGS para os átomos: (a) Mn (4b); (b) Mn (4c); (c) Si. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional híbrido HSE06.

O estudo do comportamento eletrônico do sistema  $Mn_2Sn$  foi realizada a partir de cálculos nas aproximações GGA-PBE e híbrido HSE06. Os resultados apresentados mostraram-se divergentes. Isto é, a partir do cálculo GGA-PBE a liga  $Mn_2Sn$  possui característica FCF-SGS. Por outro lado, uma característica HM-FCF foi determinada a partir do estudo HSE06. Observou-se que esta divergência na descrição da natureza magnética do  $Mn_2Sn$  tem relação com as diferenças de posicionamento dos níveis KS  $p$  e  $d$ , para cada tipo de cálculo. A partir da análise GGA-PBE destacou-se uma forte quebra de degenerescência dos níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$ , o que

não observado no cálculo HSE06, conforme mostrado nas figuras 31 e 34. Além disso, também é possível verificar que houve mudanças nos valores de *bandgaps* observados no nível de Fermi. Utilizando de método com funcional GGA-PBE, o *bandgap* é 0,283 eV, enquanto que a partir do funcional híbrido HSE06, esse valor muda para 0,130 eV.

Partindo do pressuposto que o funcional HSE06 permite uma melhor descrição eletrônica para níveis fortemente localizados, em detrimento ao GGA-PBE, nesse caso também pode-se inferir que:

- i) as quebras de degenerescência nos níveis *p* e *d*, observadas a partir do cálculo GGA-PBE, não representam de forma correta o comportamento desses níveis no  $\text{Mn}_2\text{Sn}$ ;
- ii) o comportamento magnético do  $\text{Mn}_2\text{Sn}$  tem forte dependência com o posicionamento dos níveis *d* dos átomos de manganês e desta maneira caracterizá-lo como FCF-SGS é incorreto;
- iii) a descrição eletrônica dada através do HSE06 é mais precisa, posicionando os níveis *d* dos átomos de manganês de forma mais acertada, o que permite caracterizar o  $\text{Mn}_2\text{Sn}$  como um material HM-FCF.

#### 4.3.4. $\text{Mn}_2\text{Pb}$

Como verificado anteriormente, teoricamente a liga  $\text{Mn}_2\text{Pb}$  pode apresentar três configurações magnéticas distintas: FCF, AFM e FM. A Figura 35 mostra a TDOS para essas três configurações, determinadas através de cálculos utilizando o funcional de troca e correlação GGA-PBE. A Figura 35 (a) mostra o caráter HM-FCF do  $\text{Mn}_2\text{Pb}$ , com *bandgap* de 0,153 eV para o canal de *spin* minoritário e comportamento condutor para o canal de *spin* majoritário. Para as configurações magnéticas AFM e FM, o  $\text{Mn}_2\text{Pb}$  apresenta comportamento condutor, como pode ser visto nas Figuras 35 (b) e (c).

A Figura 36 mostra a PDOS do  $\text{Mn}_2\text{Pb}$  na configuração mais estável HM-FCF. Observa-se que para o canal de *spin* majoritário, a região próxima ao nível de Fermi é caracterizada por níveis majoritariamente provenientes do átomo Mn(4c). Para o canal de *spin* minoritário, o TBV e o FBC são determinados por níveis relativos ao átomo de Mn(4b).

De maneira mais detalhada, as Figuras 37 (a)-(c), mostram a pDOS para os níveis KS *s*, *p* e *d*. De forma geral, os resultados mostram a quebra de degenerescência dos estados de simetria  $t_{2g}$  e  $e_g$ , assim como das projeções  $p(x)$ ,  $p(y)$  e  $p(z)$ . Na Figura 37 (a), observa-se que o

átomo de Mn(4b), no canal de *spin* majoritário, contribui majoritariamente com nível  $d(x^2-y^2)$  para abaixo de EF, enquanto para acima de EF há uma mistura dos níveis  $d(xz)$ ,  $d(z^2)$ ,  $d(xy)$ ,  $d(yz)$  e  $d(x^2-y^2)$ . Já no canal de *spin* minoritário, verifica-se forte mistura dos níveis  $d(xz)$ ,  $d(z^2)$ ,  $d(xy)$ ,  $d(yz)$  e  $d(x^2-y^2)$ , tanto no TBV quanto no FBC. A Figura 37 (b) mostra que a contribuição do átomo de Mn(4c) para a formação das bandas no canal *spin* majoritário e dada pela mistura dos níveis  $d(xz)$ ,  $d(z^2)$ ,  $d(xy)$ ,  $d(yz)$  e  $d(x^2-y^2)$  abaixo e acima do nível de Fermi. Para o canal de *spin* minoritário verifica-se maior presença dos níveis  $d(x^2-y^2)$ , tanto no TBV quanto no FBC. A respeito do átomo de Pb, a Figura 37 (c) mostra que, para o canal de *spin* majoritário, os níveis  $p(x)$  contribuem majoritariamente para a formação das bandas abaixo do nível de Fermi, onde dois picos são observados no intervalo de energia entre -0,5 e V a 0,0 eV. Já na região abaixo de -0,5 eV há uma mistura nos níveis  $p(x)$ ,  $p(y)$  e  $p(z)$ . Para o canal de *spin* minoritário, há a presença da mistura dos níveis  $p(x)$ ,  $p(y)$  e  $p(z)$  para energias abaixo de -0,5 eV.

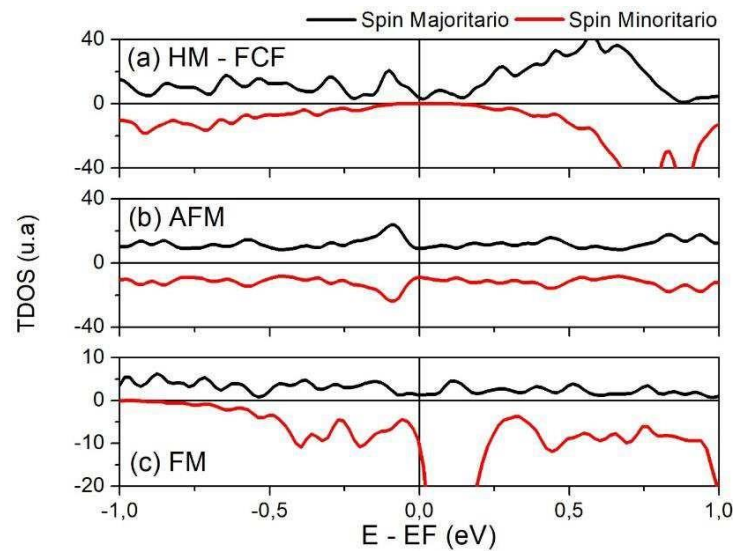


Figura 35. TDOS da liga  $Mn_2Pb$  nas configurações magnéticas: (a) HM-FCF e (b) AFM (c) FM. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional GGA-PBE.

