

CARLOS EDUARDO DOS SANTOS LEAL

ESTUDO TEÓRICO DE CAMPOS HIPERFINOS DE IMPUREZAS
S-P E DE TRANSIÇÃO EM MATRIZ DE GADOLÍNIO

TESE DE MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

RIO DE JANEIRO, 1985

*À minha esposa Lidia Vitória, pela
felicidade de vivermos juntos
este mundo.*

*Aos nossos filhos Gabriel e Izabel, por
alimentarem de sonhos o nosso tempo
acordado de viver.*

*Aos meus pais, por
serem exatamente como são.*

AGRADECIMENTOS

Aos professores Amós Troper e Oscar Leonel Nóbrega Telles de Menezes, pela orientação segura e o estímulo em todas as etapas deste trabalho, desde a minha iniciação no tema de tese, os primeiros passos na área de computação, as primeiras redações dos artigos que por ocasião publicamos juntos até finalmente à elaboração final desta tese. A demonstração de carinho, compreensão e incentivo nos momentos difíceis surgidos ao longo deste processo, foram certamente a maior expressão de um sentimento de amizade que posso guardar de ambos. Finalmente, quero ainda lhes agradecer, como fruto maior da orientação científica que recebi em minha formação teórica, a de uma constante preocupação com os vínculos da realidade física, os resultados experimentais.

Ao professor Affonso Augusto Guidão Gomes, pelo incentivo que me foi dado durante o curso ministrado por ele no CBPF/82, quando por ocasião fui introduzido às técnicas de funções de Green e a alguns conceitos preliminares de metais e ligas que constam nesta tese.

Ao professor Manfred Forker, pelas proveitosas discussões sobre os resultados experimentais de campos hiperfinos existentes na literatura.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, por ter me acolhido como aluno e me proporcionado a oportunidade de desenvolver meus estudos de Pós-Graduação.

Aos amigos que fiz no CBPF e com os quais formei um ambiente proveitosamente científico e demasiadamente humano.

À Vanda Wood de Carvalho e Myriam Simões Coutinho, pelo carinho e atenção a mim dispensados em várias ocasiões.

À Maria da Conceição F. Silveira, pelo excelente trabalho na elaboração das figuras contidas na tese.

À Helena de Souza Ferreira, pela bela composição datilográfica que foi dada a este trabalho.

À Universidade do Estado do Rio de Janeiro, na pessoa do professor Armando Dias Tavares e aos demais professores do Instituto de Física-UERJ, pelo apoio recebido e pelas facilidades a mim oferecidas para a realização deste trabalho.

Ao CNPq e CAPES, em tempos diferentes, pelas bolsas de estudo.

À toda a minha família, em especial a meus pais e sogros, pelo apoio em muitos momentos difíceis.

A Lídia, Gabriel e Izabel, para os quais quaisquer palavras de agradecimento não seriam maiores que o meu amor.

Enfim, a todos aqueles que de alguma forma, contribuíram para o êxito deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo teórico para as sistemáticas de campo hiperfino de impurezas s-p e de transição diluídas em matriz metálica de gadolínio (Gd).

Apresentamos uma descrição das peculiaridades de uma matriz de gadolínio, caracterizada por uma camada 4f semi-completa, localizada e situada muito abaixo dos níveis energéticos da banda de condução do tipo s-p e d.

O problema da introdução de uma impureza numa matriz de gadolínio é tratado autoconsistentemente para os dois tipos de perturbações gerados pela presença da impureza. Um deles, o potencial de carga, independente de spin, é devido à diferença de carga entre o átomo da impureza e o átomo da matriz. O outro é descrito em termos de um potencial de espalhamento dependente de spin, devido aos efeitos de acoplamento dos elétrons de condução com o spin do átomo de impureza e das correlações coulombianas entre os átomos de impureza e os átomos da matriz metálica, onde o efeito de multícorpos é tratado na aproximação Hartree-Fock.

Apresentamos para o caso de impurezas s-p diluídas em gadolínio, um modelo que é uma extensão do modelo Daniel-Friedel. Introduzimos um parâmetro associado à magnetização transferida no sítio de impureza, do tipo Ruderman-Kittel-Kayasuda-Yosida (RKKY), que nos permite descrever dois tipos de regime ao comportamento dos campos hiperfinos, um no qual verifica-se uma troca de sinal e outro no qual o sinal dos campos permanece constante ao longo

da série.

Para a descrição das sistemáticas de campos hiperfinos nos sítios de impurezas de transição 3d, 4d e 5d em matriz de gadolínio, propomos um modelo baseado numa extensão da interação RKKY generalizada para um problema a duas bandas s e d.

Verificamos que os cálculos teóricos de campos hiperfinos obtidos autoconsistentemente através dos modelos propostos, se mostraram consistentes com os resultados experimentais existentes na literatura.

SUMÁRIO

	<u>PÁG.</u>
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
LISTA DE FIGURAS	ix
<u>INTRODUÇÃO GERAL</u>	1
<u>CAPÍTULO I</u> - CAMPOS HIPERFINOS	4
1.1 - Introdução ao Conceito de Campo Hiperfino	4
1.2 - Contribuições para o Campo Hiperfino	6
1.3 - A Matriz Metálica de Gadolínio	7
1.4 - Efeitos Associados ao Átomo de Impureza	11
<u>CAPÍTULO II</u> - CAMPOS HIPERFINOS DE IMPUREZAS s-p E NOBRES EM MATRIZ DE GADOLÍNIO	15
2.1 - Introdução	15
2.1.1 - Modelo Daniel-Friedel e a Extensão de Campbell para Matrizes de Gadolínio	18
2.2 - Formulação Teórica do Problema. O Modelo	24
2.3 - O Formalismo Matemático	26
2.3.1 - As Equações de Movimento	26
2.3.1.1 - Determinação do Propagador $G_{ij0}^{cc}(w)$	28
2.3.1.2 - Autoconsistência do Problema (Regras de Soma e Variações na Densidade de Estados)	29
2.3.1.3 - Determinação do Propagador $G_{000}^{cc}(w)$	32
2.3.2 - Resultados Formais	33
2.4 - Resultados Numéricos	35
2.4.1 - O Metal Puro	36
2.4.2 - As Magnetizações Locais s-s no Sítio de Impureza.	38
2.4.2.1 - Os Resultados Experimentais	38

	<u>PÁG.</u>
2.4.2.2 - Os Resultados Numéricos Autoconsis- tes	38
2.4.3 - Variação dos Parâmetros	41
2.4.3.1 - Efeito da Semi-Largura de Banda Δ_c ..	42
2.4.3.2 - Efeito da Variação de α_{cd}	43
2.4.3.3 - Efeito da Variação do Número de Elé- trons de Condução n_c	43
2.4.4 - Comentários Finais dos Resultados Numéricos ...	45
2.4.5 - As Sistemáticas de H_{hf} de Impurezas 4s-p e 6s-p em Gd	47
2.5 - Conclusões e Comentários Finais	50
 <u>CAPÍTULO III</u> - ESTUDO TEÓRICO DE CAMPOS HIPERFINOS DE IMPUREZAS DE TRANSIÇÃO EM MATRIZ DE Gd	 55
3.1 - Introdução	55
3.1.1 - O Modelo Campbell	59
3.2 - Formulação Teórica do Problema	61
3.2.1 - Descrição do Metal Puro	62
3.2.2 - A Perturbação	63
3.3 - O Formalismo Matemático	67
3.3.1 - Solução para a Matriz Pura (Solução de Ordem Z_e ro)	68
3.3.2 - Equações de Movimento para o Sistema Perturbado (Correções de Primeira Ordem)	70
3.4 - Resultados Numéricos	76
3.4.1 - A Matriz Metálica de Gd	77
3.4.2 - Resultados Numéricos das Contribuições H_{hf}^{cep} (s-p) e $H_{hf}^{cp}(d)$	78
3.4.3 - Consequências dos Resultados Numéricos	88
3.4.3.1 - A Contribuição H_{hf}^{cep}	89
3.4.3.2 - A Contribuição H_{hf}^{cp}	89
3.5 - Comentários Finais e Conclusões	91
 <u>BIBLIOGRAFIA</u>	 95

LISTA DE FIGURAS

<u>FIG.</u>	<u>PÁG</u>
2.1 - Modelo Friedel de potenciais de espalhamento de spin	19
2.2 - Modelo Campbell para impurezas 5s-p diluídas em Fe.....	21
2.3 - Curva teórica do Modelo Campbell para a magnetização dos elétrons de condução no sítio de impurezas s-p em matriz de Fe.....	22
2.4 - Resultados teóricos das magnetizações nos sítios de impurezas s-p em matriz de Gd, Modelo Campbell	22
2.5 - Resultados teóricos do Modelo Campbell para campos hiperfinos de impurezas 5s-p em Gd.....	23
2.6 - Sistemática experimental de campos hiperfinos de impurezas 5s-p em Gd	38
2.7 - Resultados teóricos para as magnetizações nos sítios de impurezas s-p em Gd, em termos do parâmetro λ_c	39
2.8 - Curva teórica de $H_{hf}/A(Z)$ de impurezas 5s-p em Gd	40
2.9 - Efeito da variação da semi-largura da banda de condução Δ_c	42
2.10 - Efeito da variação do parâmetro fenomenológico de hibridização α_{cd}	43
2.11 - Efeito da variação do número de elétrons de condução da matriz n_c .	44
2.12 - Resultados teóricos de campos hiperfinos de impurezas 4 s-p em Gd.	49
3.1 - Momentos magnéticos de impurezas 3d em Gd	60
3.2 - Momentos de impurezas 4d diluídas em Gd	61
3.3 - Sistemática de campos hiperfinos de impurezas 3d em matriz de Gd , Modelo Campbell	79
3.4 - Campos hiperfinos de impurezas das séries 4d em Gd, Modelo Campbell	79
3.5 - Sistemática de campos hiperfinos de impurezas 5d diluídas em Gd , Modelo Campbell	79

3.6 - Resultados teóricos das contribuições H_{hf}^{cep} e H_{hf}^{cp} de impurezas 5d em Gd para $\tilde{\lambda}_d > 1$	81
3.7 - Efeito da variação de ΔU na contribuição H_{hf}^{cp}	82
3.8 - Resultados autoconsistentes de H_{hf}^{cep} e H_{hf}^{cp} de impurezas 5d em Gd	83
3.9 - Resultados teóricos de campos hiperfinos de impurezas 4d em matriz de Gd	84
3.10 - Resultados teóricos das contribuições H_{hf}^{cep} e H_{hf}^{cp} para o campo hiperfino de impurezas 3d em Gd	86
3.11 - Efeito da variação da carga de impureza Z_{imp}^C nos campos hiperfinos de impurezas 3d em Gd	87

"This is a wide topic, and on the whole I will be giving my own viewpoint which is often not the generally accepted one, nor can I guarantee it to be the right one. So beware."

I.A. Campbell

INTRODUÇÃO GERAL

Desde o trabalho de Samoilov et al. ⁽¹⁾ em 1958, sobre campos hiperfinos de impurezas de Au diluídas em matrizes ferro - magnéticas de Fe, tem havido um grande avanço na compreensão das estruturas eletrônicas dos materiais magnéticos, a partir do estudo das interações hiperfinas. As interações hiperfinas, bastante sensíveis aos detalhes do mecanismo de troca ("exchange"), tem servido como um importante instrumento de teste na teoria do magnetismo.

Grande parte deste avanço deve-se ao desenvolvimento de uma série de técnicas experimentais hiperfinas, tais como: Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ^(2,3), Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) ^(4,5), Espectroscopia Mössbauer (EM) ^(6,7), Correlação Angular Perturbada (CAP) ⁽⁸⁾, Orientação Nuclear (ON) ⁽⁹⁾, além de estudos de difração de neutrons ^(10,11).

As interações hiperfinas em sistemas metálicos compreendem uma enorme variedade de problemas, que envolvem dificuldades quer do ponto de vista teórico quer do ponto de vista experimental. Restringir-nos-emos entretanto, aos problemas de sistemas metálicos diluídos nos quais as interações entre os átomos de impurezas possam ser desprezados. Com isso, as perturbações introduzidas pela impureza são tratadas de forma puramente locais.

Devido à impossibilidade de se interpretar "a priori" os dados hiperfinos, já que não se pode calcular de uma maneira rigorosa tais grandezas, adota-se em geral um comportamento inverso quanto à forma de se obter informações a respeito da estrutura eletrônica.

trônica dos sistemas metálicos, ou seja, procurando-se fornecer explicações teóricas consistentes com as diversas sistemáticas hiperfinas observadas.

Daí, a importância de se procurar correlacionar, sempre que possível, os dados experimentais com as possíveis descrições teóricas a fim de se formar uma melhor descrição dos problemas de interações hiperfinas.

Neste trabalho, apresentamos um estudo teórico de impurezas s-p, nobres e de transição numa matriz ferromagnética de terra-rara normal de gadolínio, onde focalizamos nossa atenção na descrição das sistemáticas de campos hiperfinos no núcleo dessas impurezas. Partindo de formulações teóricas simples, podemos sempre que possível, comparar os resultados obtidos nos modelos aqui desenvolvidos, com os dados experimentais da literatura.

Esta tese apresenta em seu Capítulo 1 uma introdução ao conceito de campo magnético interno, em particular ao de campo magnético hiperfino: sua origem, sua dependência com a estrutura eletrônica e as suas principais contribuições. Neste mesmo capítulo, fazemos ainda, uma descrição do gadolínio metálico e dos efeitos de perturbação associados à impureza.

Nos dois capítulos seguintes, discutimos os problemas de impurezas s-p e de transição em matrizes de Gd, Capítulos 2 e 3, respectivamente. Em cada um destes capítulos abordamos o tema específico de forma o mais autosuficiente possível, isto é, cada capítulo incorpora: a formulação teórica do modelo, o formalismo matemático utilizado, os resultados numéricos obtidos, a situação experimental do problema e as conclusões.

No Capítulo 2, propõe-se um modelo, extensão ao modelo Daniel-Friedel^(12,13), a fim de se descrever a sistemática de cam

pos hiperfinos no núcleo de impurezas de metais s-p e nobres embebidos em matriz de Gd. A introdução de um parâmetro permite-nos discutir dois tipos de regimes de campos hiperfinos: um no qual existe uma troca de sinal dos campos hiperfinos ao longo de uma série de impurezas s-p e outro em que o sinal da sistemática de campos hiperfinos se mantém constante ao longo da série.

Finalmente, no Capítulo 3, abordamos o problema de impurezas de metais de transição (3d, 4d, 5d) em Gd, onde sugerimos um mecanismo alternativo, para explicar as sistemáticas hiperfinas observadas, baseados numa visão RKKY^(14,15,16), estendida para um modelo a duas bandas (s-p e d), sem evocar uma interação direta d-d do tipo Moriya⁽¹⁷⁾ conforme é proposto na literatura⁽¹⁸⁾.

CAPÍTULO I

CAMPOS HIPERFINOS

1.1 - INTRODUÇÃO AO CONCEITO DE CAMPO HIPERFINO

O conceito de campo magnético interno associado às interações de ordenamento magnético nos corpos tem sido alvo de estudo desde o início do século passado. Entretanto, somente a partir do primeiro quarto deste século é que se pôde compreender a origem dessas interações.

Do trabalho de Ampère, ainda no século XIX, no qual o magnetismo era descrito em termos das forças entre os elementos de corrente até o trabalho de Weiss, onde propunha-se ser a interação entre os dipolos magnéticos vizinhos, o responsável pela magnetização espontânea nos materiais ferromagnéticos, não era possível uma compreensão satisfatória da natureza dessa interação. Isto só foi possível com o aparecimento do conceito quantum-mecânico de spin, no início deste século XX. O momento magnético do elétron, que deriva tanto do seu momento angular intrínseco de spin quanto de seu momento angular orbital, pode interagir tanto com um campo magnético externo quanto com outros momentos magnéticos.

