



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
FÍSICA – LICENCIATURA

ADRIANA PAULA SCHNEIDERS UTZIG

DA ESTRUTURA CRISTALINA ÀS PROPRIEDADES FÍSICAS
ATRAVÉS DE CÁLCULOS *AB-INITIO*.

CERRO LARGO

2019

ADRIANA PAULA SCHNEIDERS UTZIG

**DA ESTRUTURA CRISTALINA ÀS PROPRIEDADES FÍSICAS
ATRAVÉS DE CÁLCULOS *AB-INITIO***

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Física – Licenciatura da Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Cerro Largo, como requisito parcial para a obtenção do título de licenciada em Física.

Orientador: Prof.º. Dr. Ney Sodré dos Santos

CERRO LARGO

2019

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Utzig, Adriana Paula Schneiders
DA ESTRUTURA CRISTALINA ÀS PROPRIEDADES FÍSICAS
ATRAVÉS DE CÁLCULOS AB-INITIO / Adriana Paula Schneiders
Utzig. -- 2019.
20 f.:il.

Orientador: Dr. Ney Sodré dos Santos.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Física-Licenciatura, Cerro Largo, RS , 2019.

1. Teoria do Funcional da Densidade (DFT); . 2.
WIEN2K;. 3. Cálculos Ab-initio;. 4. Ligas Metálicas. 5.
FeNi. I. Santos, Ney Sodré dos, orient. II. Universidade
Federal da Fronteira Sul. III. Título.

ADRIANA PAULA SCHNEIDERS UTZIG

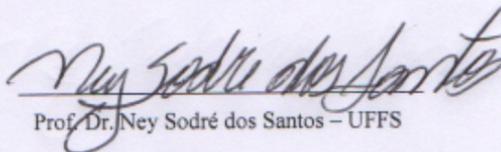
DA ESTRUTURA CRISTALINA ÀS PROPRIEDADES FÍSICAS ATRAVÉS DE
CÁLCULOS *AB-INITIO*

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção de
grau de Licenciado em Física da Universidade
Federal da Fronteira Sul.

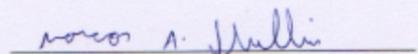
Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em:

02/12/2019

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Ney Sodré dos Santos – UFFS


Prof. Dr. Thiago de Cacio Luchese – UFFS


Prof. Dr. Marcos Alexandre Dullius – UFFS

SUMÁRIO

| | |
|-----------------------------------|----|
| RESUMO..... | 4 |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 4 |
| 2. METODOLOGIA COMPUTACIONAL..... | 5 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 6 |
| 4. CONCLUSÃO..... | 17 |
| 5. AGRADECIMENTOS..... | 18 |
| 6. REFERÊNCIAS..... | 18 |

Da estrutura Cristalina às propriedades físicas através de cálculos *ab-initio*

Adriana Paula Schneiders Utzig (utzigadriana@gmail.com)

Universidade Federal da Fronteira Sul – Cerro Largo – RS – Br

Ney Sodré dos Santos (neysodre@if.usp.br)

Universidade Federal da Fronteira Sul – Cerro Largo – RS – Br

Resumo:

Para estudar materiais sólidos em escala atômica frequentemente começa-se com um cristal ideal em temperatura zero e calcula sua estrutura eletrônica por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Isso permite um tratamento quântico das propriedades físicas de interesse, tais como: estabilidade relativa, ligações químicas, relaxamento dos átomos transições de fase, comportamento elétrico, mecânico, ótico, magnético, entre outros. Para as soluções das equações da Teoria do Funcional da Densidade vários métodos têm sido desenvolvidos. O método das ondas planas aumentadas linearizadas (LAPW) é um dos métodos mais exatos. Ele está incorporado no código computacional WIEN2K. As ligas intermetálicas estequiométricas Fe-Ni em suas estruturas cúbicas foram selecionadas como um exemplo representativo de como é possível partindo de suas estruturas cristalinas utilizando cálculos de primeiros princípios (*ab-initio*) para se obter suas propriedades físicas em boa concordância com resultados experimentais e da literatura.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade (DFT); WIEN2K; *Ab-initio*.

1. INTRODUÇÃO

O sistema Fe-Ni é um subsistema chave para várias ligas com importantes aplicações tecnológicas. O método *ab-initio* nos permite prever o equilíbrio estável a baixas temperaturas os quais são experimentalmente não acessíveis devido a uma cinética extremamente lenta [04].

As ligas Fe-Ni atraem a intensa atenção dos pesquisadores devido às suas inúmeras aplicações (construção de cavidade laser, estabilizadores dimensionais, construção de super-tanques, etc.) e devido as anomalias de algumas propriedades físicas que ocorrem quando a concentração de ferro varia entre 60% à 70% (região invar). As ligas de Fe-Ni, dependendo da concentração de níquel e da temperatura o tratamento pode cristalizar nas estruturas bcc e fcc.[05],[06],[07],[08].

O Fe e o Ni são importantes elementos de adição em muitos materiais de interesse tecnológicos, tais como aços maraging, ligas com memória de forma, vidros metálicos volumétricos, ligas aluminídeas, entre outros[04].

Pretendemos, neste artigo, investigar as propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas, hiperfinas e as energias de formação das estruturas desordenadas Ni-A1, Fe-A2, das estruturas ordenadas FeNi-B2, FeNi-B32, Fe₃Ni-D03 e FeNi₃-D03 empregando a Teoria do Funcional da Densidade [01]. Essas propriedades foram obtidas computacionalmente através do código WIEN2K e sempre que possível os dados obtidos são comparados com resultados experimentais ou com dados da literatura.

A contribuição deste trabalho foca-se no estudo das ligas intermetálicas Fe-Ni com estruturas cúbicas de corpo centrada (bcc) e suas variantes estequiométricas em uma região à temperatura zero Kelvin que por outros meios, que não o computacional são extremamente imprecisos ou não podem ser obtidos. As simulações são realizadas via métodos de primeiro princípio (*ab-initio*) através do método *Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave* (FP-LAPW)[02] dentro da teoria *DFT* e a aproximação para o potencial de troca e correlação escolhido foi o método do gradiente generalizado (*GGA*), isso tudo contido no código WIEN2K [03], desenvolvido e mantido pelos professores Doutores Peter Blaha e Karlheinz Schwarz.

2. Metodologia

No presente trabalho, as propriedades no estado fundamental para as estruturas estequiométricas desordenadas Fe – A2, Ni – A1 e as estruturas estequiométricas ordenadas FeNi – B2, FeNi – B32, Fe₃Ni – D0₃ e FeNi₃ – D0₃ são calculadas usando o método do potencial completo de ondas planas aumentadas linearizadas (FP-LAPW). Como aproximação para o potencial de troca e correlação utiliza-se a aproximação do gradiente generalizada (*GGA*) desenvolvido por Perdew-Burke-Ernzerhof [09] e implementados no código WIEN2K. Todos os cálculos das propriedades tanto das estruturas desordenadas quanto ordenadas foram realizados considerando spins polarizados. Como critério para se obter os melhores resultados possíveis foram utilizados duas características da metodologia implementada no código WIEN2K que nos permitiram obter o controle da convergência das energias com as menores oscilações possíveis, o controle do tamanho das esferas (raio de *muffin-tin*) e o número de ondas dentro da célula unitária.