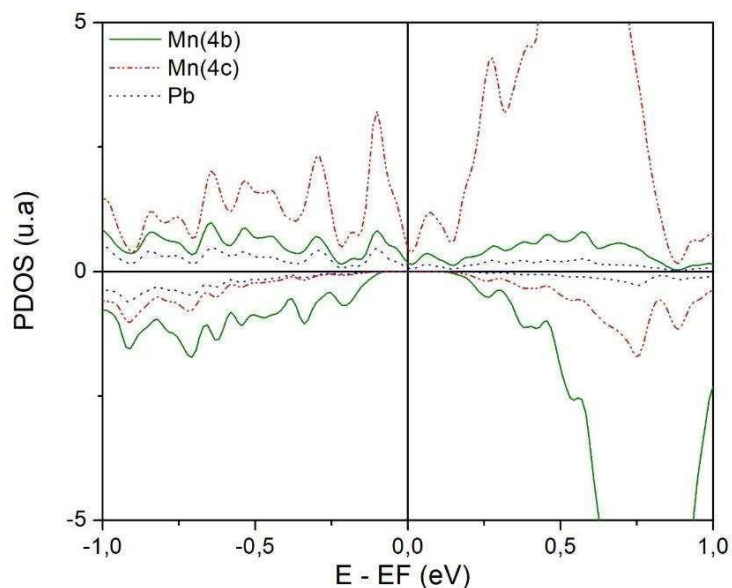


Figura 36. PDOS da liga  $Mn_2Pb$  na configuração HF-FCF. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional GGA-PBE.

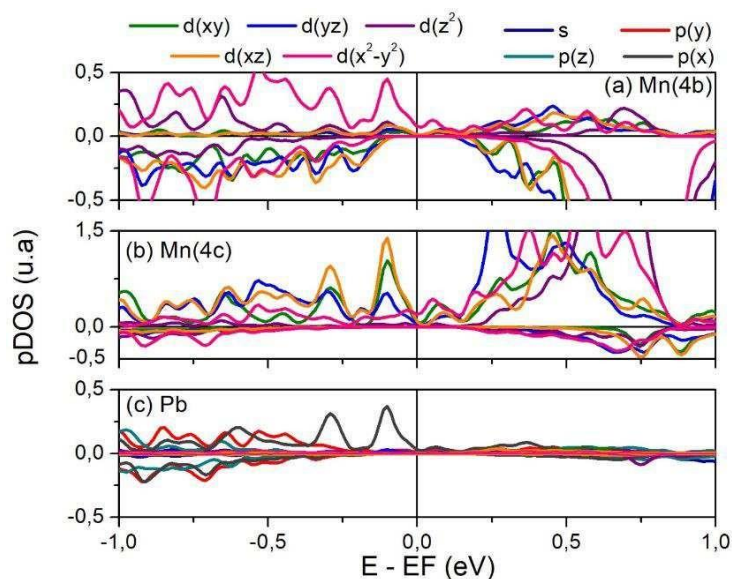


Figura 37. pDOS da liga  $Mn_2Pb$  na configuração HM-FCF para os átomos: (a) Mn (4b); (b) Mn (4c); (c) Si. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional GGA-PBE.

Assim como nos casos anteriores, além de cálculos a partir do GGA-PBE, o funcional híbrido HSE06 também foi considerado com a finalidade de analisar de forma mais precisa o comportamento eletrônico do  $Mn_2Pb$  na configuração magnética FCF. E de forma semelhante,

a TDOS, PDOS e pDOS foram determinadas e analisadas. A Figura 38, mostra a TDOS para a liga  $Mn_2Pb$ , a partir do cálculo HSE06. Para o canal de *spin* majoritário, observa-se comportamento condutor, enquanto que para o canal de *spin* minoritário, é possível observar um pequeno *gap* com valor de aproximadamente 0,291 eV, indicando a natureza HM-FCF da liga  $Mn_2Pb$ . Assim como observado para a liga  $Mn_2Ge$ , os resultados apresentados a partir dos cálculos GGA-PBE e HSE06 apresentam resultados concordantes, embora observou-se um aumento no valor do bandgap de 0,153 eV para 0,291 eV. A Figura 39, apresenta a PDOS com a contribuição individual de cada átomo da liga  $Mn_2Pb$ . Para o canal de *spin* majoritário, a maior contribuição são dos níveis KS provenientes átomos de Mn(4c). Já no canal de *spin* minoritário, é observado maior contribuição dos níveis KS originados dos átomos de Mn(4b).

A Figura 40 (a)-(c) apresenta a pDOS para os níveis KS *s*, *p* e *d* para a liga  $Mn_2Pb$ . Diferentemente do cálculo GGA-PBE, onde é observada a quebra de degenerescência dos níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$ , o cálculo HSE06 mostra que os níveis  $t_{2g}$  são degenerados entre si, assim como  $e_g$  e o *p*. A Figura 40 (a) mostra as contribuições dos átomos Mn(4b) na construção das bandas da liga  $Mn_2Pb$ . Para o canal de *spin* majoritário, há maior presença de níveis  $e_g$  do átomo Mn(4b) na BV. Na região do nível de Fermi e na BC, é possível verificar mistura dos níveis  $e_g$  e  $t_{2g}$  para a formação das bandas. Já para o canal de *spin* minoritário, observa-se que, majoritariamente, os níveis de simetria  $t_{2g}$  definem o TBV e o FBC, prevalecendo sobre os níveis  $e_g$ . Por outro lado, a Figura 40 (b) mostra as contribuições dos átomos Mn(4c). Para o canal de *spin* majoritário os níveis  $t_{2g}$  tem presença predominante, enquanto que para o canal de *spin* minoritário é observada uma contribuição reduzida de níveis provenientes do Mn(4c). Por fim, a Figura 40 (c) mostra que os níveis *p* dos átomos de Pb contribuem principalmente para a formação da BV nos canais de *spin* majoritário e minoritário. A presença de níveis *p* também se destaca próximo ao nível de Fermi para o canal de *spin* majoritário. Já na BC, é possível observar uma mistura das contribuições dos níveis *s* e *p*.