A natureza dessa interação, que também requer conceitos quânticos, pode ser compreendida a partir do princípio de exclusão de Pauli, aplicado à função de onda total do elétron. Onde a

função de onda total é representada pelo produto de uma função de dependente das coordenadas espaço-tempo e de uma outra função que depende unicamente do estado de spin do elétron.

Uma combinação particular entre a parte espacial e a parte de spin da função de onda total, com uma relativa orientação de spin associada à parte orbital da função de onda, implica na obtenção de autovalores de energia diferentes, correspondentes às relativas orientações dos spins. O sistema apresenta desta forma, um estado fundamental associado a uma certa orientação de spin e um estado excitado associado ao autovalor de energia maior, correspondente a outra orientação de spin.

A separação em energia entre esses dois autovalores é chamada de energia de interação de troca, U_{exc} . Em analogia à expressão da energia potencial de um dipolo magnético sob a ação de um campo magnético externo, podemos expressá-la como:

$$U_{exc} = -\mu_{ion} \cdot H_{exc} \quad , \quad (1.1.1)$$

onde μ_{ion} é o momento magnético atômico e H_{exc} representa um campo magnético interno efetivo, o qual Weiss postulou como sendo a fonte de um ordenamento magnético espontâneo, por isso, em geral, sendo denominado de Campo Molecular de Weiss. Observa-se, desta forma, uma forte afinidade entre essa interação de troca e a distribuição eletrônica.

Um método de obter-se informações a respeito da distribuição eletrônica, sem fazer uso dos momentos magnéticos iônicos, já que estes não são independentes desta própria distribuição, seria o de utilizarmos o núcleo como prova. Núcleo que apresenta spin nuclear maior que zero, tem associado ao seu momento angular

de spin, um momento de dipolo magnético μ_n , tal que ele possa interagir magneticamente com a distribuição eletrônica. A esta interação magnética foi dada, por razões históricas, o nome de interação magnética hiperfina. Deste modo, podemos definir um campo magnético interno hiperfino, H_{hf} , experimentado pelo núcleo, da seguinte forma:

$$U_{hf} = -\mu_n \cdot H_{hf} \quad , \quad (1.1.2)$$

onde U_{hf} representa a energia de interação hiperfina.

Temos, portanto, um campo interno sensível à estrutura eletrônica do material que conta com a vantagem do momento magnético de prova ser obtido independentemente desta. Verificamos com isso a importância de um estudo de campos hiperfinos como um instrumento que permite-nos descrever e compreender de forma satisfatória, a estrutura eletrônica dos materiais magnéticos.

1.2 - CONTRIBUIÇÕES PARA O CAMPO HIPERFINO

O campo hiperfino, conforme definido na eq. (1.1.2), em termos da energia de interação hiperfina, pode ser descrito por uma combinação de várias contribuições, intimamente associadas à estrutura eletrônica da matriz metálica⁽¹⁹⁾.

Em geral, os sinais e as magnitudes dos campos hiperfinos nos sítios de impurezas diluídas em matrizes ferromagnéticas são determinados pela combinação de três possíveis efeitos⁽²⁰⁾ a polarização de spin dos elétrons de condução da matriz, a polarização dos elétrons do caroço e uma polarização de recobrimento

("overlap") das funções de onda.

A contribuição da polarização do caroço, responsável pela probabilidade finita de se ter uma densidade de spin dos elétrons no núcleo, isto é, de se ter elétrons em contato com o núcleo, é chamada de contribuição de contato de fermi ⁽²¹⁾.

As contribuições desses três efeitos para o campo hiperfino têm sido recentemente estudadas em metais ferromagnéticos de terras-raras. Em geral, grande parte dos resultados obtidos se refere a matrizes de Gd. Em vista disto, faremos um estudo dessas contribuições em matrizes de Gd e das sistemáticas de campos hiperfinos como função do número atômico das impurezas de modo a possibilitar-nos obter valiosas informações a respeito do magnetismo 4f e da origem das interações hiperfinas nos sólidos em geral.

1.3 - A MATRIZ METÁLICA DE GADOLÍNIO

Um grande número de experiências de medidas hiperfinas tem sido feito em sistemas de impurezas em matrizes ferromagnéticas, e.g., Fe, Co, Ni, as quais têm suas propriedades magnéticas relativamente bem estudadas tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. Entretanto, a mesma situação já não ocorre para o caso de átomos de impurezas diluídos em matrizes de terra-rara (t-r). As interações magnéticas para impurezas em t-r têm sido muito menos estudadas do que em matrizes de elementos de transição 3d-. À exceção do caso do Gd, para o qual existe um número suficiente de dados expe -

rimentais que nos permite obter sistemáticas de campos hiperfinos para impurezas do tipo s-p, nobre e de transição. Conforme foi citado na Introdução desta tese, estas medidas são, na sua maioria, obtidas através de Espectroscopia Mössbauer, correlação angular perturbada e métodos de orientação nuclear⁽²²⁾. Essa escassez de medidas em matrizes de t-r são em parte devido à pequena solubilidade de muitos elementos em metais de terra-rara e nas dificuldades metalúrgicas encontradas na preparação das amostras.

Os metais de terra-rara, em particular aqueles que pertencem à segunda metade da série, como o Gd, são caracterizados pelas similaridades entre suas propriedades químicas e cristalográficas, e.g., com exceção do Ce, Eu e Yb os metais t-r apresentam uma estrutura cristalina não-cúbica à temperatura ambiente⁽²³⁾.

As terras-raras pesadas cristalizam-se na forma hexagonal (HCP) e apresentam em sua maioria uma magnetização espontânea a baixas temperaturas, e.g., Gd. A exceção do Eu e Yb que formam íons divalentes, os elementos t-r usualmente formam íons +3. A parte dominante dos campos hiperfinos nos núcleos de t-r é devido ao momento angular dos elétrons da camada 4f, característica dos t-r. Entretanto o Gd apresenta a sua camada 4f semipreenchida, tal que o seu momento angular orbital L seja nulo. Consequentemente, os campos provenientes da camada 4f desaparecem e podemos concluir que as contribuições para o campo hiperfino no núcleo do Gd sejam devidas simplesmente aos efeitos de polarização.

Na matriz de Gd, o ferromagnetismo é causado pela ação de dois campos moleculares efetivos, um deles oriundo da polarização dos spins localizados 4f sobre seus elétrons d via uma integral de troca f-d e o outro, causado por uma interação intrabanda do tipo coulombiana, dão origem à formação de um momento local na

banda d da matriz.

A camada 4f do Gd, fortemente localizada, está situada abaixo dos níveis energéticos da banda de condução e contribui com $7.0 \mu_B$ ⁽²⁴⁾ para a magnetização total. A banda de condução constituída por elétrons d, em sua maioria, assim como elétrons de caráter s-p contribui com cerca de $0.63 \mu_B$ ⁽²⁵⁾.

A partir dos cálculos de banda para o Gd ⁽⁴⁶⁾, os números de ocupação dos elétrons nas bandas s-p e d foram estimados como sendo $\langle n_c \rangle = 0.8$ elétrons (por átomo de Gd) e $\langle n_d \rangle = 2.2$ (por átomo de Gd), respectivamente ⁽²⁶⁾, tal que:

$$\langle n_c \rangle + \langle n_d \rangle = 3.0 \quad . \quad (1.3.1)$$

Adota-se por questão de simplicidade uma banda d constituída de cinco sub-bandas (por direção de spin) idênticas. O ferromagnetismo do gadolínio pode ser descrito de um modo bem simples, através da separação de duas sub-bandas d de spins opostos, gerada pela separação ("splitting") entre as energias de interação de troca. O valor de ϵ_d entre as sub-bandas de spins opostos $+\sigma(\uparrow)$ e $-\sigma(\downarrow)$ é dado por:

$$\epsilon_d = -2J_{df} \langle S^z \rangle - U_h [\langle n_{d\sigma} \rangle - \langle n_{d-\sigma} \rangle] \quad (1.3.2)$$

onde $J_{df} > 0$ é a interação de troca entre o momento 4f e os elétrons d, $\langle S^z \rangle$ é o spin 4f do Gd, que de acordo com a regra de Hund é 7/2 para o Gd(+3). U_h é uma interação d-d intrabanda do tipo Coulombiana, estimada na literatura como da ordem de 0.05 eV.

O número de elétrons d com spin $\pm\sigma$, satisfazem às seguintes equações:

$$\langle n_d \rangle + \langle n_{d-\sigma} \rangle = \langle n_d \rangle , \quad (1.3.3)$$

$$\langle n_d \rangle - \langle n_{d-\sigma} \rangle = m_d , \quad (1.3.4)$$

onde m_d representa, em unidades de magnetons de Bohr, a magnetização da banda d da matriz de Gd.

Por sua vez, a formação de um momento d na matriz gera uma polarização antiparalela na banda de condução s-p, constituída de quatro sub-bandas idênticas (por direção de spin). Esta magnetização transferida, antiparalela, na banda s-p do Gd (como no caso do Fe) ⁽²⁷⁾, pode ser descrita por um parâmetro fenomenológico α_{cd} , estimado a partir do estudo de metais de transição como sendo da ordem de 0.10 ⁽²⁷⁾, conforme equações abaixo,

$$m_c = \langle n_{c\sigma} \rangle - \langle n_{c-\sigma} \rangle = -\alpha_{cd} m_d , \quad (1.3.5)$$

onde

$$\langle n_{c\sigma} \rangle + \langle n_{c-\sigma} \rangle = \langle n_c \rangle . \quad (1.3.6)$$

Nota-se que a suposição acima leva-nos a uma magnetização negativa na banda de condução s-p que pode ser representada por um deslocamento ϵ_c entre as subbandas s-p de spins opostos, proporcional à magnetização d da matriz.

Desta forma, o ferromagnetismo do metal puro de Gd pode ser caracterizado pela combinação dos efeitos de uma polarização positiva da banda d, devido à interação de troca com os momentos localizados 4f e de uma pequena polarização transferida antiparalela, na banda de condução s-p como resultado da ação de um campo de troca efetivo criado pelos momentos magnéticos d sobre os elé-

trons de condução s-p.

1.4 - EFEITOS ASSOCIADOS AO ÁTOMO DE IMPUREZA

Nesta tese consideramos apenas a situação em que a concentração de impureza seja muito pequena, de modo que o efeito de cada impureza possa ser tratado isoladamente.

A introdução de uma impureza num sítio substitucional (origem) de uma matriz metálica apresenta dois tipos de fontes extras de espalhamento associados à diferença de carga, à diferença de correlação Coulombiana intra-atômica entre os átomos que constituem a matriz e a impureza e aos efeitos do acoplamento dos elétrons de condução com o spin do átomo da impureza.

I - Espalhamento do Potencial de Carga

Quando uma impureza é colocada no Gd(+3), ela introduz uma diferença de carga ΔZ em relação ao átomo da matriz. Desta forma, podemos descrever o efeito de impureza como um potencial eletrostático, o qual supomos por simplicidade, localizado na origem. Uma blindagem deve ser feita pelos elétrons de condução, de modo a neutralizar esse excesso de carga. Esta blindagem é obtida automaticamente impondo-se as condições de neutralidade do metal perturbado, via as Regras de Soma de Friedel⁽²⁸⁾.

II - Espalhamento de Spin

A introdução de uma impureza numa matriz de Gd, dá ori-

gem a um potencial de espalhamento dependente de spin devido aos efeitos de acoplamento dos elétrons de condução com o spin da impureza e os átomos da matriz metálica.

Nos capítulos seguintes discutiremos detalhadamente o comportamento, no sítio de impureza, das magnetizações dos estados de condução (s e d) devido às perturbações locais discutidas acima. No Capítulo 2, trataremos especificamente o problema de impurezas não-magnéticas (s-p) diluídas em matriz de Gd. A existência de um número razoável de dados experimentais de campos hiperfinos (H_{hf}) em elementos 5s-p, permite-nos obter uma sistemática de H_{hf} para esses elementos em função da valência dessas impurezas.

Verifica-se que o sinal desses campos ao longo de toda a série 5s-p em Gd é sempre negativo (cf. Ref. (23)) em contraste com a sistemática de campo hiperfino em impurezas s-p colocados em metais ferromagnéticos que são sistematicamente negativos para os elementos da primeira metade de uma série s-p e positivos para os elementos da segunda metade da série (29).

A descrição teórica, para a compreensão do mecanismo responsável por essa mudança de sinal do campo hiperfino em impurezas s-p nos metais ferromagnéticos, tem sido discutida na literatura, em termos de modelos fenomenológicos baseados no conceito de Daniel-Friedel (12) de potenciais localizados de espalhamento de spin, devido à polarização dos elétrons de condução por um acoplamento de troca s-d.

Em particular, os cálculos desenvolvidos por Campbell (29), numa aproximação de ligações fortes ("tight-binding"), baseados no modelo Daniel-Friedel, descrevem de maneira excelente a siste-

mática de impurezas s-p em matriz de Fe. Entretanto, os resultados numéricos obtidos a partir das modificações introduzidas por Campbell em seu modelo, de modo a incluir os efeitos de polarização nos sítios de impurezas s-p embebidas em matrizes ferromagnéticas de terra rara como o Gd⁽³⁰⁾, não são em nada satisfatórios. Verifica-se uma persistente troca de sinal na sistemática dos campos hiperfinos, como no caso do Fe, numa forte divergência com os resultados experimentais.

Em vista disto, sugerimos um modelo que tem seu mecanismo baseado na aproximação de Campbell para o modelo D-F, porém levando em conta as peculiaridades da matriz de Gd. Consideramos ambas as bandas d- e s-p da matriz e efetuamos um cálculo Hartree-Fock autoconsistente que nos permite obter o sinal e a magnitude da polarização dos elétrons de condução no sítio da impureza. O modelo permite ainda, a descrição de dois tipos de comportamento no sinal dos campos hiperfinos ao longo de uma série s-p, isto é, sinais sempre negativos (caso do Gd) ou apresentando uma troca de sinal (caso do Fe).

Estes comportamentos estão intimamente associados à introdução de um parâmetro fenomenológico no modelo. Sendo este responsável pela diferença do deslocamento em energia das sub-bandas de spins opostos no sítio de impureza em relação à matriz, devido à existência de uma magnetização transferida de natureza RKKY no sítio de impureza.

No Capítulo 3, faz-se uma extensão para duas bandas s-p e d do modelo acima descrito, na tentativa de descrever as interações hiperfinas de impurezas de transição (3d, 4d e 5d), diluídas em matriz de Gd.

A partir dos cálculos autoconsistentes das magnetizações

s-p e d, associados aos respectivos potenciais de espalhamento obtem-se as contribuições de Polarização dos Elétrons de Condução (s-p), H_{hf}^{cep} , e a Polarização do Carço (d), H_{hf}^{cp} , para o campo hiperfino total no sítio da impureza. A contribuição de recobrimento das funções de onda pode ser desprezada para impurezas d em matriz de Gd, uma vez que o raio metálico do Gd é muito maior do que de qualquer impureza de metal de transição.

Finalmente, discutimos através da magnitude e dos sinais dessas contribuições, as sistemáticas de campos hiperfinos de impurezas d em Gd em termos dos parâmetros do modelo.

CAPÍTULO II

CAMPOS HIPERFINOS DE IMPUREZAS S-P E NOBRES EM MATRIZ DE GADOLÍNIO

2.1 - INTRODUÇÃO

O campo hiperfino em impurezas s-p dissolvidas em metais ferromagnéticos 3d como o Fe, Co e Ni são sistematicamente negativos para os elementos da primeira metade de uma série s-p e positivos para os elementos da segunda metade da série⁽¹³⁾.

A descrição teórica do mecanismo responsável pela troca de sinal no comportamento dos campos hiperfinos tem sido discutida intensivamente na literatura, apresentando entretanto alguns pontos controversos, tais como, se o comportamento observado é predominantemente devido aos efeitos da polarização dos elétrons de condução^(31,32) ou se há necessidade de se evocar um mecanismo de recobrimento das funções de onda envolvendo os orbitais d da matriz e os estados s-p da impureza⁽³³⁾.