Tanto para as estruturas desordenadas A2, quanto para as estruturas ordenadas B2, B32 e D03, foi utilizada a energia de corte no valor de -7.0 Ry sendo que esta energia define a separação entre o núcleo e os estados de valência. Foi utilizado o método do tetraedro para realizar a integração na zona de *Brillouin*[10]. Em cada caso analisado, foram realizados testes de convergências que definiram o número de ondas necessárias para se atingir a estabilidade na energia do sistema. Considerou-se a energia estável quando sua oscilação era inferior a 10⁻⁷Ry. O segundo

critério escolhido para definir a estabilidade da energia é a relação $R_{MT}K_{max}$ (sendo R_{MT} o menor dos raios de *muffin-tin* [02] e K_{max} é a onda plana de corte). Foi encontrado o valor ideal para cada caso estudado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Propriedades Estruturais

O cálculo da energia para as estruturas desordenadas e ordenadas foi realizada para vários parâmetros de rede através da variação do volume da estrutura e os gráficos resultantes são apresentados na Figura 4. A energia total calculada foi fitada usando a equação de estado de Murnaghan [11], com o *fitting* estimamos o volume mínimo. Este, por sua vez, permitiu obter o parâmetro de rede de equilíbrio para o estado fundamental de todas as estruturas desejadas. Os valores encontrados para cada estrutura são apresentados na Tabela 1. Além do volume para o estado fundamental, obteve-se o *bulk modulus* isotérmico (módulo da elasticidade), sua derivada em relação a pressão e uma estimativa para a energia do estado fundamental (E_0), estes dados são apresentados na Tabela 3.

A fase desordenada Fe tem a designação *strukturbericht* A2 com protótipo W, que corresponde a uma rede cúbica de corpo centrado com átomos de Fe nos vértices do cubo e um átomo de Fe no centro do cubo. A célula unitária do Fe na estrutura A2 utilizada em nossos cálculos é mostrada, na Fig.01-a[18], tendo espaço de grupo $Im3m$ (229) com símbolo *Pearson* *cI2*, os detalhes da estrutura podem ser vistos nas Tabelas 1 e Tabela 2.

A fase desordenada Ni tem a designação *strukturbericht* A1 com protótipo Cu, que corresponde a uma rede cúbica de face centrada com átomos de Ni nos vértices do cubo e um átomo de Ni em cada face do cubo. A célula unitária do Ni na estrutura A1 utilizada em nossos cálculos é mostrada, na Fig.01-b[18], tendo espaço de grupo $Fm3m$ (225) com símbolo *Pearson* *cF4*, os detalhes da estrutura estão nas Tabela 1 e Tabela 2.

Os compostos ordenados do FeNi possuem duas estruturas com essa estequiometria. A primeira possui designação *strukturbericht* B2 com o protótipo sendo o CsCl, o símbolo *Pearson* dele é *cP2* e seu espaço de grupo é $Pm3m$ (221). Sua estrutura é ilustrada na Fig.1C[18], os detalhes da estrutura estão dados na Tabela 1 e na Tabela 2. A segunda estrutura possui a designação *strukturbericht* B32 e apresenta como protótipo NaTi, seu símbolo *Pearson* é *cF16* e seu espaço de

grupo é $Fd3m$ (227). Sua estrutura é ilustrada na Fig.1d [18], os detalhes da estrutura estão dados na Tabela 1 e na Tabela 2.

Os compostos ordenados com as estequiometrias Fe_3Ni e $FeNi_3$ possuem designação *strukturbericht* $D0_3$, com espaço de grupo $Fm3m$ (225). O protótipo utilizado para construção das estruturas $D0_3$ foi o $AlFe_3$ com o símbolo *Pearson* sendo $cF16$ e seu espaço de grupo $Fm3m$ (225). Sua estrutura é ilustrada na Fig.(1e) [18] e Fig. (1f) [18], os detalhes da estrutura estão dados na Tabela 1 e na Tabela 2.

Para se chegar às propriedades que se objetivava, foi necessário otimizar as estruturas apresentadas na Fig.1 [18]. Inicialmente, procurou-se otimizar alguns parâmetros de controle para as estruturas cristalinas fornecidas pela teoria aplicada no código WIEN2K. Começou-se procurando para cada estrutura, qual era o RKMAX (raio de *muffin-tin* vezes número de ondas máximo) que mantinham a estrutura estável (não produzia divergências), e produzia oscilações na energia volumétrica inferior a 10^{-7} Rydberg. Os resultados gráficos que ilustram o comportamento da energia volumétrica em função do RKMAX para cada estrutura são ilustrados na Figura 2. Os valores utilizados para o RKMAX, a partir deste momento para todas as contas realizadas foram: para o Fe-A2 escolheu-se utilizar RKMAX como sendo 11, Ni-A1 RKMAX sendo 10, FeNi-B2 RKMAX sendo 11, para as estruturas FeNi-B32 e as duas $D0_3$ foi escolhido RKMAX sendo 10. Esses valores representam um ponto após a estabilidade ter sido alcançada.

O próximo passo foi escolher qual o número de ondas máximo na célula unitária no qual atingia-se uma saturação para a energia, ou seja, no qual o valor da oscilação para a energia não fosse mais significativo para oscilações inferiores a 10^{-7} Rydberg na célula unitária. Os gráficos que expressam esse comportamento são mostrados na Figura 3. Foram escolhidos com base nestes resultados os seguintes números de pontos K (números de ondas) para a célula unitária; Fe-A2 o valor de 20000 pontos K, Ni-A1 o valor de 40000 pontos K, FeNi-B2 o valor de 30000 pontos K, FeNi-B32 o valor de 40000 pontos K, Fe_3Ni-D0_3 o valor de 40000 pontos K e $FeNi_3-D0_3$ o valor de 40000 pontos K. Esses valores representam o primeiro número de ondas nos gráficos após ser atingida a estabilidade.

Uma vez definidos os critérios de controle para evitar que ocorresse grandes oscilações na energia, procurou-se encontrar cada célula unitária no seu estado fundamental, variou-se o volume de cada célula unitária e calculou-se a respectiva energia para cada valor de volume. Os resultados da energia em função do volume foram utilizados na equação de estado de Murnagham [11] para traçar o comportamento das estruturas estudadas e os resultados são ilustrados na Figura 4. Os

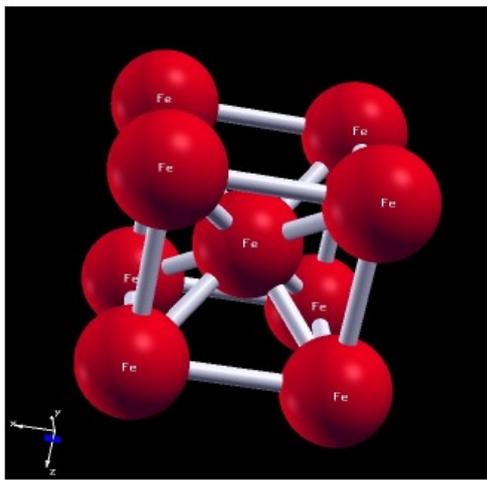
parâmetros de rede encontrados são mostrados na Tabela 1, e os módulos da elasticidade e os volumes e a energia para a estrutura em seu estado fundamental são elencados na Tabela 3.