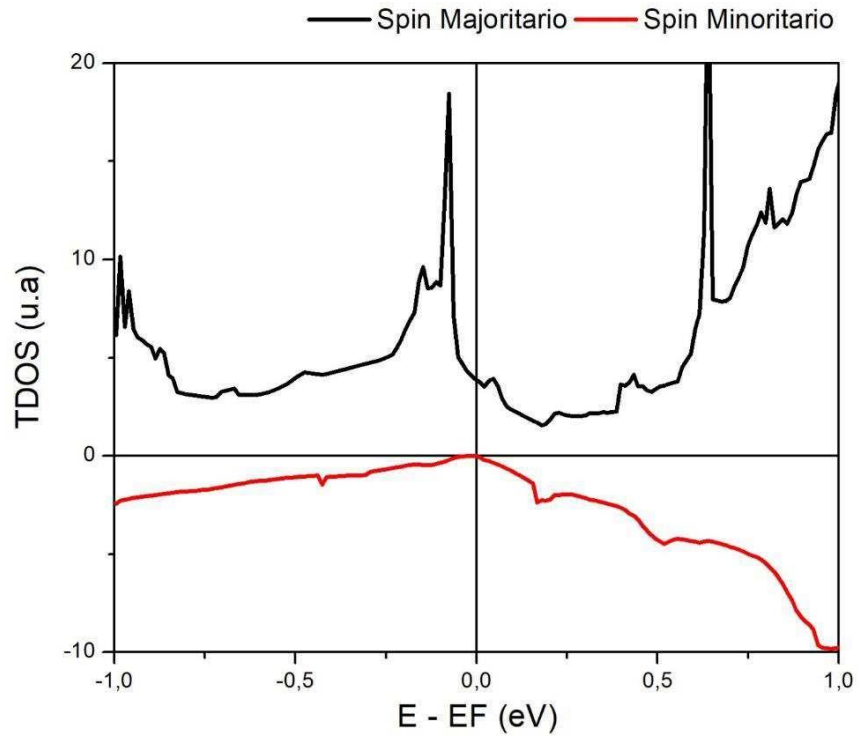


Figura 38. TDOS da liga  $Mn_2Pb$  onde o momento magnético total do sistema é igual a zero. Resultados obtidos a partir do funcional híbrido HSE06.

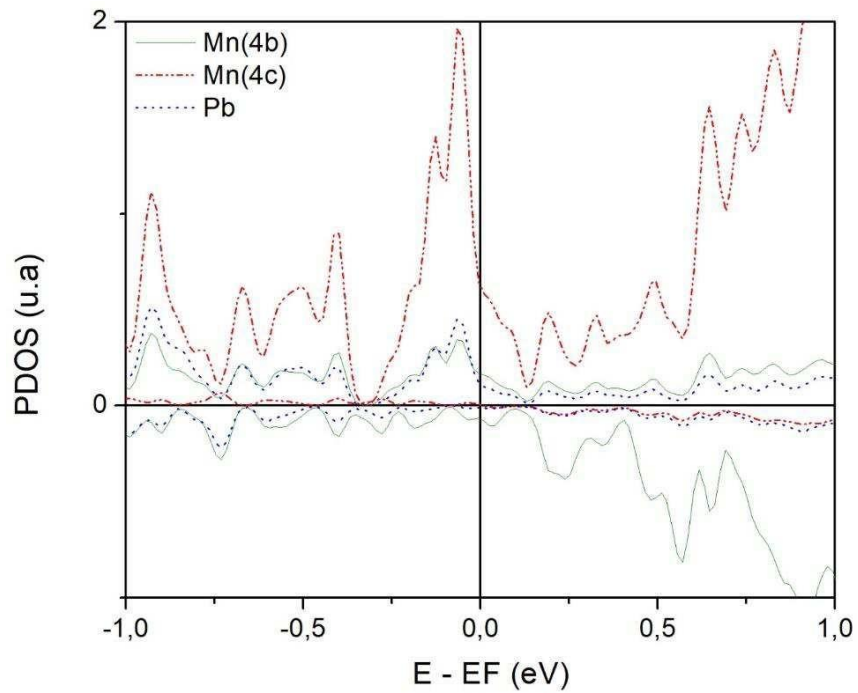


Figura 39. PDOS da liga  $Mn_2Pb$  para os átomos Mn (4b), Mn (4c) e Pb. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional híbrido HSE06.

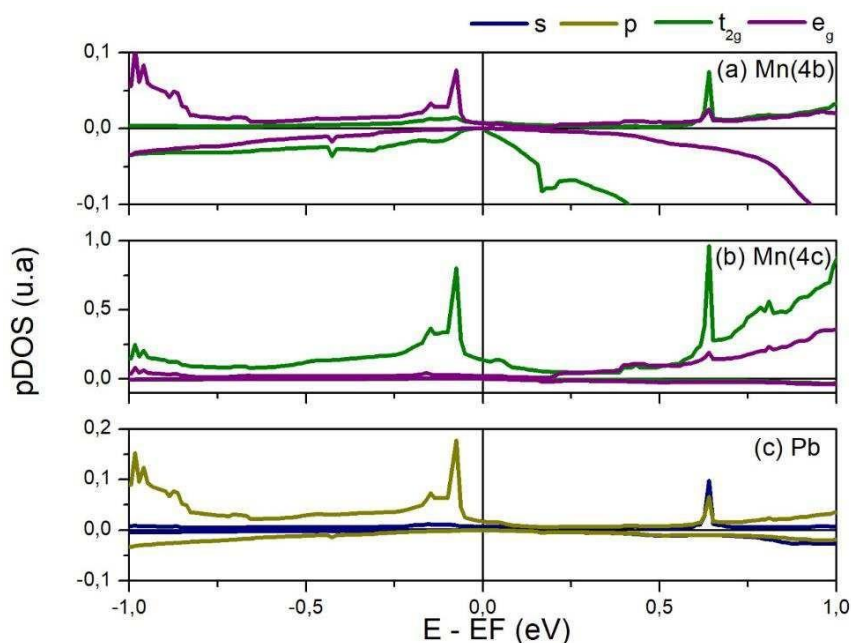


Figura 40. pDOS da liga  $Mn_2Pb$  para os átomos: (a) Mn (4b); (b) Mn (4c); (c) Pb. Resultados obtidos a partir do cálculo com o funcional híbrido HSE06.