Muitos modelos têm sido propostos, para explicar os valores dos campos hiperfinos observados (Refs. (20,29) e (34) a (42)). Vários desses modelos são baseados na teoria de espalhamento do modelo original de Daniel-Friedel (D-F)⁽¹²⁾, onde assume-se que a fonte para o campo hiperfino seja fornecida pela polarização dos elétrons, ver seção 2.1.1. Em outros modelos, por exemplo Ref. (40), a descrição da sistemática dos cam -

pos hiperfinos é discutida, utilizando-se o formalismo autoconsistente do funcional de densidade eletrônica local, que consiste na substituição do arranjo periódico dos íons por uma distribuição homogênea da densidade de carga positiva (modelo Jellium).

Se por um lado o problema de impurezas s-p em metais ferromagnéticos 3d tem sido bastante estudado nos últimos vinte anos, o mesmo já não ocorre para impurezas s-p em matrizes ferromagnéticas de terras raras. No caso da matriz de Gd existe entre tanto uma sistemática de campos hiperfinos em impurezas do tipo 5s-p e algumas medidas em outras impurezas s-p⁽²²⁾. Observa-se, entretanto, que o sinal dos campos nos sítios dessas impurezas em Gd são sempre negativos e que não há mudanças de sinal ao longo de toda a série.

A compreensão desse tipo de comportamento dos campos hiperfinos levou Campbell a estender seu modelo de impurezas em matrizes ferromagnéticas de modo a incluir matrizes de terras raras como o Gd⁽³⁰⁾. A tentativa, a partir da mudança de alguns parâmetros relevantes do modelo apresentou como resultado, que apesar das previsões teóricas qualitativamente concordarem com alguns dos campos hiperfinos (H_{hf}) observados, ainda persiste uma troca de sinal no comportamento dos H_{hf} ao longo da série s-p.

O propósito deste capítulo é sugerir um mecanismo baseado na extensão de Campbell para o modelo D-F, mas que leve em conta ambos os elétrons de condução, d e s-p, além das peculiaridades de uma matriz t-r de Gd. Muito embora no modelo Campbell considerar-se Fe e Gd como matrizes cujos ferromagnetismo possam ser descritos da mesma maneira, no caso do Gd os elétrons d foram completamente ignorados nos cálculos⁽³⁰⁾.

Em nossos cálculos autoconsistentes, atribuímos a mudan-

ca de sinal na sistemática dos campos hiperfinos em matrizes 3d em oposição aos sinais negativos encontrados para essas mesmas impurezas em Gd, como resultado da diferença na separação das sub-bandas no sítio da impureza em relação à separação das sub-bandas da matriz devido à ação de uma magnetização transferida no sítio de impureza do tipo RKKY.

Em linhas gerais, este capítulo se divide em cinco seções. Na Subseção 2.1.1, fazemos uma breve revisão do modelo original D-F^(12,13) e do modelo Campbell para matrizes de Gd⁽³⁰⁾. O modelo proposto é então apresentado na Seção 2.2, onde descrevemos a Hamiltoniana modelo para o metal puro e a Hamiltoniana associada às perturbações geradas pela presença da impureza.

Na Seção 2.3, fazemos o tratamento matemático do problema utilizando a técnica das funções de Green. O uso de propagadores associados à Hamiltoniana modelo total permite-nos obter autoconsistentemente os resultados formais para os campos hiperfinos no sítio de impureza.

A Seção 2.4 apresenta os resultados numéricos para o comportamento dos campos hiperfinos em função do número de elétrons de valência da impureza e um estudo numérico dos possíveis efeitos na sistemática dos H_{hf} de impurezas 5s-p devido às variações nos parâmetros do modelo. Além disso, apresentamos os resultados numéricos de campos hiperfinos para impurezas da série 4s-p e fazemos uma breve discussão a respeito do efeito de período. Finalmente, na Seção 2.5 fazemos os comentários finais deste trabalho e um resumo dos principais resultados obtidos.

2.1.1 - MODELO DANIEL-FRIEDEL E A EXTENSÃO DE CAMPBELL PARA MATRIZES DE GADOLÍNIO

No modelo Daniel-Friedel ⁽¹²⁾, a inclusão de um átomo de impureza não-magnética numa matriz ferromagnética 3d, dá origem a uma perturbação local na densidade de carga. Esta perturbação é descrita em termos de um poço de potencial retangular V , independente de spin, proporcional à diferença entre o número de elétrons de valência da impureza e os elétrons de condução por átomo da matriz.

A largura do poço de potencial é determinada pelo número de elétrons de condução por átomo, enquanto que a profundidade V é obtida autoconsistentemente a partir das Regras de Soma de Friedel e das defasagens.

O momento magnético, μ_d , da matriz age como um campo efetivo sobre os elétrons de condução, gerando a uma polarização uniforme dos elétrons de condução proporcional a μ_d , exceto no sítio de impureza. Um acoplamento de troca J_{sd} entre o momento d da matriz e os elétrons de condução dá origem a uma separação na banda de condução, resultando numa diferença de energia para os elétrons de spins opostos (\uparrow, \downarrow). Desta forma, os elétrons de condução de spins diferentes, no sítio de impurezas, sofrem a ação de potenciais de espalhamento diferentes. Os potenciais V_{\uparrow} e V_{\downarrow} agindo sobre os elétrons de condução com spin \uparrow e spin \downarrow são dados respectivamente por:

$$\begin{cases} V_{\uparrow} = V - \epsilon \\ V_{\downarrow} = V + \epsilon \\ V_{\uparrow} - V_{\downarrow} = 2\epsilon \end{cases} \quad (2.1.1)$$

onde ϵ é a energia de interação de troca, responsável por um espa

lhamento desigual dos elétrons de spins \uparrow e \downarrow , Figura 2.1.

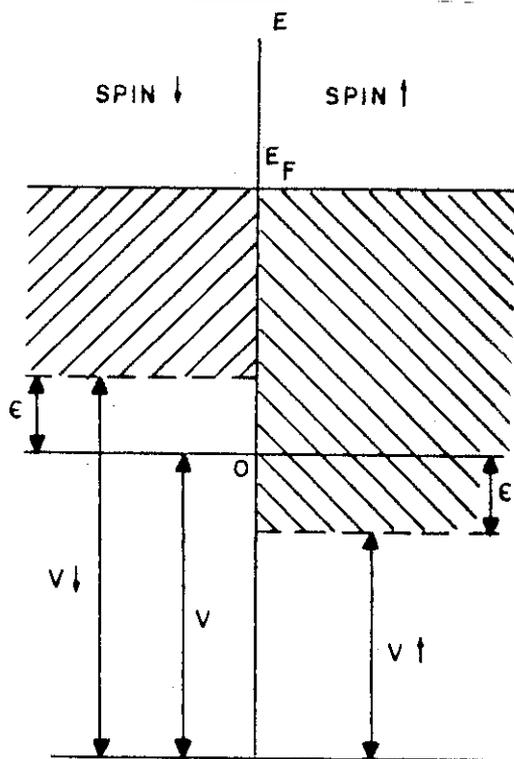


FIGURA 2.1 - Potenciais de espalhamento dependente de spin, para elétrons de condução no sítio de impureza não-magnética dissolvida em matriz de Fe ⁽¹³⁾.

Desta forma, uma densidade de spin não-zero tem origem no sítio de impureza a partir da diferença entre o número de elétrons com spin $+\sigma = \uparrow$ e $-\sigma = \downarrow$ e do fato de que o espalhamento dos elétrons de condução é dependente do sinal de σ . Isto resulta numa diferença na função de onda radial dos dois tipos de spin ($\psi_{s\uparrow}$ e $\psi_{s\downarrow}$) gerando a uma polarização de spin no sítio da impureza (origem). O campo hiperfino devido a esta polarização dos elétrons de condução é dado pela proporcionalidade,

$$H^{cep}_{\alpha} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} [|\psi_{s\uparrow}(0)|^2 \eta_{\uparrow}(E) - |\psi_{s\downarrow}(0)|^2 \eta_{\downarrow}(E)] dE . \quad (2.1.2)$$

Dois casos limites são de especial interesse na discussão do sinal deste campo:

- i - quando V é muito grande em relação a ϵ . Isto é, o potencial eletrostático sendo muito maior que o potencial de troca espera-se que as funções de onda $\psi_{s\uparrow}(0)$ e $\psi_{s\downarrow}(0)$ tenham valores muito próximos um do outro para cada energia; desta forma o sinal do campo hiperfino é dado por:

$$\int_{-\infty}^{\epsilon_f} [\eta_{\uparrow}(E) - \eta_{\downarrow}(E)] dE \quad , \quad (2.1.3)$$

o qual segue o mesmo sinal que da polarização da banda de condução.

ii - Quando V é pequeno comparado com ϵ , o que ocorre para pequenos valores de Δz , a diferença em $\psi_{s\uparrow}(0)$ e $\psi_{s\downarrow}(0)$ se torna comparativamente muito importante e tem-se para esses casos que o sinal do campo hiperfino é oposto ao da polarização da banda de condução.

A partir do modelo D-F de polarização dos elétrons de condução, Campbell desenvolveu um modelo ⁽²⁹⁾, numa aproximação de ligações fortes, capaz de nos dar satisfatórias explicações a respeito dos campos hiperfinos de impurezas s-p em metais ferromagnéticos do tipo 3d. Nos cálculos realizados assume-se que os elétrons de condução sejam uniformemente polarizados na matriz metálica e que os efeitos de perturbação da impureza possam ser representados por poços de potencial V_{\uparrow} e V_{\downarrow} determinados autoconsistentemente por duas condições: i - a diferença de carga da impureza é completamente blindada pelos elétrons de condução, e ii - o momento magnético localizado (do tipo d) sobre a impureza igual a zero.

A atribuição de uma forte hibridização de elétrons s-d na matriz, associada a uma interação efetiva negativa J_{sd} e uma mudança no número de elétrons de condução (≈ 0.5 elétrons por átomo da matriz) foram as principais modificações introduzidas no modelo, gerando com isso uma polarização negativa da banda de condução s-p da matriz. Pode-se verificar, conforme Fig. 2.2, que o mo

delo descreve satisfatoriamente de forma qualitativa os resultados de campo hiperfino de impurezas 5s-p no Fe.

Em função dos resultados obtidos no modelo de impurezas s-p em metais 3d⁽²⁹⁾, Campbell procurou estendê-lo para matrizes ferromagnéticas de Gd. Isto pode ser facilmente realizado a partir de uma simples mudança nos parâmetros do modelo, tais como,

o número de elétrons de condução por átomo da matriz e a interação efetiva de troca J_{cf} entre os elétrons de condução e os estados localizados 4f. Devido ao fato do momento magnético do átomo de Gd num metal de Gd ser aproximadamente igual ao de um íon Gd(+3), adotou-se um número de 3 elétrons de condução (por átomo) necessários para a neutralidade de carga. Além disso, a interação de troca J_{cf} foi estimada como sendo positiva. Consequentemente, tem-se desta forma uma magnetização positiva da banda de condução em contraste com os cálculos realizados para o caso do Fe, onde a hibridização dos elétrons s-d implicava numa interação de troca J_{sd} negativa entre os elétrons de condução e os estados d- dando origem a uma magnetização antiparalela da banda de condução da matriz.

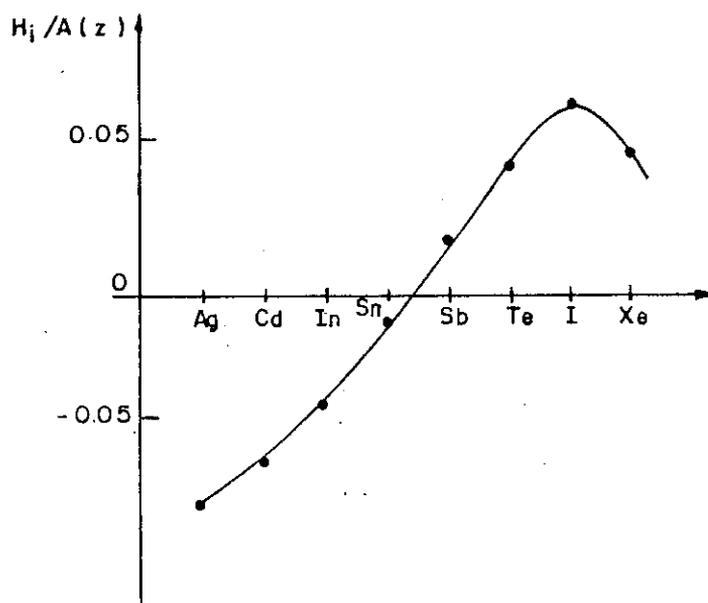


FIGURA 2.2 - A curva cheia representa a previsão teórica. Os pontos indicam os valores da magnetização ($H_{hf}/a(z)$) de impurezas 5s-p em matriz de Fe obtidos a partir dos resultados experimentais⁽⁴³⁾ e dos valores estimados de $A(z)$ ⁽²⁹⁾.

Apesar de que nos dois modelos Campbell, Fe e Gd tenham

essencialmente a mesma descrição para o ferromagnetismo, isto é, uma separação em energia das sub-bandas d de spins opostos, no caso do Gd porém, os elétrons d foram completamente ignorados nos cálculos. Os resultados numéricos obtidos por Campbell para os dois modelos citados, são apresentados abaixo nas Figuras 2.3 e 2.4.

FIGURA 2.3 - Curva teórica de magnetização dos elétrons de condução $m(z)$, no sítio de impureza, em função da carga de impureza (z) . m_h representa a magnetização dos elétrons de condução da matriz de Fe (29).

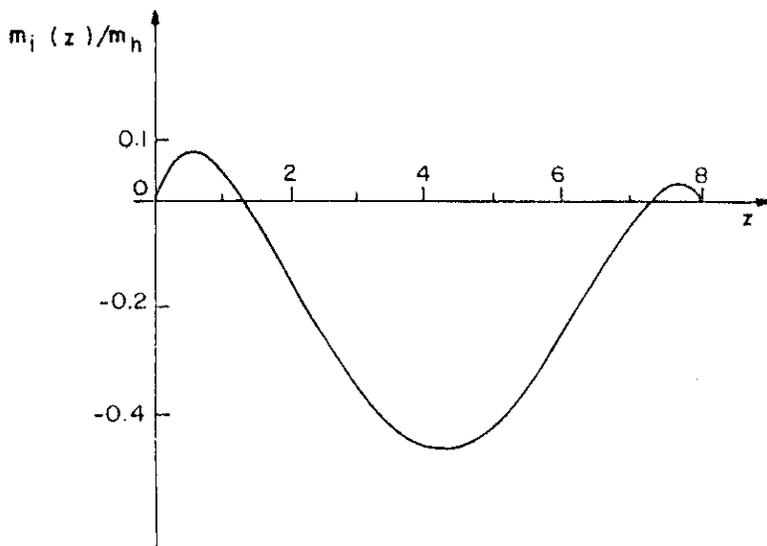
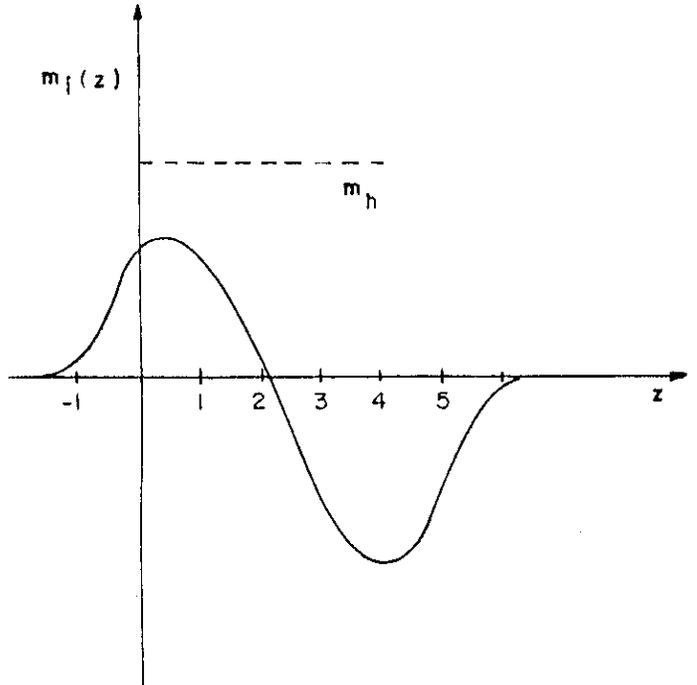


FIGURA 2.4 - Resultados teóricos das magnetizações nos sítios de impurezas s-p em Gd (m_i), normalizadas em relação à magnetização da banda de condução da matriz (m_h), sendo $m_i(z)$ a função do número de elétrons s-p da impureza (z) . m_h é proporcional a J_{sf} e independente da impureza (30).