O valor encontrado para o parâmetro de rede para o Fe-A2 foi de $a_0 = 2,8319\text{Å}$. Chentouf [12] apresentou o valor de $a_0 = 2.833\text{Å}$ utilizando o método de projeção de ondas aumentadas (PAW) implementado no código computacional *Viena Ab Initio Simulation Package* (VASP), mesmo utilizando uma metodologia distinta o resultado apresentado por Chentouf apresentou um erro percentual relativo de 0.039% em relação ao nosso. O valor encontrado por Chentouf para o módulo da elasticidade para o Fe-A2 foi de $B = 187.06\text{GPa}$ o que dá um erro percentual de 3.22% do valor que encontramos e está apresentado na Tabela 3.

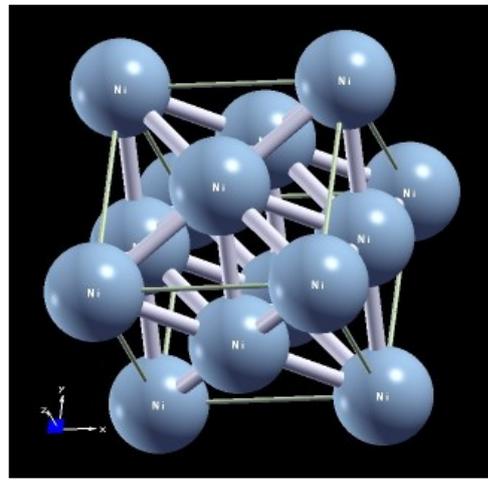
Cacciamani [04] utilizando a metodologia CEF+CALPHAD [04], diferente da nossa e da de Chentouf, obteve como parâmetro de rede para a estrutura Fe-A2 o valor de $a_0 = 2.826\text{Å}$, ou seja, um erro percentual relativo de 0.19% em relação ao resultado, para o Ni-A1 o valor de $a_0 = 3.518\text{Å}$, que corresponde a um erro relativo percentual de 0.05%, para o FeNi-B2 o valor de $a_0 = 2.844\text{Å}$ que corresponde a um erro percentual de 0.41% em relação ao nosso resultado, para o FeNi-B32 o valor de $a_0 = 5.668\text{Å}$ correspondendo a um erro percentual de 0.15%, para o Fe₃Ni-D0₃ o valor de $a_0 = 5.705\text{Å}$ correspondendo a um erro relativo percentual de 0.29% e para a estrutura FeNi₃-D0₃ o valor de $a_0 = 5.60\text{Å}$, o que corresponde a um erro percentual de 0.80% em relação ao nosso resultado.

Chentouf [12] obteve para o Ni-A1 o valor do módulo da elasticidade de $B = 195.41\text{GPa}$, correspondendo a um erro percentual de 2.74% em relação ao valor por nós obtido. Para o FeNi₃-D0₃, Chentouf obteve $B = 176.01\text{GPa}$ correspondendo a um erro relativo percentual de 8.60% em relação ao valor que obtivemos.

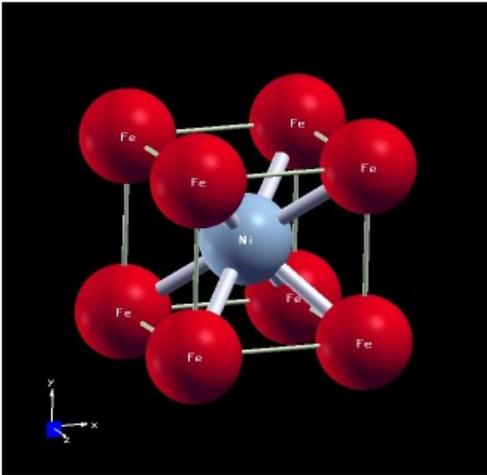
Entretanto, quando comparamos os resultados apresentados por Pandya [13] para o FeNi₃-D0₃, obteve para o módulo da elasticidade o valor de $B = 193.5\text{GPa}$ que corresponde a um erro percentual de 1.21% em relação ao valor que obtivemos. Para a derivada do módulo da elasticidade em relação à pressão Pandya [13] obteve $B' = 4.36$, e nós obtivemos o valor de $B' = 4.8655$, o que mostra que ambas as estruturas estão bem convergidas e estáveis.



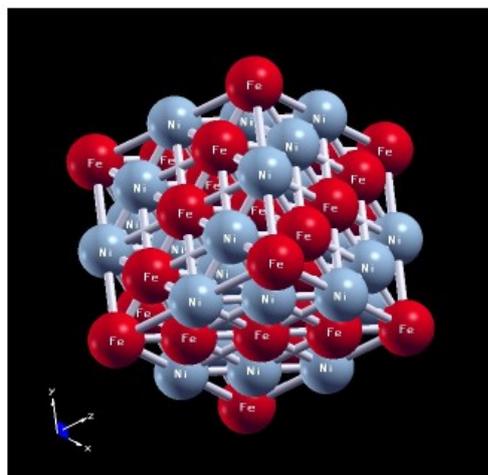
(a)



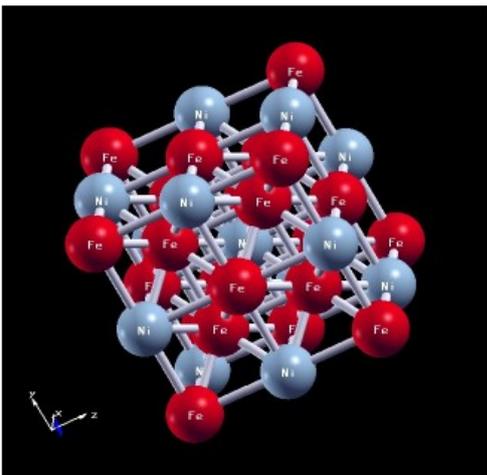
(b)



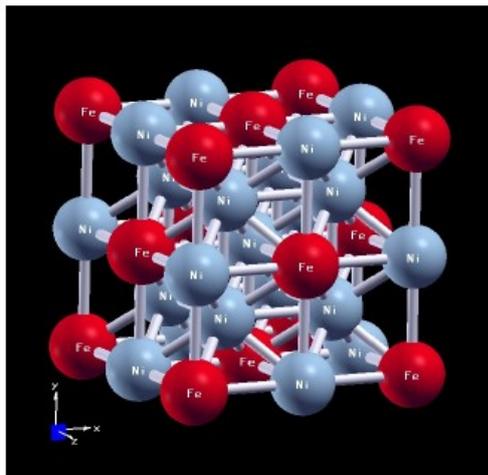
(c)



(d)