O estudo do comportamento eletrônico do sistema  $Mn_2Pb$  foi realizada a partir de cálculos nas aproximações GGA-PBE e HSE06. Os resultados apresentados mostraram-se concordantes, ambos confirmam a natureza HM-FCF para o composto. Porém, observou-se diferenças na descrição dos níveis KS  $s$ ,  $p$  e  $d$ , a depender do tipo de funcional utilizado. Isto é, a partir do cálculo GGA-PBE, é observada a quebra de degenerescência dos níveis de simetrias  $t_{2g}$  e  $e_g$ . Por outro lado, observou-se a partir do cálculo HSE06, que a quebra de degenerescência não ocorre. Essas diferenças podem ser notadas ao comparar as figuras 37 e 40. Além disso, observou-se aumento do *bandgap* presente no nível de Fermi de 0,111 eV utilizando GGA-PBE para 0,291 eV utilizando HSE06.

Assim, levando em consideração que o funcional HSE06 permite uma melhor descrição eletrônica para níveis fortemente localizados, em detrimento ao GGA-PBE, pode-se inferir que:

- i) as quebras de degenerescência nos níveis  $p$  e  $d$ , observadas a partir do cálculo GGA-PBE, não representam de forma correta o comportamento desses níveis no  $Mn_2Pb$ ;

- ii) a descrição eletrônica dada através do HSE06 é mais precisa, posicionando os níveis d dos átomos de manganês de forma mais acertada, o que permite caracterizar o  $Mn_2Pb$  como um material HM-FCF.

Analisando comparativamente os dados, a tabela 12 foi construída a fim de sumarizar as informações apresentadas no texto acima a respeito do comportamento eletrônico e magnético, tipo de *spin* e a concordância ou não à rSP e à rK de cada liga  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Sn, Ge$  e  $Pb$ ) nos dois diferentes funcionais de troca e correlação empregados.

Tabela 12. Resumo dos resultados das propriedades eletrônicas e magnéticas obtidos para as ligas  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Sn, Ge$  e  $Pb$ ), utilizando dois diferentes funcionais de troca e correlação.

	<b>GGA – PBE</b>	<b>HSE06</b>
<b>Mn<sub>2</sub>Si</b>	FCF – SGS	HM – FCF
	Baixo <i>spin</i>	Alto <i>spin</i>
	rSP – sim	rSP – sim
	rK – não	rK – sim
<b>Mn<sub>2</sub>Ge</b>	HM – FCF	HM – FCF
	Baixo e intermediário <i>spin</i>	Alto <i>spin</i>
	rSP – sim	rSP – sim
	rK – não	rK – sim
<b>Mn<sub>2</sub>Sn</b>	FCF – SGS	HM – FCF
	Intermediário <i>spin</i>	Alto <i>spin</i>
	rSP – sim	rSP – sim
	rK – não	rK – sim
<b>Mn<sub>2</sub>Pb</b>	HM – FCF	HM – FCF
	Intermediário <i>spin</i>	Alto <i>spin</i>
	rSP – sim	rSP – sim
	rK – não	rK – sim

#### 4. CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou o estudo teórico de ligas *half*-Heusler  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ) na estrutura cristalina cúbica  $C_{1b}$  ( $F\bar{4}3m$ ). Foram empregados cálculos *ab initio*, baseados na teoria do funcional da densidade, levando em consideração a polarização de *spin* para diferentes configurações magnéticas. Duas aproximações para o funcional de troca e correlação foram utilizadas: GGA-PBE e HSE06. Todos os cálculos foram realizados a partir do pacote de simulações computacionais VASP. Os resultados obtidos foram analisados e comparados entre si.

As propriedades eletrônicas e magnéticas dos sistemas cristalinos foram estudadas a partir das células primitivas e convencional. De forma preliminar, a célula primitiva foi utilizada nos cálculos de otimização dos parâmetros de rede das quatro configurações distintas, de acordo com as posições de Wyckoff de cada átomo constituinte, como mostrado na Tabela 13. Observou-se que as configurações 1 e 4 são equivalentes, assim como os 2 e 3. Para todos as ligas, as configurações 1 e 4 são energeticamente mais favoráveis, conforme destacado na Figura 11. Além disso, observou-se para cada tipo de liga estudada, que o parâmetro de rede cresce linearmente com o aumento do número atômico do elemento  $Z$ .

Os momentos magnéticos individuais de cada átomo presentes nas ligas  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ) foram obtidos a partir dos cálculos GGA-PBE e HSE06. Os resultados obtidos para a estrutura tipo 1 (mais estável) foram comparados levando em consideração a coerência com as predições feitas pelas regras de Slater-Pauling e Kübler. Em ambos os métodos de cálculos, as ligas obedeceram à rSP, mostrando comportamento FCF com momento magnético total da célula unitária igual a zero. Por outro lado, a partir do cálculo GGA-PBE, as ligas não apresentaram valores de momento magnético e estados de oxidação coerentes com a predição dada pela regra rK, ou seja, a concordância só é atingida a partir dos cálculos HSE06.

A partir da célula convencional do tipo 1 foi possível estudar diversas configurações magnéticas, sendo elas HM-FCF, FCF-SCS AFM, FM e DM. A partir dos cálculos GGA-PBE, as ligas  $Mn_2Si$  e  $Mn_2Sn$  apresentaram natureza FCF-SCS, enquanto que  $Mn_2Ge$  e  $Mn_2Pb$  mostraram comportamento HM-FCF. Por outro lado, todos os sistemas apresentaram comportamento condutor, quando nas configurações AFM, FM e DM. Estes resultados mostra que as propriedades eletrônicas desses compostos dependem de forma importante da natureza magnética estabelecida.

A fim de aprimorar a avaliação do comportamento magnético das ligas  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ), a densidade de estados para cada sistema foram calculadas em seu estado energético mais favorável, isto é, estrutura tipo 1 de natureza FCF. A TDOS, PDOS e pDOS obtidas a partir dos cálculos GGA-PBE e HSE06 foram mostradas e comparadas. Para as ligas  $Mn_2Si$  e  $Mn_2Sn$  os resultados foram divergentes. Isto é, a partir dos cálculos GGA-PBE elas se mostram com comportamento SGS-FCF, enquanto que utilizando o funcional HSE06, as mesmas ligas mostraram comportamento HM-FCF. Já para as ligas  $Mn_2Ge$  e  $Mn_2Pb$ , ambos os métodos de cálculo forneceram resultados concordantes, ou seja, HM-FCF. Ademais, foi observado através da densidade projetada de estados, via GGA-PBE, uma forte quebra de degenerescência dos níveis KS  $e_g$ ,  $t_{2g}$  e p. Este fenômeno não é observado a partir do cálculo HSE06, onde a degenerescência dos níveis KS é mantida.