No caso do Fe, Fig. 2.3, observa-se ao longo da curva que a magnetização induzida pelos elétrons de condução no sítio de impureza está na mesma direção que a da matriz quando os estados s da impureza estiverem menos da metade preenchidos, tornando-se negativa para um preenchimento de estados s-p maior que a metade. Além disso, verificou-se nos cálculos que este comportamento é praticamente independente da forma de banda escolhida para os elétrons de condução.

Observa-se na Fig. 2.4 valores pequenos e positivos da razão $m_i(z)/m_h$ no início da série (metais nobres), significando que nessa região as magnetizações são paralelas. Valores grandes e negativos para impurezas no meio da série e novamente pequenos e positivos quando se vai em direção ao fim da série, o que significa que nessas regiões as magnetizações nos sítios de impureza e a da matriz são antiparalelas e paralelas, respectivamente.

Apesar dessas previsões teóricas concordarem a priori qualitativamente com alguns dos resultados experimentais de campos hiperfinos de impurezas s-p em Gd⁽²²⁾, ainda persiste nos cálculos efetuados, uma troca de sinal na sistemática de H_{hf} ao longo da série s-p, Fig. 2.5. Desta forma, verifica-se uma certa semelhança nas curvas de polarização no sítio de impureza em matri

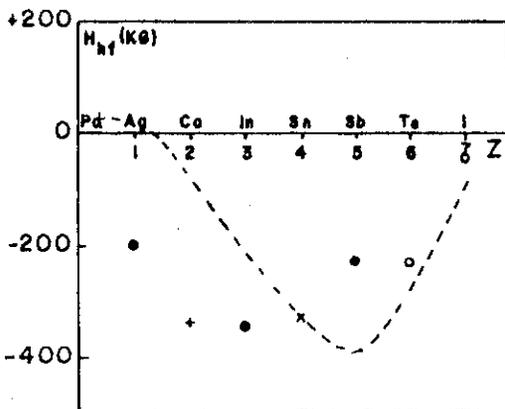


FIGURA 2.5 - Campos hiperfinos de impurezas 5s-p em Gd. A curva pontilhada representa os resultados teóricos do modelo Campbell⁽³⁰⁾. Os pontos representam os resultados experimentais coletados por G.N. Rao⁽²²⁾.

zes de Fe e de Gd, Figs. 2.3 e 2.4 respectivamente, havendo entre elas

um certo deslocamento em z devido às alterações feitas nos parâmetros do modelo entre um caso e outro.

Em vista disso, sugerimos nas seções seguintes um modelo para sistemas de impurezas s-p em Gd, baseado na aproximação de Campbell para o modelo D-F, mas que considere ambos os elétrons de condução s-d e que leve em conta as peculiaridades da matriz metálica de t-r. Discutimos as sistemáticas de campos hiperfinos de impurezas s-p em Gd em termos de um parâmetro do modelo associado a uma magnetização transferida, no sítio de impureza, do tipo RKKY.

2.2 - FORMULAÇÃO TEÓRICA DO PROBLEMA. O MODELO

O sistema metálico do tipo Gd puro, (caracterizado por estados de condução de caráter s-d e estados localizados 4f), é descrito, por simplicidade, por duas bandas s e d não hibridizada (Seção 1.3). A hamiltoniana a um elétron correspondente a este sistema não perturbado (invariante por translação) é descrito na representação de Wannier como sendo:

$$H_0 = \sum_{ij\sigma} T_{ij}^{(c)} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij}^{(d)} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \quad (2.2.1)$$

onde $c_{i\sigma}^\dagger$ ($d_{i\sigma}^\dagger$) cria um elétron s(d) de spin σ ($\sigma = \uparrow$ ou \downarrow) no sítio i da matriz metálica e $c_{j\sigma}$ ($d_{j\sigma}$) aniquila um elétron s(d) de spin σ no sítio j da matriz. $T_{ij}^{(\beta)}$, ($\beta = s$ ou d) é o elemento de matriz de tunelamento entre os sítios i e j , e que está relacionado à energia da banda $E_k^{(\beta)}$, dependente do vetor de onda k , via

$$T_{ij}^{(\beta)} = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}}^{(\beta)} \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)) \quad (2.2.2)$$

sendo

$$E_{\mathbf{k}}^{(\beta)} = \sum_{\gamma} T_0^{(\beta)} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\gamma}) \quad (2.2.3)$$

A inclusão de uma impureza s-p num sítio substitucional da matriz de Gd (origem) introduz uma perturbação, descrita por um potencial de Friedel, localizado no sítio não-magnético, que pode ser representada pela seguinte hamiltoniana,

$$H_{\text{imp}} = \sum_{\sigma} (V_{0c} - \sigma \epsilon_{0c}) c_{0\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} = \sum_{\sigma} V_{c\sigma} c_{0\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} \quad (2.2.4)$$

onde V_{0c} é um potencial puramente eletrostático, devido à diferença de carga entre a impureza s-p, Z_{imp}^c e os elétrons de condução s-p da matriz, Z_c ; ϵ_{0c} é o deslocamento local das sub-bandas s-p no sítio de impureza. Neste sítio, apesar de ausente o mecanismo local de troca, atribuímos entretanto a uma magnetização transferida do tipo RKKY, devido ao magnetismo dos elétrons 4f- do Gd, o valor de ϵ_{0c} no sítio de impureza diferente do valor de ϵ_c para a matriz metálica. Introduzimos então um parâmetro do modelo λ_c , sendo $\lambda_c = \epsilon_{0c}/\epsilon_c$ cujo valor está associado à magnetização transferida RKKY.

A partir da eq. (2.2.4) observamos que elétrons s-p com spin σ sofrem a ação de um potencial efetivo $V_{c\sigma} = V_{0c} - \sigma \epsilon_{0c}$ do tipo Daniel-Friedel e que o modelo descrito acima recai no usual modelo D-F para $\lambda_c = 1$, ($\epsilon_{0c} = \epsilon_c$), isto é, para casos de matrizes ferromagnéticas 3d - como o Fe. Na Seção 2.4, discutiremos a relação existente entre os valores de λ_c e os regimes de sinais

e sistemáticas dos dados de campos hiperfinos observados ao longo das séries de impurezas s-p.

A hamiltoniana (2.2.4) envolve as seguintes hipóteses :

- A - admite-se que o potencial de carga seja localizado na origem; a blindagem da diferença de carga sendo exclusivamente efetuada pelos elétrons de condução s-p, tal que o elemento de matriz de espalhamento ss fique determinado autoconsistentemente através da Regra de Soma de Friedel ⁽²⁸⁾, Seção 2.3.
- B - Despreza-se a hibridização s-d, entre os elétrons da impureza e os elétrons d da matriz, no sítio de impureza.

Adotamos desta forma uma versão bastante simplificada para o problema, dada a simplicidade das eqs. (2.2.1) e (2.2.4), mas que esperamos que possa descrever de forma qualitativa e quantitativa os efeitos de magnetização nos sítios de impurezas s-p em metal de Gd, visto que a hamiltoniana H_{imp} desempenha um papel importante na descrição de sistemas fortemente perturbados, onde existe uma grande diferença de carga entre a impureza e a matriz. Dessa forma, a hamiltoniana modelo completa adotada para descrever um sistema de impurezas não-magnéticas em matriz de Gd é da forma,

$$H_{total} = H_0 + H_{imp} \quad . \quad (2.2.5)$$

2.3 - O FORMALISMO MATEMÁTICO

2.3.1 - AS EQUAÇÕES DE MOVIMENTO

A fim de calcularmos a polarização dos elétrons de con-

ção (HCEP) no núcleo da impureza, utilizaremos o método dos propagadores de Green ⁽⁴⁴⁾. A partir do cálculo do propagador $G_{00\sigma}^{cc}(w)$, podemos obter as ocupações médias $\langle \hat{n}_{c\sigma} \rangle$ e conseqüentemente, o valor da contribuição HCEP no sítio da impureza s-p.

O sistema perturbado é descrito por uma função de Green $\hat{G}_\sigma(w)$, que satisfaz à equação de espalhamento tipo Dyson:

$$\hat{G}_\sigma(w) = \hat{g}_\sigma(w) + \hat{g}_\sigma(w) \hat{V}_\sigma \hat{G}_\sigma(w) \quad , \quad (2.3.1)$$

onde a equação acima apresenta uma solução exata para um problema tipo Koster-Slater, (KS) ⁽⁴⁵⁾ .

a - O Metal Puro

Assumiremos que somente os elétrons s-p da matriz participem da blindagem da diferença de carga, ΔZ_c , entre os elétrons s-p da banda de condução e os elétrons s-p da impureza. Consideraremos aqui, os elétrons 5d- do Gd como que localizados nos sítios de Gd, Seção 1.3.

Para o sistema não-perturbado (isto é, $H_{total} = H_0$) o elemento de matriz da função de Green que descreve um elétron numa sub-banda de condução s-p de spin σ é dado por

$$g_{ij\sigma}(w) = \sum_k \frac{e^{iK \cdot (R_i - R_j)}}{w - E_{k\sigma}^c} \quad . \quad (2.3.2)$$

sendo

$$E_{k\sigma}^c = E_k^c + \sigma \epsilon_c \quad (2.3.3)$$

onde E_k^c é a relação de dispersão da sub-banda σ e ϵ_c é a ener-

gia de separação entre as duas sub-bandas de spins opostos.

b - O Sistema Perturbado

A introdução de uma impureza na origem ($i = j = 0$) do metal gera uma perturbação local intra-banda s-p \nrightarrow s-p, representada por um potencial de espalhamento $V_{c\sigma} = \langle 0 | \hat{V}_{c\sigma} | 0 \rangle$. O sistema perturbado, eq. (2.2.5) é descrito pela função de Green $G_{00\sigma}^{cc}(w)$, satisfazendo a equação de espalhamento de Dyson

2.3.1.1 - DETERMINAÇÃO DO PROPAGADOR $G_{ij\sigma}^{cc}(w)$

Calculamos o propagador $G_{ij\sigma}^{cc}(w)$ a partir da eq. (2.3.1) tal que,

$$G_{ij\sigma}^{cc}(w) = g_{ij\sigma}^{cc}(w) + g_{i0\sigma}^{cc}(w) V_{c\sigma} G_{0j\sigma}^{cc}(w) \quad , \quad (2.3.4)$$

A determinação de $g_{0j\sigma}^{cc}(w)$ é facilmente resolvida, fazendo-se $i = 0$ na eq. (2.3.4),

$$G_{0j\sigma}^{cc}(w) = g_{0j\sigma}^{cc}(w) + g_{00\sigma}^{cc}(w) V_{c\sigma} G_{0j\sigma}^{cc}(w) \quad , \quad (2.3.5)$$

o que leva a

$$G_{0j\sigma}^{cc}(w) = \frac{g_{0j\sigma}^{cc}(w)}{1 - V_{c\sigma} g_{00\sigma}^{cc}(w)} \quad . \quad (2.3.6)$$

Substituindo o valor de $G_{0j\sigma}^{cc}(w)$ encontrado na eq. (2.3.4) obtemos finalmente para $G_{ij\sigma}^{cc}(w)$:

$$G_{ij\sigma}^{CC}(w) = g_{ij\sigma}^{CC}(w) + g_{i0\sigma}^{CC}(w) T_{00\sigma}^{CC}(w) g_{0j\sigma}^{CC}(w) \quad , \quad (2.3.7)$$

onde

$$T_{00\sigma}^{CC}(w) = \frac{V_{c\sigma}}{1 - V_{c\sigma} g_{00\sigma}^{CC}(w)} \quad , \quad (2.3.8)$$

é a matriz de espalhamento correspondendo ao espalhamento intra - banda s-s, associada ao propagador \hat{G}_{σ}^{CC} .

2.3.1.2 - AUTOCONSISTÊNCIA DO PROBLEMA (REGRAS DE SOMA E VARIAÇÕES NA DENSIDADE DE ESTADOS)

Efetuada a soma para todos os sítios $i = j$ do metal na eq. (2.3.7), teremos,

$$\sum_{i\sigma} G_{ii\sigma}^{CC}(w) = \sum_{i\sigma} g_{ii\sigma}^{CC}(w) + T_{00\sigma}^{CC}(w) \sum_{i\sigma} g_{i0\sigma}^{CC}(w) g_{0i\sigma}^{CC}(w) \quad (2.3.9)$$

O cálculo de $\sum_{i\sigma} g_{i0\sigma}^{CC}(w) g_{0i\sigma}^{CC}(w)$ pode ser facilmente efetuado a partir da eq. (2.3.2) como se segue:

$$\sum_{i\sigma} g_{i0\sigma}^{CC}(w) g_{0i\sigma}^{CC}(w) = \sum_{k\sigma} \frac{1}{(w-E_{k\sigma}^c)^2} = - \frac{\partial}{\partial w} \left[\sum_{k\sigma} \frac{1}{(w-E_{k\sigma}^c)} \right] \quad (2.3.10)$$

sendo

$$g_{00\sigma}^{CC}(w) = \sum_{k\sigma} \frac{1}{(w-E_{k\sigma}^c)} \quad , \quad (2.3.11)$$

então,

$$\sum_{i\sigma} g_{i0\sigma}^{cc}(w) g_{0i\sigma}^{cc}(w) = - \frac{\partial}{\partial w} g_{00\sigma}^{cc}(w) \quad . \quad (2.3.12)$$

Devido à invariância translacional do metal puro, o elemento diagonal $g_{ii\sigma}^{cc}(w)$ é independente do sítio estando associado à transformada de Hilbert, $F(w)$, da densidade de estados s-p não-perturbada, através de:

$$\begin{aligned} g_{ii\sigma}^{cc}(w) &= g_{00\sigma}^{cc}(w) = F_{c\sigma}(w) = \sum_k \frac{1}{k(w-E_{k\sigma}^c)} \\ &= \int_{\epsilon_\sigma^b}^{\epsilon_\sigma^t} \frac{\rho_{c\sigma}(w') dw'}{w-w'} \end{aligned} \quad (2.3.13)$$

onde ϵ_σ^t e ϵ_σ^b denotam o alto e o baixo da sub-banda s-p e $\rho_{c\sigma}(w)$ representa a densidade de estados não perturbada.

Levando-se em consideração a definição (2.3.13) para $w+i\gamma$ no limite $\gamma \rightarrow 0$, temos partes real e imaginária. Logo podemos escrever

$$g_{00\sigma}^{cc}(w+i\gamma) = F_{c\sigma}(w+i\gamma) = F_{c\sigma}^R(w) - iF_{c\sigma}^I(w) \quad (2.3.14)$$

sendo

$$F_{c\sigma}^R(w) = P \sum_k \frac{1}{k\sigma(w-E_{k\sigma}^c)} = P \int_{\epsilon_\sigma^b}^{\epsilon_\sigma^t} \frac{\rho_{c\sigma}(w') dw'}{w-w'} \quad (2.3.15)$$

$$F_{c\sigma}^I(w) = \pi \rho_{c\sigma}(w) \quad (2.3.16)$$

onde P é a parte principal de Cauchy.