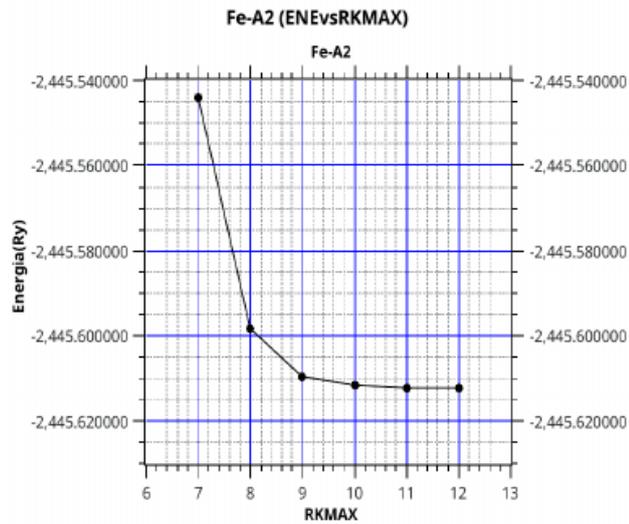


(e)

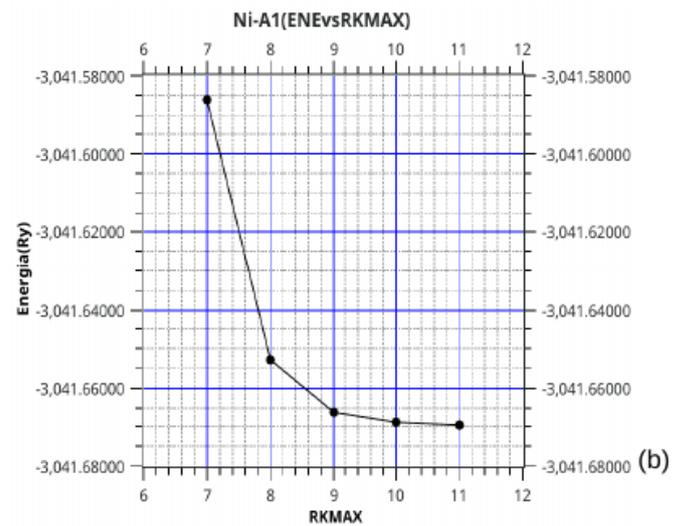


(f)

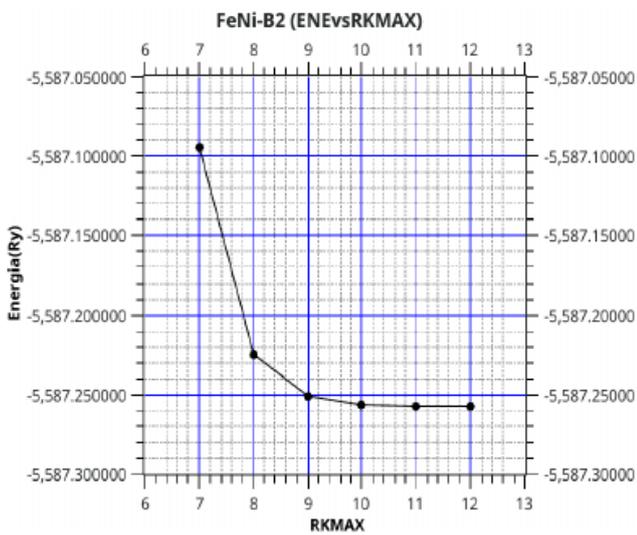
Fig 1 – Estruturas Cristalinas: (a)Fe-A2, (b)Ni-A1, (c)FeNi-B2, (d)FeNi-B32, (e)Fe₃Ni-D0₃, (f)FeNi₃-D0₃



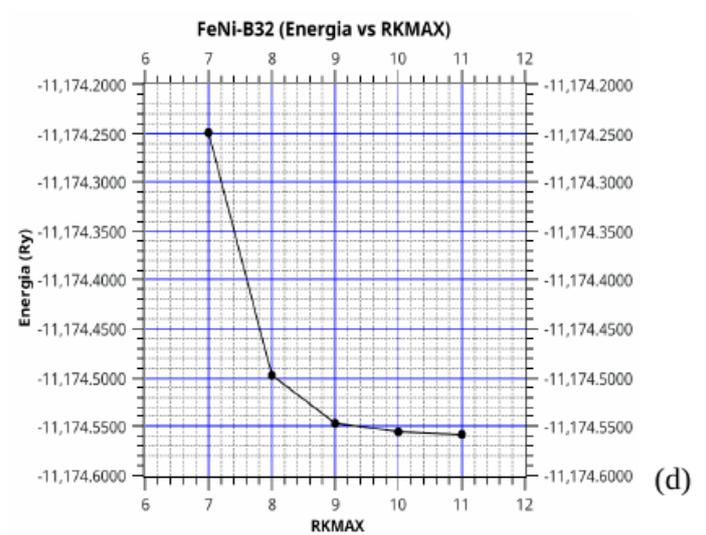
(a)



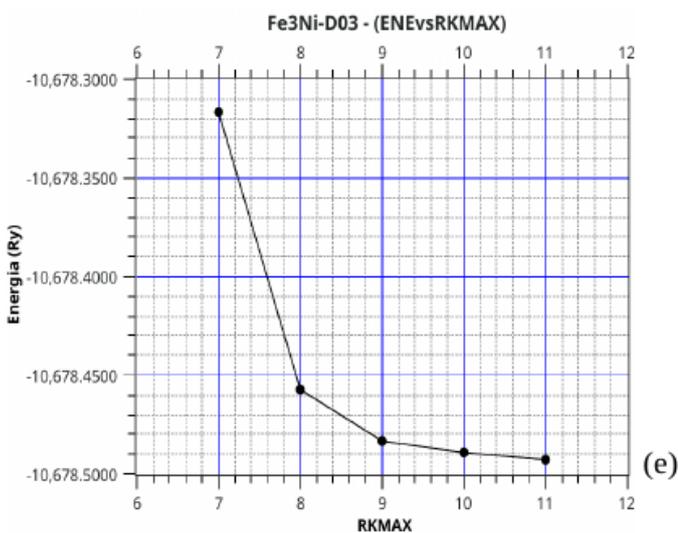
(b)



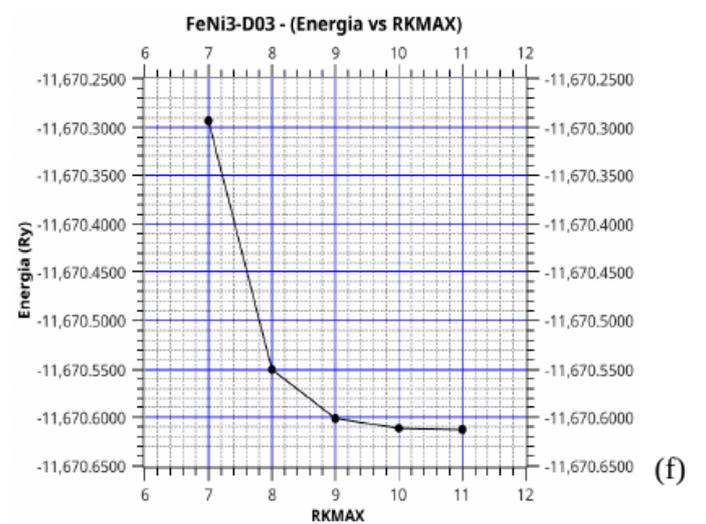
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 2- Relação entre o raio de *Muffin-tin* vs Kmax (RKMAX) (a)Fe-A2, (b)Ni-A1, (c)FeNi-B2, (d)FeNi-B32, (e)Fe₃Ni-D0₃,(f)FeNi₃-D0₃