Desta forma, levando em consideração que o funcional HSE06 permite uma melhor descrição eletrônica para níveis fortemente localizados, em detrimento ao GGA-PBE, pode-se concluir que as quebras de degenerescência nos níveis p e d, observadas a partir do cálculo GGA-PBE, não representam de forma correta o comportamento desses níveis nas ligas estudadas. Como o comportamento magnético das ligas  $Mn_2Z$  tem forte dependência do posicionamento dos níveis d dos átomos de manganês, a descrição eletrônica dada através do funcional HSE06 é mais precisa, posicionando os níveis d mais acertada. Isso permite afirmar que os resultados HSE06 são mais precisos quando comparados aos resultados obtidos com funcional GGA-PBE.

Por fim, baseado em estudos teóricos de primeiros princípios das ligas *half-Heulser*  $Mn_2Z$  ( $Z = Si, Ge, Sn$  e  $Pb$ ), foi possível verificar que esses compostos apresentarem propriedades eletrônicas e magnéticas importantes para aplicação em dispositivos *spintrônicos*. Desta forma, sugere-se que estudos experimentais sejam realizados a fim de confirmar as previsões teóricas apresentadas neste trabalho. Além disso, outros sistemas, tais como heteroestruturas do tipo  $(Mn_2Si):(Mn_2Z)$  ( $Z = Ge, Sn$  e  $Pb$ ) serão considerados como tema de trabalhos futuros, a fim avançar na busca de novos materiais de alto desempenho para aplicações em *spintrônica*.

**REFERÊNCIAS**

- [1] Wang X, Chen H, Khenata R. Recent Advances in Novel Materials for Future Spintronics. n.d.
- [2] Liu W, Wong PKJ, Xu Y. Hybrid spintronic materials: Growth, structure and properties. *Prog Mater Sci* 2019;99:27–105. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.08.001>.
- [3] Hirohata A, Yamada K, Nakatani Y, Prejbeanu L, Diény B, Pirro P, et al. Review on spintronics: Principles and device applications. *J Magn Magn Mater* 2020;509:166711. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166711>.
- [4] Joshi VK. Spintronics: A contemporary review of emerging electronics devices. *Engineering Science and Technology, an International Journal* 2016;19:1503–13. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2016.05.002>.
- [5] Wolf SA, Awschalom DD, Buhrman RA, Daughton JM, Von Molnár S, Roukes ML, et al. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. *Science* (1979) 2001;294:1488–95. <https://doi.org/10.1126/science.1065389>.
- [6] Žutić I, Fabian J, das Sarma S. Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev Mod Phys* 2004;76:323–410. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.76.323>.
- [7] Uchida K, Takahashi S, Harii K, Ieda J, Koshibae W, Ando K, et al. Observation of the spin Seebeck effect. *Nature* 2008;455:778–81. <https://doi.org/10.1038/nature07321>.
- [8] Sato K, Katayama-Yoshida H. First principles materials design for semiconductor spintronics. *Semicond Sci Technol* 2002;17:367–76. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/17/4/309>.
- [9] Wurmehl S, Kandpal HC, Fecher GH, Felser C. Valence electron rules for prediction of half-metallic compensated- ferrimagnetic behaviour of Heusler compounds with complete spin polarization. *Journal of Physics Condensed Matter* 2006;18:6171–81. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/27/001>.
- [10] Zhang YJ, Liu ZH, Liu EK, Liu GD, Ma XQ, Wu GH. Towards fully compensated ferrimagnetic spin gapless semiconductors for spintronic applications. *EPL (Europhysics Letters)* 2015;111:37009. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/111/37009>.

- [11] Zhang YJ, Liu ZH, Liu GD, Ma XQ. Half-metallic fully compensated ferrimagnetism in C1b-type half Heusler compounds  $Mn_2Si_{1-x}Ge_x$ . *J Magn Magn Mater* 2015;387:67–71. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.03.090>.
- [12] Bouabça A, Rozale H, Amar A, Wang XT, Sayade A, Lakdja A. Half-metallic completely compensated ferrimagnets in Cr doped BaP. *Chinese Journal of Physics* 2016;54:489–94. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2016.06.010>.
- [13] Elphick K, Frost W, Samiepour M, Kubota T, Takanashi K, Sukegawa H, et al. Heusler alloys for spintronic devices: review on recent development and future perspectives. *Sci Technol Adv Mater* 2021;22:235–71. <https://doi.org/10.1080/14686996.2020.1812364>.
- [14] Van Leuken H, De Groot RA. Half-metallic antiferromagnets. *Phys Rev Lett* 1995;74:1171–3. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.1171>.
- [15] Fecher GH, Kandpal HC, Wurmehl S, Felser C, Schönhense G. Slater-Pauling rule and Curie temperature of Co<sub>2</sub>-based Heusler compounds. *J Appl Phys* 2006;99:08J106. <https://doi.org/10.1063/1.2167629>.
- [16] Huang HL, Tung JC, Jeng HT. A first-principles study of rare earth quaternary Heusler compounds: RXVZ (R = Yb, Lu; X = Fe, Co, Ni; Z = Al, Si). *Physical Chemistry Chemical Physics* 2021;23:2264–74. <https://doi.org/10.1039/d0cp05191h>.
- [17] de Groot RA. Half-metallic magnetism in the 1990s. *Physica B: Physics of Condensed Matter* 1991;172:45–50. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(91\)90415-B](https://doi.org/10.1016/0921-4526(91)90415-B).
- [18] Felser C, Wollmann L, Chadov S, Fecher GH, Parkin SSP. Basics and perspectives of magnetic Heusler compounds. *Springer Series in Materials Science*, vol. 222, Springer Verlag; 2016, p. 37–48. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-21449-8\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-21449-8_2).
- [19] Žic M, Rode K, Thiyagarajah N, Lau YC, Betto D, Coey JMD, et al. Designing a fully compensated half-metallic ferrimagnet. *Phys Rev B* 2016;93:140202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.140202>.
- [20] Prakash R, Kalpana G. Prediction of structural, electronic and magnetic properties of full Heusler alloys Ir<sub>2</sub>YSi (Y = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) via first-principles calculation. *AIP Adv* 2021;11:015042. <https://doi.org/10.1063/9.0000101>.
- [21] Stinshoff R, Fecher GH, Chadov S, Nayak AK, Balke B, Ouardi S, et al. Half-metallic compensated ferrimagnetism with a tunable compensation point over a wide temperature