De volta à eq. (2.3.9) e fazendo uso das definições apre

sentadas acima, podemos escrever

$$\sum_{i\sigma} G_{ii\sigma}^{cc}(w+i\gamma) = \sum_{i\sigma} g_{ii\sigma}^{cc}(w+i\gamma) - \frac{V_{c\sigma}}{1-V_{c\sigma}g_{00\sigma}^{cc}(w+i\gamma)} \cdot \frac{\partial}{\partial w} g_{00\sigma}^{cc}(w+i\gamma) \quad (2.3.17)$$

$$\begin{aligned} \sum_{i\sigma} (G_{ii\sigma}^{cc}(w+i\gamma) - g_{ii\sigma}^{cc}(w+i\gamma)) &= - \frac{V_{c\sigma} \frac{\partial}{\partial w} g_{00\sigma}^{cc}(w+i\gamma)}{1-V_{c\sigma}g_{00\sigma}^{cc}(w+i\gamma)} \cdot \\ &= \frac{\partial}{\partial w} [\log(1-V_{c\sigma}g_{00\sigma}^{cc}(w+i\gamma))] \end{aligned} \quad (2.3.18)$$

definindo

$$\Delta N_{c\sigma}(w) = - \frac{1}{\pi} \operatorname{im} \left[\sum_{i\sigma} (G_{ii\sigma}^{cc}(w+i\gamma) - g_{ii\sigma}^{cc}(w+i\gamma)) \right] \quad (2.3.19)$$

como sendo a variação na densidade de estados

$$\Delta N_{c\sigma}(w) = - \frac{1}{\pi} \operatorname{im} \left[\frac{\partial}{\partial w} \log(1-V_{c\sigma}g_{00\sigma}^{cc}(w+i\gamma)) \right] \quad (2.3.20)$$

Após algumas passagens algébricas obtemos

$$\Delta N_{c\sigma}(w) = - \frac{1}{\pi} \frac{\partial}{\partial w} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{\pi V_{c\sigma} \rho_{c\sigma}(w)}{1-V_{c\sigma} F_{c\sigma}^R(w)} \quad (2.3.21)$$

A condição de blindagem da diferença de carga introduzida pela impureza é obtida autoconsistentemente a partir das regras de soma de Friedel⁽²⁸⁾, (neutralidade de carga do sistema).

$$\Delta Z_c = \sum_{\sigma} \Delta Z_{\sigma}(V_{c\sigma}) = \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} \Delta N_{c\sigma}(w) dw \quad (2.3.22)$$

Segue-se então que,

$$\Delta Z_c = \sum_{\sigma} - \frac{1}{\pi} \text{arc tg} \frac{\pi V_{c\sigma} \rho_{c\sigma}(\epsilon_f)}{1 - V_{c\sigma} F_{c\sigma}^R(\epsilon_f)} \quad (2.3.23)$$

onde ΔZ_c é a diferença de carga entre a impureza s-p e os elétrons de condução s da matriz. ϵ_f é a energia do nível de fermi. Na expressão acima como nas demais anteriores o problema foi tratado sem considerarmos a degenerescência da banda s-p. Fato este, que não compromete a resolução do problema uma vez que adotamos, por simplicidade, as 8 sub-bandas s-p idênticas.

2.3.1.3 - DETERMINAÇÃO DO PROPAGADOR $G_{00\sigma}^{cc}(w)$

A presença da impureza na origem gera localmente uma quebra de simetria de translação para a matriz metálica. Isto implica que para resolvermos o problema na origem é necessário que determinemos inicialmente o propagador $G_{00\sigma}^{cc}(w)$.

$$G_{00\sigma}^{cc}(w) = g_{00\sigma}^{cc}(w) + g_{00\sigma}^{cc}(w) T_{00\sigma}^{cc}(w) g_{00\sigma}^{cc}(w) \quad (2.3.24)$$

Substituindo o valor de $T_{00\sigma}^{cc}(w)$, eq. (2.3.8), temos

$$G_{00\sigma}^{cc}(w) = g_{00\sigma}^{cc}(w) + g_{00\sigma}^{cc}(w) \frac{V_{c\sigma}}{1 - V_{c\sigma} g_{00\sigma}^{cc}(w)} g_{00\sigma}^{cc}(w) \quad (2.3.25)$$

e finalmente,

$$G_{00\sigma}^{cc}(w) = \frac{g_{00\sigma}^{cc}(w)}{1 - V_c g_{00\sigma}^{cc}(w)} = \frac{F_{c\sigma}^R(w) - i \pi \rho_{c\sigma}(w)}{[(1 - V_{c\sigma} F_{c\sigma}^R(w)) + (i \pi V_{c\sigma} \rho_{c\sigma}(w))]} \quad (2.3.26)$$

2.3.2 - RESULTADOS FORMAIS

Determinação de H^{cep} no Sítio de Impureza

A determinação da magnetização no sítio de impureza está intimamente relacionada com o número de ocupação de elétrons abaixo do nível de fermi, incluindo ambos os estados estendidos e os estados ligados. Sendo

$$\tilde{n}_{00\sigma}^{cc}(w) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} G_{00\sigma}^{cc}(w) dw \quad (2.3.27)$$

onde $\tilde{n}_{00\sigma}^{cc}(w)$ é o número de ocupação de elétrons de condução na sub-banda de spin σ , no sítio de impureza. A eq. (2.3.27) pode ainda ser colocada na seguinte forma:

$$\tilde{n}_{00\sigma}^{cc}(w) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{\epsilon_{\sigma}^b}^{\epsilon_f} G_{00\sigma}^{cc}(w) dw + \frac{F_{c\sigma}^{R2}(w_{0\sigma})}{\left| \frac{d}{dw} F_{c\sigma}^R(w_{0\sigma}) \right|} \quad (2.3.28)$$

onde o primeiro termo representa a contribuição devido aos estados estendidos do baixo da banda até o nível de fermi, sendo ϵ_{σ}^b a energia do baixo da sub-banda σ , enquanto que o segundo termo descreve uma situação de elétrons em estados ligados extraídos (poços) abaixo da energia ϵ_{σ}^b .

A localização em energia de um estado ligado extraído, é dada pela sua energia de polo w que satisfaz à seguinte condição:

$$\left| 1 - V_{c\sigma} F_{c\sigma}^R(w_{0\sigma}) \right| = 0 \quad (2.3.29)$$

A existência de estados ligados abaixo da banda, se ve-

rifica em casos de sistemas fortemente perturbados, descritos por potenciais atrativos $V_{c\sigma}$, caso para a matriz de Gd, suficientemente grandes, tal que $|V_{c\sigma}| > |V_c^{crit}|$. O potencial crítico, V_c^{crit} , é determinado por

$$V_c^{crit} = 1/F_{c\sigma}^R(\epsilon_\sigma^b) \quad (2.3.30)$$

Substituindo a eq. (2.3.26) na eq. (2.3.28), obtém-se

$$\tilde{n}_{00\sigma}^{cc}(w) = \int_{\epsilon_\sigma^b}^{\epsilon_f} \tilde{\rho}_{c\sigma}(w) dw + \frac{F_{c\sigma}^{R^2}(w_{0\sigma})}{\left| \frac{d}{dw} F_{c\sigma}^R(w_{0\sigma}) \right|} \quad (2.3.31)$$

onde $\tilde{\rho}_{c\sigma}(w)$ é a densidade de estados perturbada numa sub-banda de condução s-p com spin σ , no sítio de impureza

$$\tilde{\rho}_{0\sigma}(w) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G_{00\sigma}^{cc}(w) = \frac{\rho_{c\sigma}(w)}{[1 - V_{c\sigma} F_{c\sigma}^R(w)]^2 + [\pi V_{c\sigma} \rho_{c\sigma}(w)]^2} \quad (2.3.32)$$

A magnetização (ss) local no sítio de impureza é obtida a partir da definição

$$\tilde{m}_c = \sum_{\sigma} \sigma \tilde{n}_{00\sigma}^{cc}(w) \quad (2.3.33)$$

O valor autoconsistente da magnetização (sem degenerescência) no sítio de impureza obtido a partir da eq. (2.3.33) juntamente com os valores dos parâmetros de acoplamento hiperfino, $A(z)$, calculados por Campbell a partir da fórmula de Fermi - Segré (29), permitem o cálculo direto do valor da contribuição da polarização dos elétrons de condução s-p (H^{cep}) no sítio de impureza

zas não-magnéticas em matrizes de Gd da seguinte forma:

$$H^{CEP} = A(z) \cdot \tilde{m}_C \quad (2.3.34)$$

Levando-se em consideração a degenerescência da banda de condução de modo a obtermos o valor total do campo hiperfino no sítio de impureza, a equação acima torna-se

$$H_{total}^{CEP} = 4A(z) \cdot \tilde{m}_C \quad (2.3.35)$$

2.4 - RESULTADOS NUMÉRICOS

A fim de ilustrar os resultados teóricos obtidos na seção anterior, apresentamos agora os cálculos numéricos efetuados para o modelo adotado. Escolhemos a priori uma forma de banda para o metal puro tal que cada sub-banda β ($\beta = s$ ou d) da matriz pudesse ser descrita por uma correspondente densidade de estado parabólica, do tipo Moriya⁽¹⁷⁾

$$\rho_{\beta\sigma}(w) = \frac{3}{4\Delta_\beta} \left[1 - \left(\frac{w}{\Delta_\beta} \right)^2 \right], \quad \epsilon_{\beta\sigma}^b < w < \epsilon_{\beta\sigma}^t \quad (2.4.1)$$

$$\rho_{\beta\sigma}(w) = 0, \quad w < \epsilon_{\beta\sigma}^b \text{ e } w > \epsilon_{\beta\sigma}^t$$

onde, $\Delta_c = 4.0$ eV e $\Delta_d = 1.0$ eV são as semilarguras das sub-bandas de caráter s e d respectivamente. Os valores de Δ_β foram escolhidos a partir das estimativas de cálculos de banda^(26,46), de modo que:

$$\int_{\epsilon_{\beta\sigma}^b}^{\epsilon_{\beta\sigma}^t} \rho_{\beta\sigma}(w) dw = 1 \quad (2.4.2)$$

assegura-nos um elétron por átomo por sub-banda.

Com a escolha feita, eq. (2.4.1), para a descrição da densidade de estado $\rho_{\beta}(w)$, a correspondente transformada de Hilbert, $F_{\beta}(w)$, adquire a seguinte forma analítica ⁽⁴⁷⁾

$$F_{\beta}^R(w) = \frac{3}{4\Delta_{\beta}} \left[2 \left(\frac{w}{\Delta_{\beta}} \right) + \left(\frac{w^2}{\Delta_{\beta}^2} - 1 \right) \ln \left| \frac{w - \Delta_{\beta}}{w + \Delta_{\beta}} \right| \right] \quad (2.4.3)$$

Dividiremos esta seção, referente aos resultados numéricos, em 5 partes. Na Sub-Seção 2.4.1, discutiremos os valores numéricos para a matriz , de acordo com a formulação teórica descrita na Sub-Seção 1.3. As Seções 2.4.2 e 2.4.3 apresentam discussões a respeito do comportamento das magnetizações locais obtidas nos sítios das impurezas s-p em termos dos parâmetros do modelo . Na Seção 2.4.4, discutimos algumas consequências do modelo: entre outras, os dois tipos de regimes para o comportamento do sinal do campo hiperfino, quando se vai do início ao fim da série 5s-p, em termos do parâmetro λ_c .

2.4.1 - O METAL PURO

Assumiremos em nossos cálculos, para descrever a matriz de Gd, os valores apresentados na Seção 1.3. Encontramos para a separação em energia, ϵ_d , de duas sub-bandas d de spins opostos, que descreve o ferromagnetismo da matriz metálica, o valor $\epsilon_d =$

= 0.10 eV, sendo ϵ_d obtido a partir da eq. (1.3.1). Onde U_h é uma interação d-d intrabanda do tipo Coulombiana estimada como sendo da ordem de 0.05 eV, $\langle s^z \rangle$ é o spin 4f do Gd(+3) que de acordo com a regra de Hund é 7/2 e a interação de troca J_{df} entre o momento 4f e os elétrons d do Gd foi calculado como sendo igual a 0.028 eV.

Tratamos os elétrons d como que localizados nos sítios do Gd agindo, como um campo efetivo, sobre os elétrons s-p. Assumimos que este efeito gere uma magnetização antiparalela na banda s-p⁽²⁷⁾. Esta magnetização transferida da banda d para a banda s-p é descrita por um fator de proporcionalidade α_{cd} , eq. (1.3.6), estimado na literatura⁽²⁷⁾ entre 0.05 e 0.10.

A magnetização d total vale $m_{total}^d = 0.63 \mu_B$, de forma análoga ao momento d, a magnetização m_c é aqui representada por uma separação em energia, ϵ_c , de duas sub-bandas s-p de spins opostos. Nos cálculos efetuados obtemos $\epsilon_c = 0.033$ eV.

Nota-se que a eq. (1.3.6) leva a uma polarização uniformemente negativa na banda de condução s-p, em contraste direto com os cálculos realizados por Campbell para o caso do Gd⁽³⁰⁾. O sinal dessa polarização dos elétrons s-p é de fundamental importância no contexto teórico do problema, uma vez que assumimos que somente os elétrons 6s-p do Gd participam da blindagem do excesso de carga das impurezas s-p em Gd. Isto é, o campo hiperfino é completamente determinado devido unicamente à polarização dos elétrons de condução s-p no sítio de impureza.

Para efeito de simplificação nos cálculos, os efeitos de hibridização s-d na matriz são considerados apenas, de modo a proporcionar o alinhamento antiparalelo entre as magnetizações s-p e d da matriz, no restante do problema assumiremos que esses

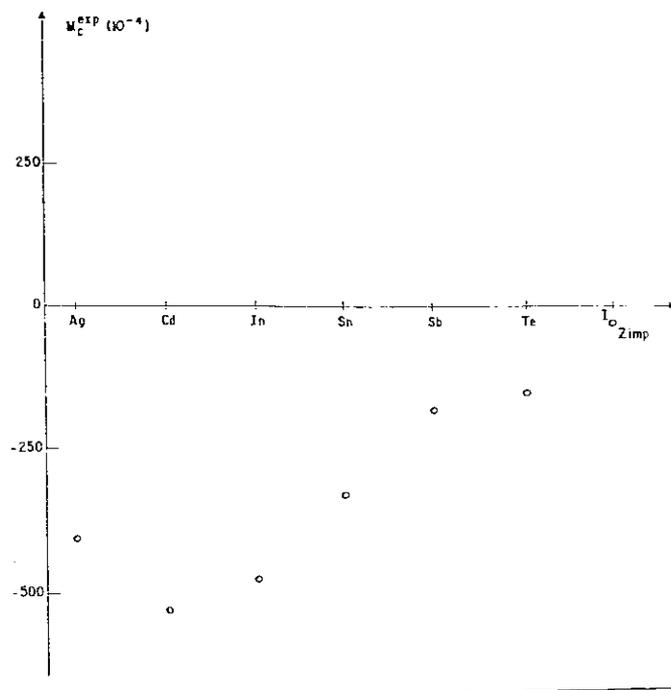
efeitos possam ser desprezados.

2.4.2 - AS MAGNETIZAÇÕES LOCAIS S-S NO SÍTIO DE IMPUREZA

2.4.2.1 - OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Discutimos nesta seção a sistemática de dados experimentais para as magnetizações locais experimentais, m_C^{exp} , definida como sendo a razão entre os valores experimentais de campos hiperfinos (22), e as estimativas de Campbell (29), para as constantes de acoplamento hiperfino $A(z)$. Os valores de m_C^{exp} para impurezas 5s-p em Gd são apresentados na Figura 2.6.

FIGURA 2.6 - Os pontos representam a sistemática de dados experimentais de $H_{\text{hf}}^{\text{cep}}$ de impurezas 5s-p em Gd. Gd-Ag, Gd-In, Gd-Sb, Ref. (49); Gd-Cd, Ref. (50) e Gd-Sn, Ref. (51).