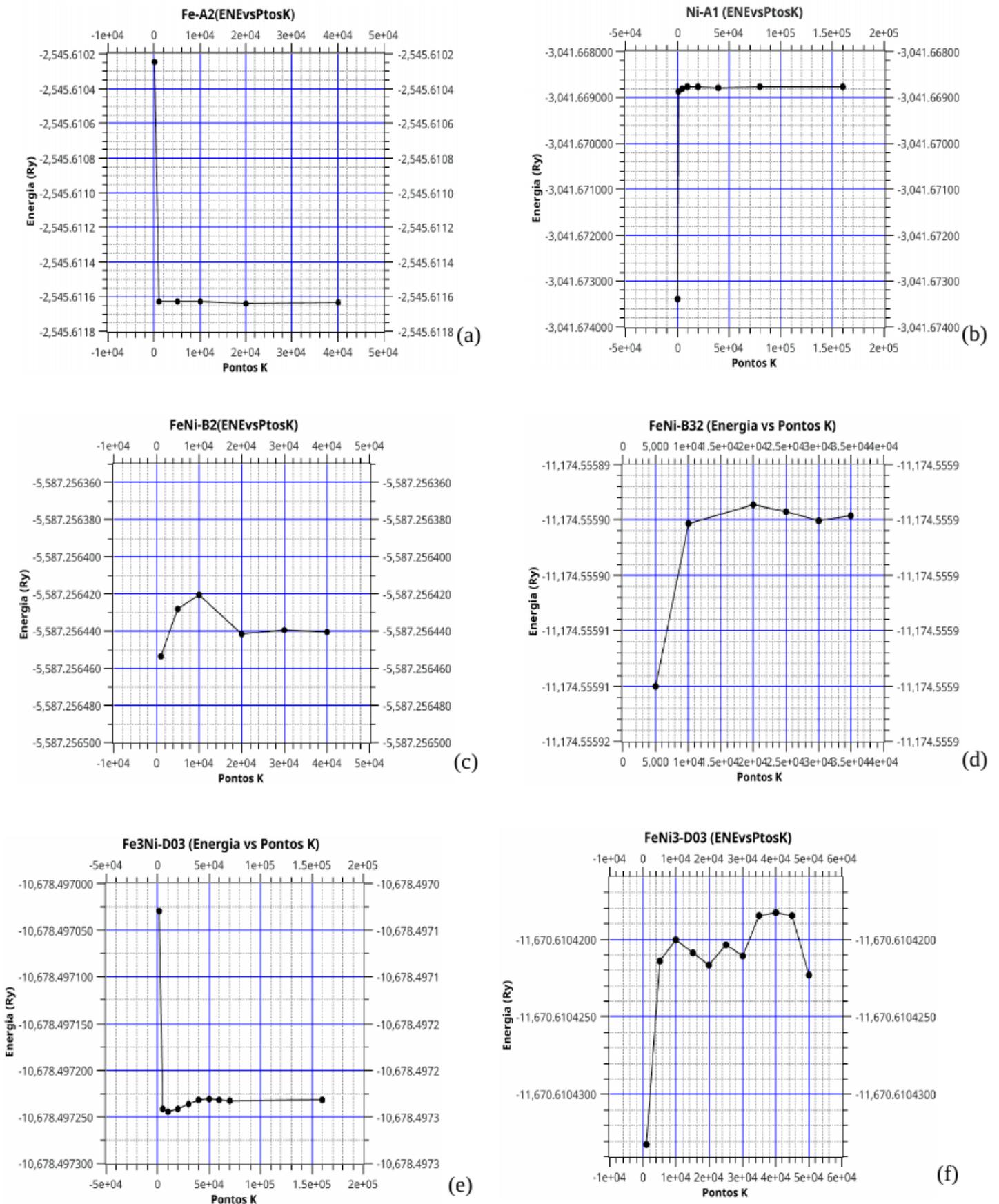


Figura 3- Energia em função do número de ondas (Pontos K) para a zona de *Brillouin*: (a)Fe-A2, (b)Ni-A1, (c)FeNi-B2, (d)FeNi-B32, (e)Fe₃Ni-D0₃,(f)FeNi₃-D0₃