- range in the Mn-Fe-V-Al Heusler system. *AIP Adv* 2017;7:105009. <https://doi.org/10.1063/1.5000351>.
- [22] Xu J, Zhang Y, Liu Z, Ma X. Influence of the Chemical Environments of Magnetic Ions on the Fully Compensated Ferrimagnetic Behavior of Half Heusler Mn<sub>2</sub>Si Alloys. *SSRN Electronic Journal* 2022. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4063641>.
- [23] Shaughnessy M, Damewood L, Fong CY, Yang LH, Felser C. Structural variants and the modified Slater-Pauling curve for transition-metal-based half-Heusler alloys. *J Appl Phys* 2013;113:043709. <https://doi.org/10.1063/1.4788825>.
- [24] Shaughnessy M, Fong CY, Yang LH, Felser C. Comparison of two structures for transition-metal-based half Heusler alloys exhibiting fully compensated half metallicity 2011.
- [25] Azhar A, Majidi MA. First-Principles study of thermoelectric properties of Half-Metallic Non-Magnetic Half-Heusler alloy Mn<sub>2</sub>Ge. *J Phys Conf Ser* 2021;1816:012069. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1816/1/012069>.
- [26] Wu Z, Zhang Y, Liu Z, Ma X. Influence of Symmetry from Crystal Structure and Chemical Environments of Magnetic Ions on the Fully Compensated Ferrimagnetism of Full Heusler Cr<sub>2</sub>YZ and Mn<sub>2</sub>YZ Alloys. *Symmetry (Basel)* 2022;14:988. <https://doi.org/10.3390/sym14050988>.
- [27] Luo HZ, Liu GD, Meng FB, Wang WH, Wu GH, Zhu XX, et al. Half-metallicity and magnetic properties of half-Heusler type Mn<sub>2</sub>Sn: Ab initio predictions. *Physica B Condens Matter* 2011;406:4245–8. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.08.020>.
- [28] Fujii S, Ishida S, Asano S. High Spin Polarization of Ferrimagnetic Half-Heusler Compounds FeCrZ and MnYZ (Y=Mn, Cr; Z=IIIb, IVb, Vb Elements). *J Physical Soc Japan* 2010;79:124702. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.79.124702>.
- [29] Ma J, Hegde VI, Munira K, Xie Y, Keshavarz S, Mildebrath DT, et al. Computational investigation of half-Heusler compounds for spintronics applications. *Phys Rev B* 2017;95:024411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.024411>.
- [30] Masrour R, Hlil EK, Jabr A, Hamedoun M, Benyoussef A, Hourmatallah A, et al. Magnetic and electronic properties of Mn<sub>2</sub>Sn thin films: First-principles calculations and high temperature series expansions. *Chinese Journal of Physics* 2018;56:1985–9. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.08.023>.

- [31] Wang X, Cheng Z, Wang J, Liu G. A full spectrum of spintronic properties demonstrated by a C1b-type Heusler compound Mn<sub>2</sub>Sn subjected to strain engineering. *J Mater Chem C Mater* 2016;4:8535–44. <https://doi.org/10.1039/C6TC02526A>.
- [32] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* 1964;136:B864. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [33] Kohn W, Sham LJ. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* 1965;140:A1133. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [34] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* 1996;77:3865–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [35] Heyd J, Scuseria GE, Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *Journal of Chemical Physics* 2003;118:8207–15. <https://doi.org/10.1063/1.1564060>.
- [36] Guo Z, Yin J, Bai Y, Zhu D, Shi K, Wang G, et al. Spintronics for Energy- Efficient Computing: An Overview and Outlook. *Proceedings of the IEEE* 2021;109:1398–417. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2021.3084997>.
- [37] Li X, Yang J. First-principles design of spintronics materials. *Natl Sci Rev* 2016;3:365–81. <https://doi.org/10.1093/nsr/nww026>.
- [38] Cramming more components onto integrated circuits | 102770822 | Computer History Museum n.d. <https://www.computerhistory.org/collections/catalog/102770822> (accessed October 24, 2022).
- [39] Barla P, Joshi VK, Bhat S. Spintronic devices: a promising alternative to CMOS devices. *J Comput Electron* 2021;20:805–37. <https://doi.org/10.1007/s10825-020-01648-6>.
- [40] Jansen R, Dash SP, Sharma S, Min BC. Silicon spintronics with ferromagnetic tunnel devices. *Semicond Sci Technol* 2012;27:083001. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/8/083001>.
- [41] Žutić I, Fabian J, Sarma S das. Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev Mod Phys* 2004;76:323–410. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.76.323>.
- [42] Dieny B, Prejbeanu IL, Garello K, Gambardella P, Freitas P, Lehdorff R, et al. Opportunities and challenges for spintronics in the microelectronics industry. *Nat Electron* 2020;3:446–59. <https://doi.org/10.1038/s41928-020-0461-5>.