2.4.2.2 - OS RESULTADOS NUMÉRICOS AUTOCONSISTENTES

No que se segue, discutimos os resultados numéricos autoconsistentes para as magnetizações locais s-s, \tilde{m}_C , nos sítios de

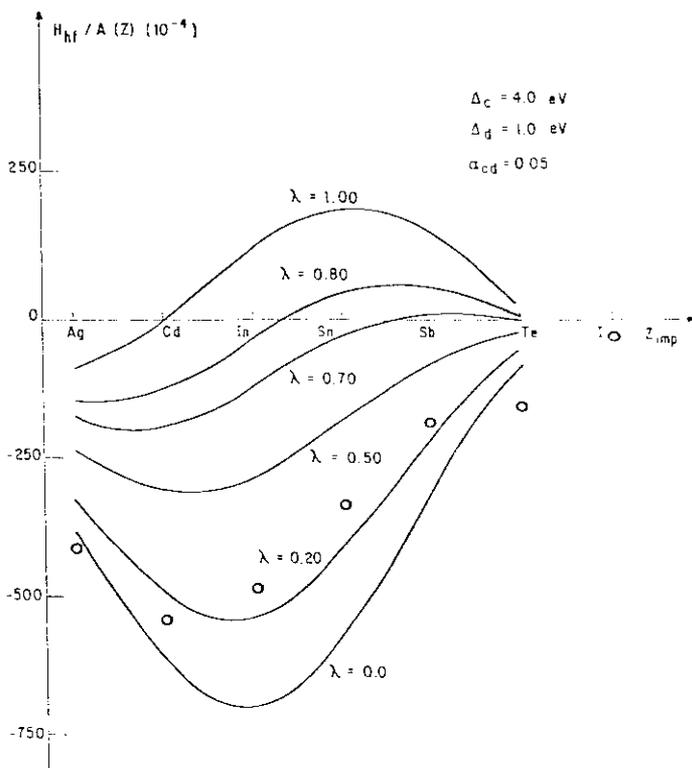
impurezas 5s-p em Gd, obtidas via eq. (2.3.33).

Um estudo realizado com os parâmetros iniciais do modelo ($\alpha_{cd}, n_c, \Delta_c$) permitiu-nos obter uma descrição qualitativa e quantitativa para a sistemática de magnetizações locais no sítio de impureza compatível com os resultados de m_c^{exp} da literatura.

A Figura 2.7 apresenta como resultado desse estudo uma série de valores de \hat{m}_c , em função das cargas de impurezas Z_{imp} , para um conjunto de valores do parâmetro introduzido no modelo $\lambda_c = \epsilon_{0c}/\epsilon_c$, definido como a razão da separação em energia das sub-bandas de spins opostos no sítio de impureza (ϵ_{0c}) e a separação das sub-bandas de condução s-p da matriz (ϵ_c).

Nota-se que o modelo difere ligeiramente do modelo D-F pelo fato de se ter $\epsilon_{0c} \neq \epsilon_c$. No caso limite $\lambda_c = 1$, isto é, $\epsilon_{0c} = \epsilon_c$, o modelo recai no usual modelo D-F para matrizes 3d-ferro magnéticas.

Na Fig. 2.7 podemos distinguir dois tipos de regimes para a sistemática de campo hiperfino quando se vai do início ao



fim da série, à medida que varia o valor de λ_c . Quando o parâmetro λ_c é tal que $\lambda_c < \lambda_c^{crit}$, a magnetização local permanece com o mesmo sinal negativo ao longo da

FIGURA 2.7 - As curvas cheias representam os resultados teóricos autoconsistentes para as magnetizações locais s-s nos sítios de impurezas s-p em Gd, para vários valores de λ_c . Os pontos representam os dados experimentais ⁽²²⁾.

série, enquanto que para $\lambda_c > \lambda_c^{\text{crit}}$ a magnetização no sítio de im pureza apresenta uma mudança de sinal ao longo da série s-p, sendo que quanto maior o valor de λ_c mais próxima das impurezas de menor z ocorre a mudança de sinal.

Além da possibilidade de ter-se dois tipos de regimes de sinais para H_{hf} , o papel da variação de λ_c causa profundas alterações nas magnitudes desses campos, de acordo com a Fig. 2.7, enquanto valores de $\lambda_c < \lambda_c^{\text{crit}}$ estão associados às descrições de campos hiperfinos de impurezas s-p em Gd, na qual é esperado uma grande contribuição da magnetização transferida RKKY; valores de $\lambda_c > \lambda_c^{\text{crit}}$ são esperados como prováveis descrições de impurezas não-magnéticas em matrizes 3d ferromagnéticas como o Fe.

Para efeito de comparação com os resultados numéricos obtidos, apresentamos ainda na Fig. 2.7 as magnetizações m_C^{exp} . Observa-se que o valor para $\lambda_c = 0.20$ representa a curva teórica de melhor acordo com os resultados experimentais. Destacamos estes resultados na Fig. 2.8.

O modelo entretanto apresenta algumas discrepâncias para os sistemas de impurezas s-p do fim da série, e.g., Gd-Te, Gd-I. Associamos esses problemas às li

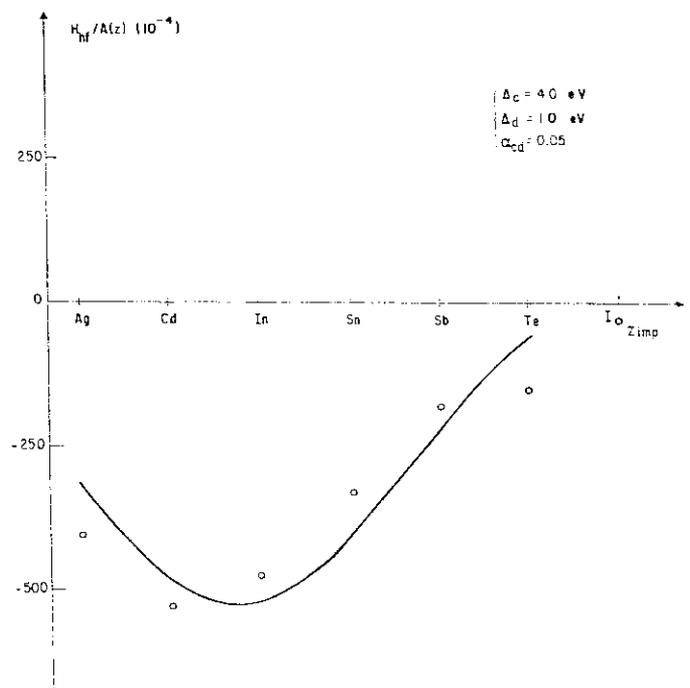


FIGURA 2.8 - Curva teórica para $\lambda_c = 0.20$ descrevendo de forma bastante satisfatória a sistemática dos H_{hf} , em unidades de $A(z)$, de impurezas 5s-p diluídas em Gd.

mitações comuns dos modelos de potenciais puramente locais. Acreditamos que para essas regiões em que ΔZ_c torna-se muito grande, necessitaria-se de modelos nos quais os efeitos não-locais fossem levados em conta (52).

Apesar dos problemas apresentados acima, ressaltamos a importância do modelo, no que diz respeito à obtenção qualitativa das sistemáticas de campos hiperfinos de impurezas s-p diluídas em matrizes ferromagnéticas, em termos de λ_c , isto é, o modelo proposto, extensão do modelo D-F, sendo descrito em termos de λ_c , nos permite descrever sistemáticas nas quais ocorram mudanças de sinal dos H_{hf} ao longo da série (impurezas s-p em matrizes 3-d), ou sistemáticas nas quais o sinal dos campos hiperfinos se mantém inalterado ao longo de toda a série, tais como, impurezas s-p em matriz de Gd.

2.4.3 - VARIACÃO DOS PARÂMETROS

Conforme discutimos no início dessa seção, um conjunto de parâmetros ($\Delta_c, \alpha_{cd}, n_c$) foram ab initio introduzidos no modelo de modo a obter-se os primeiros resultados autoconsistentes. Apresentamos agora, a partir dos resultados mais compatíveis com os resultados experimentais, a influência de cada um desses parâmetros no comportamento de campo hiperfino de impurezas s-p. As Figs. 2.9, 2.10 e 2.11 representam alguns dos resultados obtidos após uma sistemática investigação da relevância de cada um desses parâmetros no modelo.

2.4.3.1 - EFEITO DA SEMI-LARGURA DE BANDA Δ_C

A Fig. 2.9 exhibe para uma mesma semi-largura da banda d ($\Delta_d = 1$ eV) da matriz, o papel da variação da semi-largura da banda de condução s-p ($\Delta_C = 3,4,5$ eV) em termos da magnetização no sítio de impureza, \tilde{m}_C .

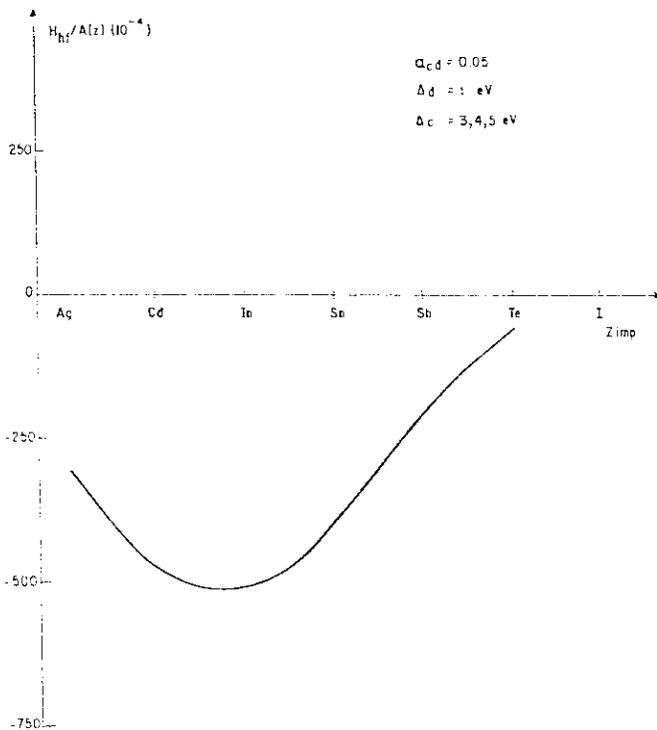


FIGURA 2.9 - Efeito da variação da semi-largura da banda de condução, Δ_C , dentro dos limites $0.2 \leq \Delta_d/\Delta_C \leq 0.4$.

Verifica-se que dentro dos valores utilizados para a variação de Δ_C de acordo com os valores limites estimados para a razão Δ_d/Δ_C (53), os resultados autoconsistentes não acusaram nenhum efeito sobre a sistemática das magnetizações locais ao longo de toda a série. Acreditamos que este comportamento do modelo, quanto às variações da semi-largura da banda de condução s-p, se deve ao fato da magnetização m_C da matriz ser obtida via um fator α_{cd} de magnitude muito pequena. Esperamos que para valores de α_{cd} bem maiores ao utilizado em nossos cálculos, os efeitos quanto à variação de Δ_C produziam resultados mais significativos, simulando desta forma, possíveis efeitos de pressão externa aplicada à matriz metálica.

2.4.3.2 - EFEITO DA VARIAÇÃO DE α_{cd}

Na Fig. 2.10 ilustramos o efeito do fator fenomenológico α_{cd} responsável pela magnitude da magnetização antiparalela da banda de condução s-p transferida da banda d da matriz via um efeito de hibridização s-d⁽⁵⁴⁾. Sendo α_{cd} uma grandeza positiva, estimada na literatura como da ordem de 0.1, para metais de transição⁽²⁷⁾. Em nossos resultados numéricos adotamos o valor de $\alpha_{cd} = 0.05$ para a matriz de Gd ligeiramente menor que o valor estimado para metais de transição.

Verificamos a partir do comportamento geral das magnetizações locais para 5s-p apresentado na Fig. 2.10, que o efeito do parâmetro de hibridização s-d, α_{cd} , age de modo a afetar apenas a magnitude do campo hiperfino. À medida que α_{cd} decresce, tem-se uma diminuição do valor absoluto do campo. O efeito decrescente de α_{cd} é análogo ao do aumento de λ_c (ver Fig. 2.7), onde espera-se pequenas contribuições da interação RKKY no sítio de impureza.

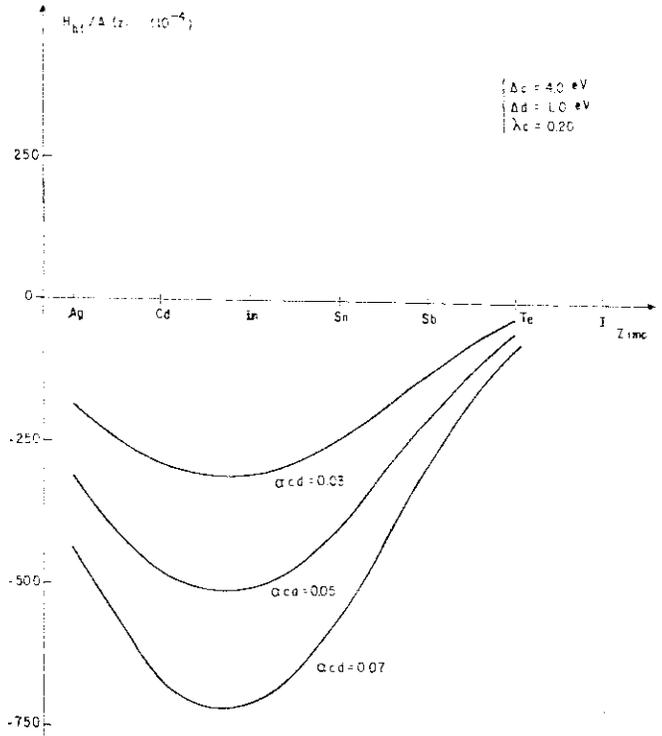


FIGURA 2.10 - As curvas cheias mostram o efeito da variação de α_{cd} sobre as magnetizações locais nos sítios de impurezas.

2.4.3.3 - EFEITO DA VARIAÇÃO DO NÚMERO DE ELÉTRONS DE CONDUÇÃO n_c

Apresentamos na Fig. 2.11, o papel desempenhado pela va

riação do número de elétrons de condução da matriz sobre a sistemática de H_{hf} . Conforme já ressaltamos anteriormente, o modelo fornece o campo hiperfino, em unidades de $A(z)$, de forma autoconsistente via as Regras de Soma de Friedel para a diferença de carga ΔZ . Segue-se desse fato, a importância do estudo sistemático do número de elétrons de condução s-p da matriz responsável pela blindagem de carga no sítio de impureza.

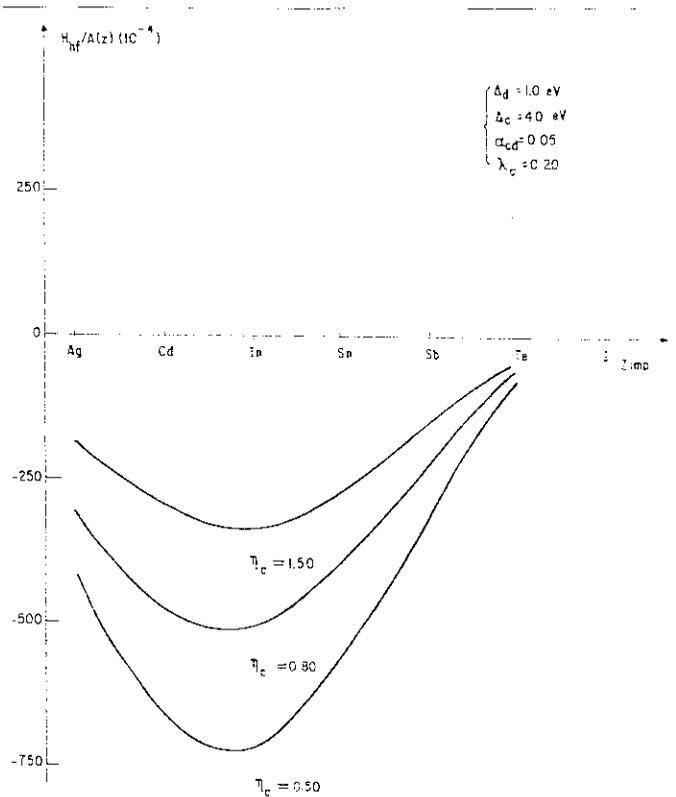


FIGURA 2.11 - Efeito da variação do número de elétrons de condução da matriz, n_c , no comportamento dos H_{hf} nos núcleos das impurezas.