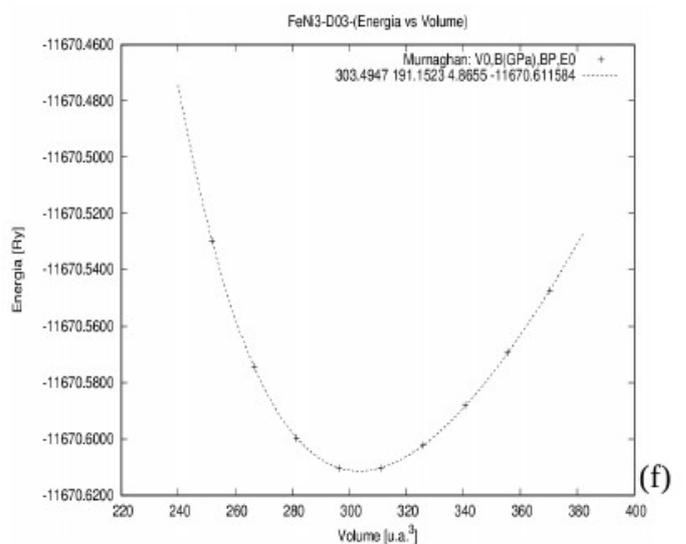
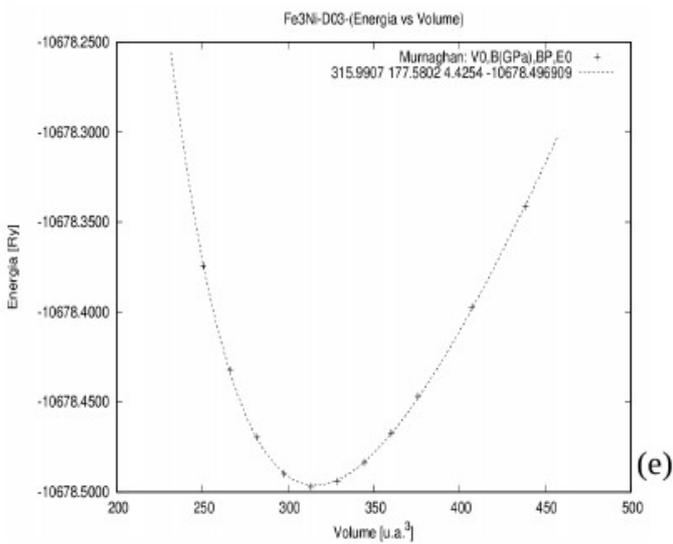
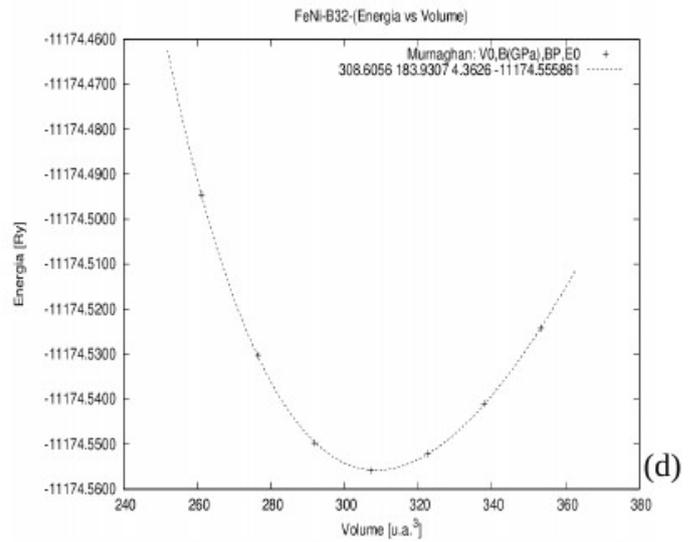
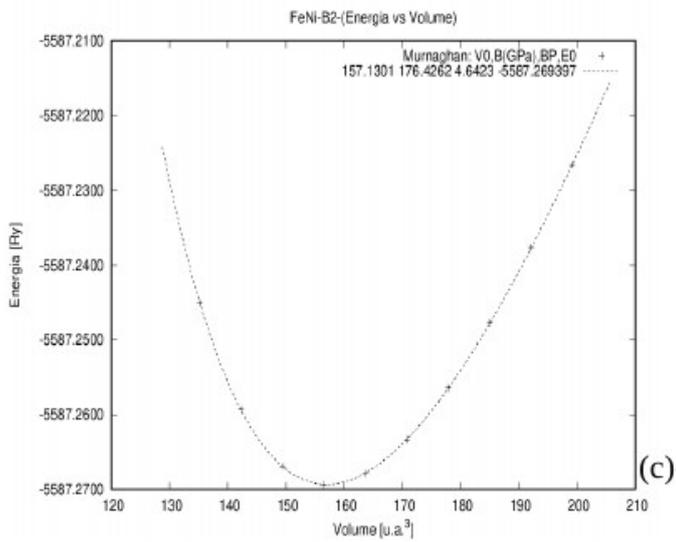
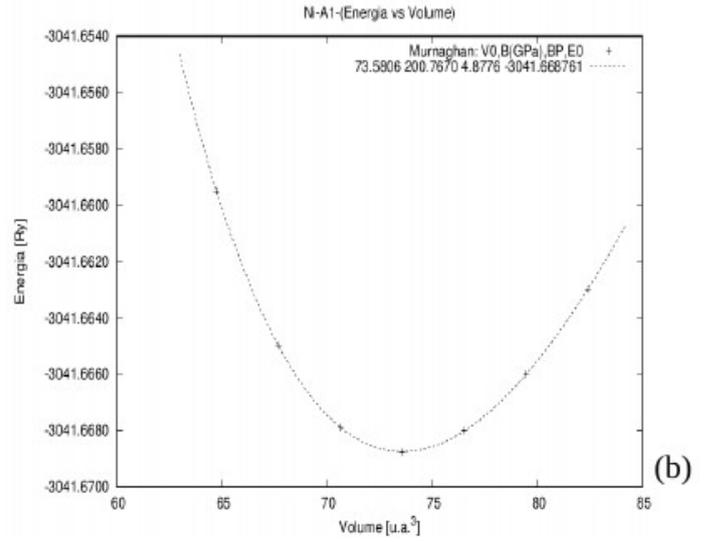
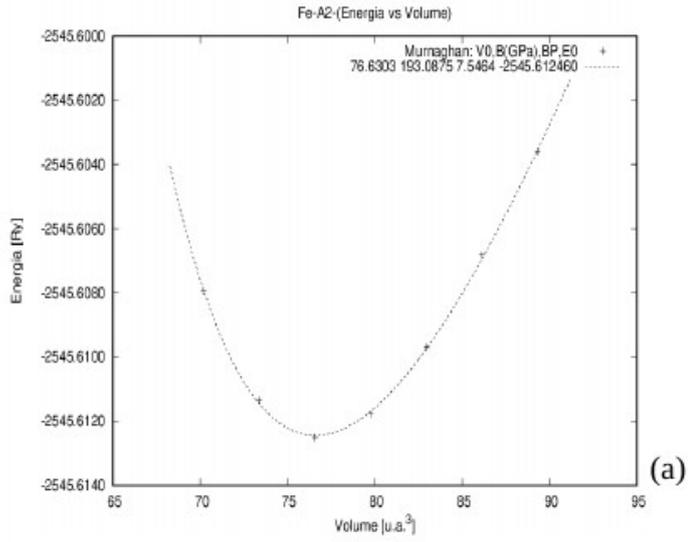


Figura 4- A dependência da energia total em relação ao volume da célula unitária para: (a)Fe-A2, (b)Ni-A1, (c)FeNi-B2, (d)FeNi-B32, (e)Fe₃Ni-D0₃,(f)FeNi₃-D0₃

Tabela 1 – Elementos desordenados e ordenados com sua respectiva designação *Strukturbericht*, seu símbolo *Pearson* e parâmetro de rede (P.R.) em unidades atômicas (1u.a. = $0.5291772108 \times 10^{-10} \text{m}$)

| Estrutura | Número | Espaço de grupo | P.R. |
|--------------------------------------|--------|-----------------|----------|
| Ni – A1 | 225 | Fm3m | 6.65183 |
| Fe – A2 | 229 | Im3m | 5.35152 |
| FeNi – B2 | 221 | Pm3m | 5.39618 |
| FeNi - B32 | 227 | Fd3m | 10.7272 |
| FeNi ₃ - D0 ₃ | 225 | Fm3m | 10.64510 |
| Fe ₃ Ni - D0 ₃ | 225 | Fm3m | 10.81215 |

Tabela 2 - Posição dos átomos na célula unitária. Multiplicidade na célula do átomo (MULT)

| Estrutura | Número do átomo | X | Y | Z | Átomo | MULT |
|--------------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|------|
| Ni - A1 | 1 | 0 | 0 | 0 | Ni | 1 |
| Fe - A2 | 1 | 0 | 0 | 0 | Fe | 1 |
| FeNi - B2 | 1 | 0 | 0 | 0 | Fe | 1 |
| | 2 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | Ni | 1 |
| FeNi - B32 | 1 | 0.125 | 0.125 | 0.125 | Fe | 2 |
| | 2 | 0.375 | 0.375 | 0.375 | Ni | 2 |
| FeNi ₃ - D0 ₃ | 1 | 0 | 0 | 0 | Ni | 1 |
| | 2 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | Fe | 1 |
| | 3 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | Ni | 2 |
| Fe ₃ Ni - D0 ₃ | 1 | 0 | 0 | 0 | Ni | 1 |
| | 2 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | Fe | 1 |
| | 3 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | Fe | 2 |