- [43] Gani M, Shah KA, Parah SA, Misra P. Room temperature high Giant Magnetoresistance graphene based spin valve and its application for realization of logic gates. *Phys Lett A* 2020;384:126171. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2019.126171>.
- [44] Puebla J, Kim J, Kondou K, Otani Y. Spintronic devices for energy-efficient data storage and energy harvesting. *Commun Mater* 2020;1:24. <https://doi.org/10.1038/s43246-020-0022-5>.
- [45] Choudhuri I, Bhauriyal P, Pathak B. Recent Advances in Graphene-like 2D Materials for Spintronics Applications. *Chemistry of Materials* 2019;31:8260–85. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02243>.
- [46] Chappert C, Fert A, van Dau FN. The emergence of spin electronics in data storage. *Nat Mater* 2007;6:813–23. <https://doi.org/10.1038/nmat2024>.
- [47] Dedrick J, Kraemer KL. Who captures value from science-based innovation? The distribution of benefits from GMR in the hard disk drive industry. *Res Policy* 2015;44:1615–28. <https://doi.org/10.1016/j.respol.2015.06.011>.
- [48] Guo Z, Yin J, Bai Y, Zhu D, Shi K, Wang G, et al. Spintronics for Energy- Efficient Computing: An Overview and Outlook. *Proceedings of the IEEE* 2021;109:1398–417. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2021.3084997>.
- [49] Bader SD, Parkin SSP. Spintronics. *Annu Rev Condens Matter Phys* 2010;1:71–88. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-070909-104123>.
- [50] Wei Q, Ning Z. Chiral Perovskite Spin-Optoelectronics and Spintronics: Toward Judicious Design and Application. *ACS Mater Lett* 2021;3:1266–75. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.1c00274>.
- [51] El-Achari T, Goumrhar F, Drissi LB, Laamara RA. Half-metallicity in  $M_n$  and V doped tin-carbide SnC. *Computational Condensed Matter* 2020;25:e00504. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2020.e00504>.
- [52] Xu J, Xu C, Liu JB, Bellaiche L, Xiang H, Liu BX, et al. Prediction of room-temperature half-metallicity in layered halide double perovskites. *NPJ Comput Mater* 2019;5:1–8. <https://doi.org/10.1038/s41524-019-0252-6>.
- [53] Paudel R, Zhou F, Liao M, Zhu J. Half-metallicity and magnetism of CoFeHfGe novel quaternary Heusler alloy in bulk form as well as (100) and (001) surfaces: An ab initio

- study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2020;136:109190. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109190>.
- [54] Hirohata A, Sukegawa H, Yanagihara H, Zutic I, Seki T, Mizukami S, et al. Roadmap for Emerging Materials for Spintronic Device Applications. *IEEE Trans Magn* 2015;51. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2015.2457393>.
- [55] Felser C, Hirohata A, editors. *Heusler Alloys*. vol. 222. Cham: Springer International Publishing; 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-21449-8>.
- [56] Galanakis I, Dederichs PH, Papanikolaou N. Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. *Phys Rev B* 2002;66:174429. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.174429>.
- [57] Fan L, Chen F, Li C mei, Hou X, Zhu X, Luo J lei, et al. Promising spintronics: Mn-based Heusler alloys Mn<sub>3</sub>Ga, Mn<sub>2</sub>YGa (Y = V, Nb, Ta), ScMnVGa. *J Magn Magn Mater* 2020;497:166060. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166060>.
- [58] Zhang YC, Qin FX, Estevez D, Franco V, Peng HX. Structure, magnetic and magnetocaloric properties of Ni<sub>2</sub>MnGa Heusler alloy nanowires. *J Magn Magn Mater* 2020;513:167100. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167100>.
- [59] Heusler F. Über magnetische manganlegierungen. *Verh Dtsch Phys* 1903;5:219.
- [60] Tavares S, Yang K, Meyers MA. Heusler alloys: Past, properties, new alloys, and prospects. *Prog Mater Sci* 2023;132:101017. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101017>.
- [61] Graf T, Felser C, Parkin SSP. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry* 2011;39:1–50. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>.
- [62] Dong Z, Luo J, Wang C, Jiang Y, Tan S, Zhang Y, et al. Half-Heusler-like compounds with wide continuous compositions and tunable p- to n-type semiconducting thermoelectrics. *Nat Commun* 2022;13:35. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27795-3>.
- [63] Felser C, Hirohata A, editors. *Heusler Alloys*. vol. 222. Cham: Springer International Publishing; 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-21449-8>.

- [64] Felser C, Hirohata A, editors. Heusler Alloys. vol. 222. Cham: Springer International Publishing; 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-21449-8>.
- [65] Slater JC. The ferromagnetism of nickel. II. Temperature effects. *Physical Review* 1936;49:931–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.49.931>.
- [66] Pauling L. The nature of the interatomic forces in metals. *Physical Review* 1938;54:899–904. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.54.899>.
- [67] Kittel C, Hellwarth RW. Introduction to Solid State Physics. *Phys Today* 1957;10:43–4. <https://doi.org/10.1063/1.3060399>.
- [68] Wikipedia contributors. (2022, April 19). Slater–Pauling rule. In Wikipedia, The Free Encyclopedia. Retrieved 13:08, October 20, 2022, from n.d. [https://en.wikipedia.org/wiki/Slater%E2%80%93Pauling\\_rule#cite\\_note-1](https://en.wikipedia.org/wiki/Slater%E2%80%93Pauling_rule#cite_note-1) (accessed October 19, 2022).
- [69] Skaftouros S, Özdoğan K, Şaşıoğlu E, Galanakis I. Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds. *Phys Rev B* 2013;87:024420. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.024420>.
- [70] Song J-T, Wei X-M, Zhang J-M. The Structural, Electronic, and Magnetic Properties of Binary Heusler Alloys  $ZCl_3$  ( $Z = \text{Li, Na, K, Rb}$ ) with DO<sub>3</sub>-Type Structure from First Principle Calculations. *J Supercond Nov Magn* 2019;32:3217–26. <https://doi.org/10.1007/s10948-019-5084-6>.
- [71] Skaftouros S, Ozdogan K, Sasioglu E, Galanakis I. Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds. *Comput Mater Sci* 2012;70:145–9. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.12.013>.
- [72] Kübler J, Williams AR, Sommers CB. Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys. *Phys Rev B* 1983;28:1745–55. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.1745>.
- [73] Bai Z, SL, HG, & FY. Heusler Compounds in Magnetic Data Storage. n.d.
- [74] Graf T, Felser C, Parkin SSP. Heusler Compounds: Applications in Spintronics. *Handbook of Spintronics*, Dordrecht: Springer Netherlands; 2015, p. 1–24. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-7604-3\\_17-1](https://doi.org/10.1007/978-94-007-7604-3_17-1).