Podemos descrever o papel da variação do número de elétron de condução, n_c , da seguinte maneira: com n_c decrescente, isto é, conforme nos afastamos do valor iônico do Gd, caminhando no sentido dos resultados obtidos a partir dos cálculos de estrutura de banda⁽²⁶⁾, os potenciais atrativos $V_{c\sigma}$ ($\Delta Z_{c\sigma}$) crescem em módulo, causando um empilhamento de estados para as regiões de energia perto do baixo da banda s-p. Essa tendência persiste à medida que $|V_{c\sigma}|$ cresce. Isto sugere que à medida que se diminui n_c , dispõe-se de um número maior de estados polarizáveis, afetando por sua vez a magnitude do campo hiperfino de cada impureza, como mostra a Fig. 2.11.

riação do número de elétrons de condução da matriz sobre a sistemática de H_{hf} . Conforme já ressaltamos anteriormente, o modelo fornece o campo hiperfino, em unidades de $A(z)$, de forma autoconsistente via as Regras de Soma de Friedel para a diferença de carga ΔZ . Segue-se desse fato, a importância do estudo sistemático do número de elétrons de condução s-p da matriz responsável pela blindagem de carga no sítio de impureza.

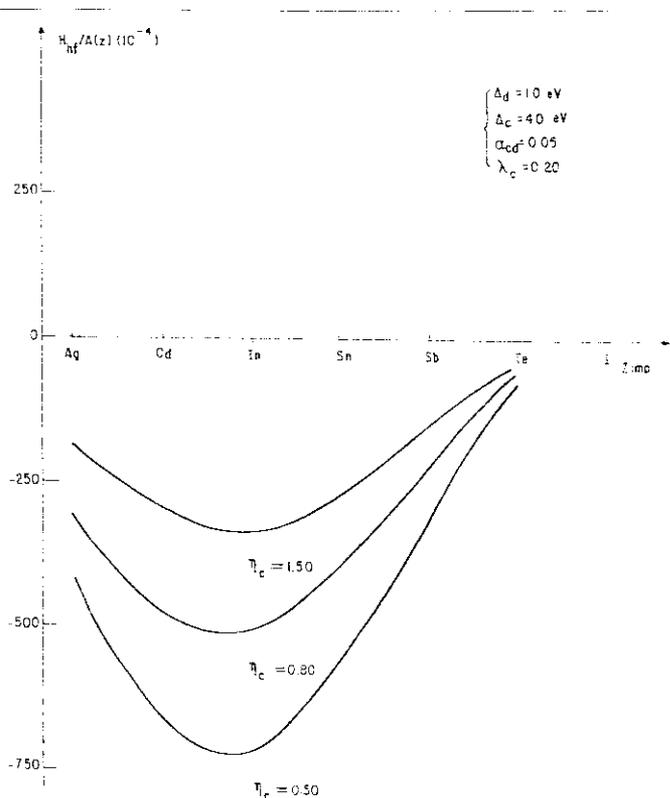


FIGURA 2.11 - Efeito da variação do número de elétrons de condução da matriz, n_c , no comportamento dos H_{hf} nos núcleos das impurezas.

Podemos descrever o papel da variação do número de elétron de condução, n_c , da seguinte maneira: com n_c decrescente, isto é, conforme nos afastamos do valor iônico do Gd, caminhando no sentido dos resultados obtidos a partir dos cálculos de estrutura de banda⁽²⁶⁾, os potenciais atrativos $V_{c\sigma}$ ($\Delta Z_{c\sigma}$) crescem em módulo, causando um empilhamento de estados para as regiões de energia perto do baixo da banda s-p. Essa tendência persiste à medida que $|V_{c\sigma}|$ cresce. Isto sugere que à medida que se diminui n_c , dispõe-se de um número maior de estados polarizáveis, afetando por sua vez a magnitude do campo hiperfino de cada impureza, como mostra a Fig. 2.11.

2.4.4 - COMENTÁRIOS FINAIS DOS RESULTADOS NUMÉRICOS

Em linhas gerais, o comportamento da sistemática das magnetizações locais nos sítios de impurezas s-p em Gd, obtida aqui, pode ser descrito da seguinte maneira: todos os resultados numéricos apresentaram valores numéricos negativos para os campos hiperfinos, coerentemente com os resultados experimentais da literatura, ver Fig. 2.8. No modelo proposto, os resultados autoconsistentes para o campo hiperfino apresentaram um valor máximo para pequenos valores de potenciais de impureza, isto é, próximos à região $2 < Z_{\text{imp}} < 3$, enquanto que as magnetizações nos sítios de impurezas situadas no final da série apresentaram um sensível decréscimo na magnitude, isto é, à medida que os potenciais de impureza tornavam-se mais atrativos.

Este fato pode ser compreendido através das eqs. (2.3.27) e (2.3.33) pois a magnetização local para impurezas do fim da série, regiões onde $\Delta Z \gg Z_c$, torna-se pequena à medida que os potenciais de blindagem $V_{c\sigma}$ ($\Delta Z_{c\sigma}$), eq. (2.2.4), tornam-se iguais ao potencial puramente eletrostático. Desta forma os potenciais $V_{c\sigma}$ podem ser aproximados para

$$V_{c\pm\sigma} \cong V_{0c} \quad (2.4.4)$$

quando $V_{0c\sigma} \gg \epsilon_{0c}$, para ambas as sub-bandas $\pm\sigma$. Automaticamente no limite em que o número elétrons de spins \uparrow e \downarrow no sítio dessas impurezas, $n_{00\sigma}^{cc}(V_{c\sigma})$, tornar-se praticamente o mesmo, teremos $\tilde{m}_c \rightarrow 0$.

Os potenciais atrativos de impureza apresentam o seguinte comportamento: quando os potenciais $V_{c\sigma}$ são tais que $V_{c\sigma} < V_c^{\text{crit}}$ onde V_c^{crit} (eq. (2.3.30)) é exatamente o potencial necessário a

fim de extrair dos estados estendidos da banda s-p, um estado ligado ("bound-state"). Verifica-se uma tendência de empilhamento de estados para as regiões de energia perto do baixo da banda. Essa tendência persiste à medida que $V_{c\sigma}$ cresce, independentemente da forma da banda. Segue-se daí, o fato de que a tendência geral das curvas apresentadas na Fig. 2.7 é pouco dependente dos detalhes da densidade de estados, uma vez que o cálculo das magnetizações locais envolvem integrações sobre as densidades de estados até o nível de Fermi.

Evidentemente, o valor crítico do potencial atrativo $V_{c\sigma}$ que determina a existência de estados ligados, depende da escolha da forma particular da estrutura de banda s-p adotada. Em particular no nosso caso, adotamos uma estrutura de banda parabólica, definida pela eq. (2.4.1), tal que $V_c^{\text{crit}} = 0.667 \text{ eV}$.

Observa-se que após um estado ligado ser extraído, o número de estados estendidos decresce à medida que $V_{c\sigma}$ cresce. Consequentemente a amplitude do estado ligado tende para 1 à medida que se esvazia completamente os estados de banda.

Enquanto no modelo proposto por Sayers⁽⁴⁷⁾, para impurezas não-magnéticas diluídas em matriz de Fe, a mudança de sinal do campo hiperfino ao longo da série está fortemente associada ao fato do potencial de impurezas tornar-se grande o suficiente a ponto de extrair um estado ligado no baixo da banda, isto é, $|V_{c\sigma}| > |V_c^{\text{crit}}|$. O mesmo comportamento não é verificado para impurezas s-p em matriz de Gd. Neste caso o sinal (negativo) da sistemática dos campos hiperfinos se mantém constante ao longo de toda a série s-p, mesmo nas situações nas quais se tem potenciais de espalhamento $|V_{c\sigma}| > |V_c^{\text{crit}}|$. Desta forma atribuímos basicamente

ao efeito de uma magnetização transferida do tipo RKKY, no sítio de impureza, representada por λ_c , o fato de se ter ou não mudanças de sinal nas sistemáticas de campos hiperfinos de impurezas não-magnéticas em matrizes ferromagnéticas.

2.4.5 - AS SISTEMÁTICAS DE H_{HF} DE IMPUREZAS 4S-P E 6S-P EM Gd

Vimos nas subseções anteriores como a magnitude da polarização transferida RKKY, no sítio de impureza, devido à ação dos elétrons 4f da matriz de Gd, pode afetar o comportamento dos H_{hf} de impurezas 5s-p ao longo da série. Nosso propósito nesta subseção é o de sugerir que para uma mesma matriz o valor da interação RKKY, cuja magnitude é dada em termos de λ_c , não apresenta o mesmo valor para todas as séries s-p, sendo fortemente afetada por possíveis distorções na rede devido ao tamanho da impureza⁽⁵⁵⁾. Sob esse ponto de vista, os resultados teóricos obtidos para as sistemáticas de H_{hf} de impurezas 4s-p em Gd apresentaram resultados bastante satisfatórios em relação aos dados experimentais existentes na literatura⁽⁵⁶⁾. Por outro lado, o número bastante reduzido de medidas de H_{hf} de impurezas 6s-p em Gd⁽⁵⁷⁾, impossibilita-nos comparar de forma qualitativa os resultados teóricos com esses dados.

Um resumo dos dados experimentais de campos hiperfinos em impurezas das séries s-p⁽²²⁾, revela-nos a seguinte sistemática: os campos hiperfinos têm o mesmo sinal para todos os elementos de impurezas s-p numa determinada matriz ferromagnética, que estejam numa mesma coluna da tabela periódica, sendo que suas magnitudes aumentam rapidamente à medida que cresce o número atômico,

Z, da impureza⁽³⁹⁾. Esta sistemática é observada independente da escolha da matriz ferromagnética.

De acordo com Kolk⁽⁵⁸⁾, cujos cálculos para impurezas não-magnéticas diluídas em Fe concordam com o tipo de sistemática descrita acima, a polarização dos elétrons de condução (P_{cep}) é consideravelmente afetada pela expansão da rede em torno da impureza, devido ao efeito de volume da impureza. A correção em P_{cep} inclui um termo de volume equivalente ao proposto por Stearns⁽³⁶⁾, tal que, a P_{cep} seja dada por

$$P_{cep} \cong P_{cep}^{(0)} + a' (V_Z - V_0) \quad (2.5.1)$$

onde $P_{cep}^{(0)}$ é a polarização no sítio de impureza na ausência de distorção da rede e a' é uma constante positiva. V_Z é o volume atômico do átomo de impureza e V_0 é uma constante aproximadamente igual ao volume do átomo da matriz.

Observa-se a partir da eq. (2.5.1) uma tendência crescente na magnitude (em módulo) da polarização P_{cep} no sítio de impureza à medida que se desloca, em coluna, no sentido das impurezas 4s-p para as da série 6s-p, numa forte concordância com as sistemáticas experimentais.

No que se segue, procuramos descrever de forma qualitativa o comportamento do efeito de período em termos dos ingredientes físicos relevantes em nosso modelo.

Associamos o efeito de distorção da rede em torno da impureza, devido ao tamanho do raio atômico da impureza, com o valor da magnitude da magnetização transferida RKKY no sítio de impureza. Isto é, espera-se, por exemplo, que a introdução de impu-

rezas 6s-p gerando maiores deformações na rede do que os casos de impurezas 5s-p ou 4s-p tenha uma maior contribuição da polarização transferida RKKY, dos elétrons 4f dos íons do Gd, no sítio de impureza.

No modelo aqui proposto, o valor da contribuição da interação RKKY para a magnetização no sítio de impurezas é representado em termos do parâmetro fenomenológico λ_c , (Fig. 2.7). Verifica-se dessa forma valores crescentes (em módulo) para as magnetizações P_{cep} negativas nos sítios de impurezas. Dentro desse referencial um comportamento para a magnetização local semelhante ao descrito no modelo Kolk⁽⁵⁸⁾ é observado quando se atravessa as séries no sentido 4s-p \rightarrow 5s-p \rightarrow 6s-p.

Dentro do ponto de vista acima, apresentamos na Fig. 2.12 os resultados teóricos de campos hiperfinos de impurezas 4s-p diluídas em Gd, para um valor de λ_c^{4s-p} ($\lambda_c^{4s-p} = 0.40$), maior que o utilizado na sistemática de H_{hf} de impurezas 5s-p em Gd, $\lambda_c^{5s-p} = 0.20$.

Observa-se a partir das Figs. 2.6 e 2.12, que as sistemáticas de H_{hf} estão quase totalmente completas para as séries 5s-p e 4s-p em Gd. Por outro lado, a existência até então de apenas duas medidas experimentais de H_{hf} de impurezas 6s-p em Gd (H_{hf} (Gd:Au) = -809 kG⁽⁵⁹⁾ e H_{hf} (Gd:Hg) = -360 kG⁽⁶⁰⁾) não permitem uma descrição completa da sistemática dos H_{hf} ao longo da série. Entretanto, o modelo teórico, baseado no raciocí-

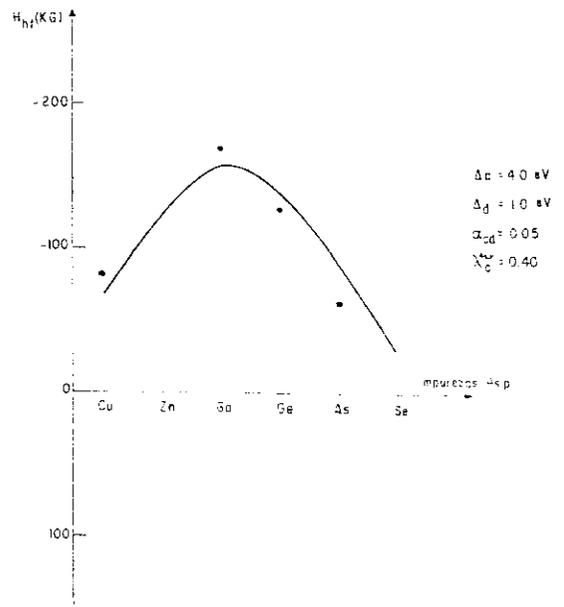


FIGURA 2.12 - A curva cheia representa os resultados teóricos de H_{hf} de impurezas 4s-p em Gd, para $\lambda_c^{4s-p} = 0.40$. Os pontos representam os dados experimentais⁽⁵⁷⁾.

tência até então de apenas duas medidas experimentais de H_{hf} de impurezas 6s-p em Gd (H_{hf} (Gd:Au) = -809 kG⁽⁵⁹⁾ e H_{hf} (Gd:Hg) = -360 kG⁽⁶⁰⁾) não permitem uma descrição completa da sistemática dos H_{hf} ao longo da série. Entretanto, o modelo teórico, baseado no raciocí-

nio exposto nesta seção, isto é, $\lambda_C^{4s-p} > \lambda_C^{5s-p} > \lambda_C^{6s-p}$, permite -nos descrever uma possível sistemática de H_{hf} de impurezas 6s-p em Gd. Utilizando um valor para $\lambda_C^{6s-p} = 0.10$, obtemos um valor de H_{hf} (Gd:Au) = -675 kG, não muito discrepante do valor experimental. Entretanto, uma forte discrepância ocorre no caso Gd:Hg, em que os resultados teóricos fornecem um valor de H_{hf} , da ordem de -10^3 kG, em forte contraste com o valor experimental. Grandes valores de H_{hf} são ainda previstos no modelo para as demais impurezas 6s-p em Gd.