Tabela 3 - Volume mínimo medido em unidades atômicas (V_0); Módulo da elasticidade (B) em GPa; Derivada do módulo da elasticidade em relação a pressão (B'); Energia Total otimizada (E_T) medida em Rydberg. Os subíndices dos B(GPa): 1 representa os dados calculados e 2 os dados da literatura.

| Estrutura | V_0 | B(GPa) ₁ | B(GPa) ₂ | B' | E_T |
|--------------------------------------|----------|---------------------|---------------------|--------|-----------------|
| Ni - A1 | 73.5806 | 200.7670 | 195.41 | 4.8776 | -3041.66876757 |
| Fe - A2 | 76.6303 | 193.0875 | 187.06 | 7.5464 | -2545.61251364 |
| FeNi - B2 | 157.1301 | 176.4262 | - | 4.6423 | -5587.26937241 |
| FeNi - B32 | 308.6056 | 183.9307 | - | 4.3626 | -11174.55620273 |
| FeNi ₃ - D0 ₃ | 303.4947 | 191.1523 | 176.01 | 4.8655 | -11670.61148926 |
| Fe ₃ Ni - D0 ₃ | 315.9907 | 177.5802 | - | 4.4254 | -10678.49733448 |

3.2 Propriedades Magnéticas

Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos para o momento magnético por sítio de átomo na célula unitária (MM), os momentos magnéticos totais na célula unitária (MMT), os momentos magnéticos totais em cada célula por átomo (MMTA). Além dos valores calculados para o MMTA são apresentados os valores obtidos por Cacciamani [04] para cada estrutura. Nota-se que para o Ni-A1 o erro percentual entre os resultados é de 2.73%. Para o Fe-A2 foi encontrado um erro percentual de 0.76% entre o nosso valor e o de Cacciamani para o MMTA. Para as estruturas ordenadas temos para o FeNi-B2 um erro percentual relativo de 2.42% para o MMTA, para o FeNi-B32 o erro percentual relativo no MMTA foi de 1.46%, para as estruturas D03 temos que para a estrutura rica em Ni (FeNi₃) o valor para o MMTA apresentou um erro percentual relativo de 1.05% e para a estrutura rica em Fe (Fe₃Ni) o erro percentual relativo para o MMTA foi de 2.03%.

Comparando nosso resultado para o Fe-A2 com Samara [14], que obteve o valor do momento magnético no sítio de Fe para a estrutura Fe-A2 como sendo $\mu_{(Fe)} = 2.27 \mu_B$, o que dá um erro percentual de 2.53%. Entretanto Samara também nos mostra o valor experimental do momento magnético no sítio de Fe que é $\mu_{(Fe)} = 2.22 \mu_B$ de modo que o erro percentual relativo do valor que obtivemos em relação ao experimental foi de 0.33%.

M.Z. Dang e D. G. Rancourt via simulação de Monte Carlo usando aproximação de *Ising* [17], encontraram para o FeNi-B2 o valor de $\mu_{(FeNi)} = 1.70 \mu_B$ correspondendo a um erro percentual relativo de 2.84% para o valor que calculamos. Já para o Fe₃Ni-D0₃, Dang obteve $\mu_{(Fe3Ni)} = 2.25 \mu_B$

que corresponde a um erro percentual relativo de 2.54% do valor que obtivemos para o MMTA. Dang também obteve o MMTA para a estrutura FeNi₃-D0₃ com o valor de $\mu_{(FeNi_3)} = 1.15 \mu_B$ em relação ao valor que obtivemos o erro relativo percentual foi de 4.34%.

Nossos resultados para o comportamento magnético das ligas intermetálicas com estrutura cúbica de corpo centrado e suas variantes estequiométricas de FeNi mostrou um comportamento ferromagnético para todas as estruturas, o que concorda plenamente com os dados experimentais e com a literatura.

Tabela 4 - Momento magnético total nas células (MMT), Momento Magnético por sítio (MM) e momento magnético total por átomo (MMTA) em magneton de Bohr (μ_B), nos sítios de Ferro na posição 1 e na posição 2 se existir; Os subíndices dos (MMTA): 1 representa os dados calculados e 2 os dados da literatura.

| Estrutura | Sítio de Átomos | MM (por sítio) | MMT (na célula) | MMTA ₁ (por átomo) | MMTA ₂ (por átomo) | ERRO % |
|--------------------------------------|-----------------|-------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------|
| Ni - A1 | 1 - Ni | 0.68085 | 0.63489 | 0.63489 | 0.618 | 2.73 |
| Fe - A2 | 1 - Fe | 2.21257 | 2.17250 | 2.17250 | 2.156 | 0.76 |
| FeNi - B2 | 1 - Fe | 2.77956 | 3.49673 | 1.748365 | 1.707 | 2.42 |
| | 1 - Ni | 0.75685 | | | | |
| FeNi - B32 | 1 - Fe | 2.63850 | 6.53809 | 1.6345225 | 1,611 | 1.46 |
| | 2 - Ni | 0.70752 | | | | |
| Fe ₃ Ni - D0 ₃ | 1 - Fe | 2.39312 | 8.68112 | 2.17028 | 2.127 | 2.03 |
| | 2 - Ni | 0.93703 | | | | |
| | 3 - Fe | 2.73049 | | | | |
| FeNi ₃ - D0 ₃ | 1 - Fe | 2.82319 | 4.44609 | 1.1115225 | 1.1 | 1.05 |
| | 2 - Ni | 0.69604 | | | | |
| | 3 - Ni | 0,34565 | | | | |

3.3 Propriedades Hiperfinas

I. S. Oliveira e A. P. Guimarães entendem que interações hiperfinas [15] são aquelas interações que envolvem multipolos magnéticos e elétricos nucleares. Momentos de multipolos vão interagir com campos elétricos e magnéticos quer estes sejam gerados dentro da matéria condensada, ou que são geradas por fontes externas, dando origem ao espectro hiperfino.

Foi obtido o campo hiperfino magnéticos para cada sítio das estruturas estequiometrias ordenadas e desordenadas para a liga intermetálica Fe-Ni e os resultados são apresentados na Tabela 5.

Samara [14] obteve o campo hiperfino magnético para o sítio do Fe-A2 com o valor de $B_{\text{HFF(Fe)}} = -321\text{KOe} = -321\text{KGauss}$ em relação ao valor que encontramos para o campo hiperfino magnético do Fe-A2 observamos um erro percentual relativo de 2.53% em relação ao valor que calculamos. Comparando o valor que obtivemos com Steinmetz [16], ele obteve $B_{\text{HFF(Fe)}} = -309.967\text{ KGauss}$ o que dá um erro percentual relativo de 0.94% em relação ao valor do campo hiperfino magnético aqui calculado.

Tabela 5 – Campo hiperfino magnéticos totais (B_{HFF}) em KGauss por sítio. Os subíndices 1, 2 e 3 representam os sítios específicos, como definido na Tabela 2.

| Estrutura | $B_{\text{HFF-1}}$ | $B_{\text{HFF-2}}$ | $B_{\text{HFF-3}}$ |
|--------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Ni - A2 | -116.095 (Ni) | - | - |
| Fe - A2 | -312.872 (Fe) | - | - |
| FeNi - B2 | -229.172 (Fe) | -284.074 (Ni) | - |
| FeNi - B32 | -251.552 (Fe) | -223.839 (Ni) | - |
| FeNi ₃ - D0 ₃ | -222.823 (Fe) | -135.676 (Ni) | -150.782 (Ni) |
| Fe ₃ Ni - D0 ₃ | -331.967 (Fe) | -289.728 (Ni) | -282.571 (Fe) |

3.4 Energias de Formação

Na Tabela 6 são apresentadas as energias de formação calculadas para as estruturas estequiométricas ordenadas que são foco deste trabalho.