- [75] Wollmann L, Chadov S, Kübler J, Felser C. Magnetism in tetragonal manganese-rich Heusler compounds. *Phys Rev B* 2015;92:064417. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.064417>.
- [76] Fecher GH, Chadov S, Felser C. Theory of the half-metallic heusler compounds. *Spintronics: From Materials to Devices*, Springer Netherlands; 2013, p. 115–65. [https://doi.org/10.1007/978-90-481-3832-6\\_7](https://doi.org/10.1007/978-90-481-3832-6_7).
- [77] Luo H, Ma L, Zhu Z, Wu G, Liu H, Qu J, et al. Ab initio study of Cr substitution for Co in the Heusler alloy  $\text{Co}_2\text{CrAl}$ : Half-metallicity and adjustable magnetic moments. *Physica B Condens Matter* 2008;403:1797–802. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.10.006>.
- [78] Rani D, Bainsla L, Alam A, Suresh KG. Spin-gapless semiconductors: Fundamental and applied aspects. *J Appl Phys* 2020;128:220902. <https://doi.org/10.1063/5.0028918>.
- [79] Fan L, Chen F, Li C, Hou X, Zhu X, Luo J, et al. Promising spintronics: Mn-based Heusler alloys  $\text{Mn}_3\text{Ga}$ ,  $\text{Mn}_2\text{YGa}$  ( $Y = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ),  $\text{ScMnVGa}$ . *J Magn Magn Mater* 2020;497:166060. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166060>.
- [80] Ouardi S, Fecher GH, Felser C, Kübler J. Realization of Spin Gapless Semiconductors: The Heusler Compound. *Phys Rev Lett* 2013;110:100401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.100401>.
- [81] Du Y, Xu GZ, Zhang XM, Liu ZY, Yu SY, Liu EK, et al. Crossover of magnetoresistance in the zero-gap half-metallic Heusler alloy  $\text{Fe}_2\text{CoSi}$ . *EPL (Europhysics Letters)* 2013;103:37011. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/103/37011>.
- [82] Wang XT, Cheng ZX, Wang JL, Rozale H, Wang LY, Yu ZY, et al. Strain-induced diverse transitions in physical nature in the newly designed inverse Heusler alloy  $\text{Zr}_2\text{MnAl}$ . *J Alloys Compd* 2016;686:549–55. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.056>.
- [83] Wang X, Cheng Z, Khenata R, Rozale H, Wang J, Wang L, et al. A first-principle investigation of spin-gapless semiconductivity, half-metallicity, and fully-compensated ferrimagnetism property in  $\text{Mn}_2\text{ZnMg}$  inverse Heusler compound. *J Magn Magn Mater* 2017;423:285–90. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.09.043>.
- [84] Morgon NH; CR. Teoria do funcional de densidade. *Química Nova* 1995;18:44–55.

- [85] Duarte HA. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. *Quim Nova* 2001;24:501–8. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000400011>.
- [86] Burke K, Perdew JP, Wang Y. Derivation of a Generalized Gradient Approximation: The PW91 Density Functional. *Electronic Density Functional Theory*, Springer US; 1998, p. 81–111. [https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0316-7\\_7](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0316-7_7).
- [87] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Perdew, Burke, and Ernzerhof Reply. *Phys Rev Lett* 1998;80:891. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.891>.
- [88] Henderson TM, Paier J, Scuseria GE. Accurate treatment of solids with the HSE screened hybrid. *Physica Status Solidi (b)* 2011;248:767–74. <https://doi.org/10.1002/pssb.201046303>.
- [89] Krukau A v., Vydrov OA, Izmaylov AF, Scuseria GE. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *Journal of Chemical Physics* 2006;125:224106. <https://doi.org/10.1063/1.2404663>.
- [90] Shokri A, Yazdani A, Rahimi K. Possible bandgap values of graphene-like ZnO in density functional theory corrected by the Hubbard U term and HSE hybrid functional. *Mater Today Commun* 2020;22:100756. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100756>.
- [91] Schimka L, Harl J, Kresse G. Improved hybrid functional for solids: The HSEsol functional. *J Chem Phys* 2011;134:024116. <https://doi.org/10.1063/1.3524336>.
- [92] Becke AD. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys* 1993;98:5648–52. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- [93] Heyd J, Scuseria GE, Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J Chem Phys* 2003;118:8207–15. <https://doi.org/10.1063/1.1564060>.
- [94] Marsman M, Paier J, Stroppa A, Kresse G. Hybrid functionals applied to extended systems. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2008;20:064201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/6/064201>.
- [95] Attila Szabo, Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. vol. único. segunda. 1996.

- [96] Krukau A V., Vydrov OA, Izmaylov AF, Scuseria GE. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *Journal of Chemical Physics* 2006;125:224106. <https://doi.org/10.1063/1.2404663>.
- [97] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber IC, Ángyán JG. Screened hybrid density functionals applied to solids. *J Chem Phys* 2006;124:154709. <https://doi.org/10.1063/1.2187006>.
- [98] Hummer K, Harl J, Kresse G. Heyd-Scuseria-Ernzerhof hybrid functional for calculating the lattice dynamics of semiconductors. *Phys Rev B* 2009;80:115205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.115205>.
- [99] Deák P, Aradi B, Frauenheim T, Janzén E, Gali A. Accurate defect levels obtained from the HSE06 range-separated hybrid functional. *Phys Rev B* 2010;81:153203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.153203>.
- [100] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput Mater Sci* 1996;6:15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- [101] KRESSE G, FJ. VASP the GUIDE. Institut Fur Materialphysik, Universitat Wien, Sensengasse 8, A-1130 Wien, Austria, 2007.
- [102] Pulay P. Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration. *Chem Phys Lett* 1980;73:393–8. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)80396-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80396-4).
- [103] Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 1999;59:1758–75. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- [104] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B* 1990;41:7892–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- [105] Blöchl PE. Projector augmented-wave method. *Phys Rev B* 1994;50:17953–79. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- [106] Sun G, Kürti J, Rajczy P, Kertesz M, Hafner J, Kresse G. Performance of the Vienna ab initio simulation package (VASP) in chemical applications. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 2003;624:37–45. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(02\)00733-9](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(02)00733-9).

- [107] Hafner J. *Ab-initio* simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *J Comput Chem* 2008;29:2044–78. <https://doi.org/10.1002/jcc.21057>.
- [108] Torrent M, Jollet F, Bottin F, Zérah G, Gonze X. Implementation of the projector augmented-wave method in the ABINIT code: Application to the study of iron under pressure. *Comput Mater Sci* 2008;42:337–51. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2007.07.020>.
- [109] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 1996;54:11169–86. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [110] Perdew JP, Yang W, Burke K, Yang Z, Gross EKV, Scheffler M, et al. Understanding band gaps of solids in generalized Kohn–Sham theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2017;114:2801–6. <https://doi.org/10.1073/pnas.1621352114>.
- [111] Monkhorst HJ, Pack JD. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B* 1976;13:5188–92. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [112] Hasnip PJ, Refson K, Probert MIJ, Yates JR, Clark SJ, Pickard CJ. Density functional theory in the solid state. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 2014;372:20130270. <https://doi.org/10.1098/rsta.2013.0270>.
- [113] Monkhorst HJ, Pack JD. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B* 1976;13:5188–92. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.