A energia de formação foi calculada usando as energias totais (E_T) apresentadas na Tabela 3 e utilizando a seguinte equação:

$$F_E = \frac{E_{T_{Fe-Ni}} - n_1(E_{T_{Fe-A2}}) - n_2(E_{T_{Ni-A1}})}{n_1 + n_2}$$

Onde:

$E_{T_{Fe-Ni}}$ representa a energia total da liga;

n_1 representa o número de componentes, átomos 1, na liga;

n_2 representa o número de componentes, átomos 2, na liga;

$E_{T_{Fe-A2}}$ e $E_{T_{Ni-A1}}$ representam as estruturas desordenadas que compõem a liga.

Tabela 6 – Energia de formação (F_E) em kJ/mol, para as estequiometrias ordenadas e os erros percentuais (E%). Os subíndices dos (F_E): 1 representa os dados calculados.

| Estrutura | F_{E1} |
|------------------------------------|----------|
| FeNi-B2 | 0.940 |
| FeNi-B32 | 0.251 |
| FeNi ₃ -D0 ₃ | 0.289 |
| Fe ₃ Ni-D0 ₃ | 0.354 |

Uma das contribuições deste artigo para o estudo das ligas intermetálicas Fe-Ni com estrutura cúbica de corpo centrado e suas variações estequiométricas é a obtenção dos valores da energia de formação.

4. CONCLUSÃO

Apresentamos, neste trabalho, as propriedades físicas da liga intermetálica Fe-Ni com as estruturas desordenadas Fe-A2, Ni-A2 e as estruturas ordenadas com a estequiometria FeNi-B2, FeNi-B32 e as D0₃ (Fe₃Ni e FeNi₃) com os cálculos partindo das informações mínimas da estrutura cristalina e usando cálculos de primeiro princípio.

As propriedades físicas apresentadas foram obtidas através dos cálculos de estrutura eletrônica usando o método *FP-LAPW* com *Generalized Gradient Approximation (GGA)* na estrutura da teoria do funcional da densidade aplicado no código WIEN2K.

Todos os dados calculados mostraram-se extremamente consistentes com os dados experimentais e/ou da literatura, com uma margem de erro sempre baixa. Como exemplo, para o parâmetro de rede obtivemos para o Fe-A2 um erro de 0.19%, para o Ni-A1 um erro de 0.05%, para FeNi-B2 um erro de 0.41%, para o FeNi-B32 um erro de 0.15%, para o Fe₃Ni-D0₃ um erro de 0.29% e para o FeNi₃-D0₃ um erro de 0.80%. Todos os parâmetros de rede tiveram erros percentuais inferiores a 1% em relação aos dados da literatura.

Este comportamento foi observado nas propriedades magnéticas onde os erros percentuais relativos das propriedades magnéticas em relação a literatura ficou sempre inferiores a 3%.

Para as propriedades hiperfinas foi calculado o campo hiperfino para cada sítio (*muffin-tin*) e comparamos o valor obtido para o Fe-A2 com os encontrados na literatura e o erro percentual relativo foi sempre inferior a 3%.

Apresentamos a energia de formação para as estruturas ordenadas FeNi-B2, FeNi-B32, Fe₃Ni-D0₃ e FeNi₃-D0₃. Estes ficaram para a literatura como uma das contribuições realizadas neste trabalho.

Todas as propriedades apresentadas quando comparadas com dados experimentais e/ou da literatura mostraram-se consistentes.

A metodologia apresentada neste trabalho mostrou-se um método viável, barato e relativamente rápido com uma capacidade de prever as propriedades calculadas com uma excelente precisão.

5. REFERÊNCIAS

- [01] K. Capelle, A bird's-eye view of density functional theory, *Bras. J. Phys.* 36 (2006) 1318 – 1343.
- [02] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, 2002-2013 (2nd edition), ISBN 978-90-807215-1-7 (freely available at http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks).
- [03] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2
- [04] G. Cacciamani, A. Dinsdale, M. Palumbo, A. Pasturel, The Fe-Ni system: Thermodynamic modelling assisted by atomistic calculations, *Intermetallics*, 18 (2010) 1148-1162.
- [05] M. Kadziolka-Gawel, W. Zarek, E. Popiel and A. Chrobak, The Crystal Structure and Magnetic Properties of selected fcc FeNi and Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ Alloys, *Acta Physica Polonica A*, n.2, VOL.117 (2010).
- [06] E.I. Kondorsky, V.L. Sedov, Antiferromagnetism of Iron in Face-Centered Crystalline Lattice and the Causes of Anomalies in Invar Physical Properties, *J. Appl. Phys.* 31, S331 (1960).
- [07] E.P. Wohlfarth, Invar behaviour in crystalline and amorphous alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* 10, 120 (1979)
- [08] S. Kamura, G. Lippmann, W. Schmatz, Temperature variation of the magnetic cluster structures in an iron-nickel invar alloy, *J. Magn. Magn. Mater.* 5, 123 (1977)
- [09] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996), pp. 3865–3868.
- [10] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*, 49 (1994), pp. 16223–16233.
- [11] F. D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 30 (1944), pp. 244–247.
- [12] S. Chentouf, P. Maugis, Structural, energetic and dynamical properties of ordered and disordered bcc Fe₂₅at.%Ni alloys: A first-principles study, *Computational Materials Science*, 126, (2017) 82-89.

- [13] N. Y. Pandya, A. D. Mevada, P. N. Gajjar, Lattice dynamical and thermodynamic properties of FeNi₃, FeNi and Fe₃Ni invar materials, *Computacional Materials Science*, 123, (2016) 287-295.
- [14] Q. Samara, A. I. Al-Sharif and S. H. Mahmood, On the magnetic properties and hyperfine fields in Fe-containing alloys: A theoretical study, *phys. Stat.sol. (c)* 3, N^o.9, (2006) 3285 – 3291.
- [15] . S. Oliveira and A. P. Guimarães, Interações hiperfinas, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 22 (2000), pp. 353 – 359.
- [16] Gustavo Steinmetz, Propriedades Estruturais, magnéticas, hiperfinas e energia de formação das ligas intermetálicas Fe-Al: Um estudo ab-initio. Trabalho de conclusão de curso Física-Licenciatura da Universidade Federal da Fronteira Sul-Campus Cerro Largo, 2015.
- [17] M. Z. Dang, D.G. Rancourt, Simultaneous magnetic and Chemical order-disorder phenomena in Fe₃Ni, FeNi, and FeNi₃, *Physical Review B*, v. 53, n. 5, 1 february 1996-I
- [18]A. Kokalj, 2003, Vol. 28, p. 155. Code available from <http://www.xcrysden.org/>.