Concluimos esta sub-seção ressaltando a suposição de que a polarização dos elétrons de condução no sítio da impureza seja afetada pelo tamanho da impureza. Em particular, discutimos de forma apenas fenomenológica, uma possível conexão entre esse efeito de volume e a magnetização transferida do tipo RKKY, a qual permitiu-nos descrever satisfatoriamente de forma quantitativa as sistemáticas de H_{hf} de impurezas 4s-p e 5s-p diluídas em matriz de Gd. Deixamos para um trabalho subsequente uma análise mais profunda dos mecanismos físicos associados aos efeitos de período⁽⁶¹⁾. Além disso, esperamos que futuras medidas de H_{hf} em sistemas Gd:6s-p tornem completa a sistemática de H_{hf} ao longo da série e conseqüentemente possibilite-nos a verificação da validade do modelo nesta região.

2.5 - CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS

Apresentamos neste capítulo um modelo simples, extensão do modelo D-F, para o cálculo do campo hiperfino de impurezas s-p diluídas em matriz ferromagnética, de terra rara, de Gd que se mos

tra qualitativamente consistente com a sistemática de dados experimentais.

Resumimos então as principais idéias e resultados contidos neste capítulo.

O fato de tratarmos com sistemas fortemente diluídos, onde as interações entre os átomos de impureza podem ser desprezadas, permitem-nos descrever os efeitos das perturbações introduzidas pela impureza s-p em matriz de Gd por potenciais puramente locais, sendo que estes potenciais podem ser separados em dois tipos (Seção 1.4):

- i) - O efeito do potencial de espalhamento eletrostático, potencial de carga, independente de spin, devido à diferença de carga (ΔZ_c) entre o átomo de impureza e a matriz. A neutralidade desse excesso de carga sendo obtida de forma autoconsistente via as Regras de Soma de Friedel. Admitimos neste trabalho que a blindagem da carga ΔZ_c seja efetuada totalmente pelos elétrons de condução s-p. Finalmente, discutimos como um crescente valor do potencial de carga, em particular para elementos no fim das séries, pode afetar a magnitude das magnetizações locais nos sítios de impurezas.
- ii) - O efeito do potencial de spin é associado à existência de uma magnetização transferida de natureza RKKY no sítio de impureza, devido à ação dos spins 4f- da terra-rara. Este fato exerce um papel fundamental na solução do problema. Em especial, ressaltamos o fato de uma possível mudança de sinal na sistemática dos campos hiperfinos ao longo da série s-p estar associado à magnitude dessa magnetização transferida.

Descrevemos dentro do formalismo matemático adotado, es-

sa combinação de potenciais de carga e de spin atuando no mesmo sítio de impureza através das equações de movimento dos propagadores de Green (Seção 2.3).

Nosso modelo é então discutido numericamente na Seção 2.4, onde o estudo sistemático da influência dos parâmetros do modelo no comportamento do campo hiperfino no sítio de impureza pode ser assim resumido:

- i) - O papel da variação da semi-largura Δ_c , simulando um possível efeito de pressão externa aplicada sobre a matriz metálica não apresentou nenhuma modificação no comportamento dos campos hiperfinos, nem no deslocamento do valor máximo absoluto dos H_{hf} nem na magnitude dos valores dos campos. Atribuímos este comportamento do modelo, dentro dos limites utilizados para a variação de Δ_c , ao pequeno valor de α_{cd} , onde α_{cd} é o parâmetro responsável pela quantidade de magnetização d transferida para a banda de condução s-p por efeito de hibridização na matriz.
- ii) - O efeito da variação do coeficiente fenomenológico de hibridização, α_{cd} , na matriz metálica apresenta como resultado final, pequenas alterações quanto à magnitude dos campos hiperfinos nos núcleos de impureza.
- iii) - A variação do número de elétrons de condução s-p do metal puro produz sensíveis variações quanto às magnitudes das magnetizações locais nos sítios de impurezas. Este fato pode ser compreendido em termos das eqs. (2.3.27) e (2.3.33) que nos dão o número de elétrons $\pm\sigma$ no sítio de impureza em função dos potenciais de impureza e da relação autoconsistente entre esses potenciais e as diferenças de cargas entre os

átomos da matriz e das impurezas (Regras de Soma de Friedel).

Esta análise realizada para os parâmetros do modelo permitiram-nos obter, em termos da interação RKKY, resultados teóricos bastante satisfatórios tanto de forma qualitativa quanto quantitativamente, em relação às sistemáticas dos dados experimentais. Verificamos entretanto, que para impurezas com grandes valores de Z_{imp} surgiram algumas discrepâncias intimamente associadas às limitações comuns dos modelos de potenciais locais.

Todavia o modelo proposto se mostrou, de forma mais geral que os modelos do tipo D-F existentes na literatura, ser aplicável tanto a sistemas de impurezas não-magnéticas em matrizes ferromagnéticas do tipo 3d-, (e.g., Fe), quanto em matrizes ferromagnéticas de terra-rara, (e.g., Gd). Ou seja, o modelo, em termos do parâmetro λ_c representando a interação RKKY, permite a descrição de dois tipos de comportamento do sinal dos campos hiperfinos de impurezas s-p embebidas em matrizes ferromagnéticas, a saber: um no qual ocorre mudança de sinal representando sistemas do tipo Fe:s-p e outro no qual não ocorre mudança de sinal dos H_{hf} ao longo da série, mais bem adaptado a sistemas como Gd:s-p ⁽⁶²⁾.

Além disso verificou-se que o modelo proposto poderia descrever teoricamente sistemáticas de campos hiperfinos tanto de impurezas da série 5s-p como das outras séries não-magnéticas, 4s-p e 6s-p, em Gd no caso de considerarmos uma dependência da magnetização transferida RKKY com uma possível distorção da rede devido ao efeito de tamanho da impureza.

Tendo em vista que o modelo proposto se mostrou qualitativamente consistente com os dados experimentais existentes na literatura, acreditamos que uma extensão natural dos cálculos realizados neste capítulo para sistemas de impurezas s-p em Gd, seria

a de uma possível discussão de sistemas de impurezas de elementos de transição diluída em matrizes de Gd (conforme será visto no capítulo seguinte).

CAPÍTULO III

ESTUDO TEÓRICO DE CAMPOS HIPERFINOS DE IMPUREZAS DE TRANSIÇÃO EM MATRIZ DE Gd

3.1 - INTRODUÇÃO

Enquanto que no Capítulo 2 desta tese discutimos o problema de impurezas não-magnéticas em Gd⁽⁶²⁾, neste capítulo estamos interessados numa formulação teórica para as sistemáticas de H_{hf} de impurezas de elementos de transição, isto é, 3d, 4d, 5d, diluídas numa matriz de terra-rara de Gd. Observa-se que o fato de se ter uma impureza d difere bastante do problema discutido no capítulo anterior, devido à existência de um momento d não nulo no sítio de impureza.

Faremos inicialmente uma discussão do problema de impurezas de metais de transição diluídos em matrizes ferromagnéticas 3d. Sem a preocupação de nos estender em demasia na análise desse problema, ressaltamos apenas alguns dos mais importantes modelos teóricos existentes na literatura a respeito de sistemas de impurezas d em matrizes 3d.

O comportamento de campos hiperfinos em núcleos de impurezas de transição em matrizes ferromagnéticas 3d, tais como Fe, Ni, Co, podem ser qualitativamente explicadas, por exemplo, em termos de duas contribuições para o campo hiperfino total, confor

me proposto por Campbell ⁽²⁹⁾.

A primeira delas associada à polarização dos elétrons de condução s-p (CEP) no sítio de impurezas, H_{hf}^{cep} é calculada a partir da versão modificada do modelo Daniel-Friedel (D-F).

$$H_{hf}^{cep} = A(z) \tilde{m}_c \quad (3.1.1)$$

onde $A(z)$ é a constante de acoplamento hiperfino, calculada em função do número atômico da impureza, a partir da fórmula de Fermi-Segré ⁽²⁹⁾ e \tilde{m}_c é a magnetização local s-p no sítio de impureza.

A segunda contribuição, entretanto, é obtida de forma indireta, isto é, o cálculo da CEP combinado com os resultados de difração de neutrons dos momentos magnéticos d locais nos sítios de impureza, \tilde{m}_d , implica numa estimativa empírica para o parâmetro de acoplamento de polarização de caroço, A_{cp} , constante e negativo para cada uma das séries n-d, (n = 3,4,5). Desta forma, pode-se escrever a contribuição de campo H_{hf}^{cp} , proporcional ao momento d local no sítio de impureza, como sendo

$$H_{hf}^{cp} = A_{cp} \tilde{m}_d \quad (3.1.2)$$

onde H_{hf}^{cp} é a contribuição do campo devido à polarização do caroço. Finalmente, podemos escrever o campo hiperfino total

$$H_{hf} = H_{hf}^{cep} + H_{hf}^{cp} \quad (3.1.3)$$

É importante ressaltarmos que nesse modelo apresentado por Campbell, para H_{hf} de impurezas d em matrizes metálicas 3d ⁽²⁹⁾, os

momentos magnéticos d não são teoricamente calculados. Desta forma os valores de H_{hf}^{CP} são obtidos a partir dos resultados experimentais dos momentos ⁽⁶³⁾, eliminando-se a necessidade de considerar cálculos teóricos para o comportamento dos momentos d de impurezas de transição em matrizes $3d$, como é proposto por Campbell-Gomes ⁽²⁸⁾.

Ainda em modelos baseados em primeiros princípios, ressaltamos um tratamento teórico semelhante, proposto por Shirley et al. ⁽²⁰⁾, onde o sinal e a magnitude de campos hiperfinos nos sítios de impurezas d em matrizes ferromagnéticas são determinadas pela combinação de três possíveis efeitos: a polarização de spin dos elétrons de condução da matriz, a polarização dos elétrons do caroço da impureza devido ao momento magnético localizado e a polarização de recobrimento, importante nos casos em que a impureza tem um raio metálico muito maior que o da matriz.

Existem entretanto, cálculos teóricos bem mais sofisticados, como os utilizados por Kanamori et al. ^(41,42), para a descrição de campos hiperfinos de impurezas de transição em metais ferromagnéticos como o Fe e Ni. Esses cálculos são obtidos utilizando-se o método KKR adaptado a sistemas com um único átomo de impureza ⁽⁶⁴⁾. De acordo com esses autores os potenciais de impureza e dos átomos vizinhos da matriz são determinados autoconsistentemente combinando o método KKR-função de Green e o formalismo funcional da densidade local de spin ⁽⁶⁵⁾.

Além desses, outros modelos existentes na literatura, permitem uma descrição qualitativa e quantitativa das sistemáticas de H_{hf} de impurezas $n-d$, ($n = 3,4,5$), em matrizes $3d$, Referências ⁽²³⁾, ⁽³⁵⁾ e ⁽³⁶⁾. Entretanto, a questão que julgamos ser de grande interesse no estudo das interações hiperfinas é de como adap -

tar idéias semelhantes para a descrição do comportamento dos H_{hf} de impurezas n-d diluídas em matrizes ferromagnéticas de terra rara, como o Gd.

Nos últimos dez anos várias medidas de H_{hf} de impurezas d em Gd têm sido obtidas pelas mais variadas técnicas experimentais (2-9). Entretanto apenas um único tratamento teórico baseado num mecanismo de interação direta d-d entre os íons do Gd, do tipo Moriya, tem sido proposto na literatura, Campbell (18), de modo a tentar explicar as sistemáticas de H_{hf} .

Verifica-se porém, que à luz de novos resultados experimentais de H_{hf} medidos em impurezas de transição diluídas em Gd, Krane (66), o modelo tem se mostrado indiscutivelmente problemático, apresentando previsões teóricas bastante discrepantes para com os recentes dados experimentais (Seção 3.4.2).

Neste capítulo sugerimos então, um modelo capaz de explicar as sistemáticas de campos hiperfinos de impurezas d em Gd. O modelo é descrito autoconsistentemente em termos de duas bandas s e d não hibridizadas sob o referencial de um mecanismo de interação do tipo RKKY, sem evocar necessariamente uma interação direta d-d, do tipo Moriya.

A apresentação deste capítulo é feita em cinco seções. Na sub-seção 3.1.1 discutimos em detalhes o modelo Campbell para impurezas d em Gd. Nosso modelo é introduzido na Seção 3.2, em termos da Hamiltoniana do metal puro e a Hamiltoniana associada à perturbação introduzida pela impureza. A Seção 3.3 contém o tratamento matemático do problema, via técnicas de funções de Green bem como os cálculos autoconsistentes Hartree-Fock que conduzem às expressões das contribuições de polarização dos elétrons de condução (s-p) e de polarização do caroço (d) ao campo hiperfino total.

Na Seção 3.4 descrevemos e discutimos os resultados numéricos obtidos, enquanto que a Seção 3.5 é devotada a um breve resumo das principais idéias contidas neste capítulo e a alguns comentários finais.

3.1.1 - O MODELO CAMPBELL

Campbell, Ref. (18), propôs um modelo de modo a explicar as sistemáticas de H_{hf} de impurezas n-d em matriz de gadolínio, onde as contribuições do campo seriam analisadas de forma similar ao caso da matriz de Fe. Isto é, uma contribuição devida à polarização dos elétrons de condução (CEP), no sítio de impureza, induzida pelos momentos vizinhos da matriz e uma segunda contribuição devida à polarização do caroço (CP).

As medidas de difração de neutrons para a matriz de Gd não são obtidas facilmente, devido principalmente à grande seção de choque nuclear no Gd metálico. Consequentemente, os momentos magnéticos localizados das impurezas d em Gd, podem apenas ser estimados a partir do valor do campo hiperfino total, (eqs. (3.1.1) e (3.1.2)) sendo a contribuição H_{Hf}^{cep} e a constante de acoplamento da polarização de caroço, A_{cp} , grandezas conhecidas.

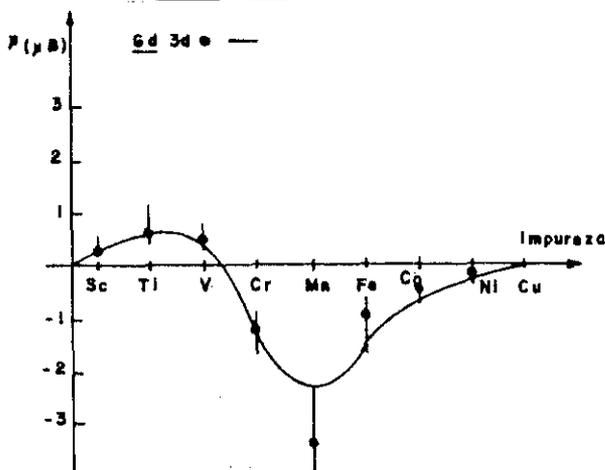
Considerando o Gd como um metal de transição no início da série, Campbell baseou seu modelo nas chamadas regras de Moriya (67), para descrever as orientações relativas entre os momentos das impurezas e a polarização da matriz metálica. Ou seja, impurezas na mesma metade da série de transição que o elemento da matriz teriam um momento magnético paralelo ao da polarização da matriz enquanto que uma impureza na metade oposta da série teria um ali -

nhamento antiparalelo com a polarização da matriz.

Supõe-se no modelo, que em cada átomo do Gd, os elétrons 4f da terra-rara polarizam positivamente seus próprios elétrons d, através de um acoplamento de troca positivo, J_{df} , gerando com isso uma magnetização local na banda d do metal. Desta forma, os elétrons d polarizados da matriz interagem com os elétrons d da impureza de transição, através de um mecanismo de acoplamento direto d-d, do tipo Moriya⁽¹⁷⁾, isto é, os sítios vizinhos do Gd polarizam paralela ou antiparalelamente a magnetização no sítio de impureza, em relação ao momento d da matriz.

Consequentemente é de se esperar, de acordo com o que mencionamos anteriormente, que impurezas da primeira metade de uma série d tenham momentos magnéticos positivos (paralelos em relação ao momento d da matriz) quando diluídas em Gd, enquanto que impurezas da segunda metade da série teriam momentos negativos (antiparalelos ao momento d da matriz).

Baseado na aplicação das regras de Moriya, as previsões teóricas do modelo Campbell concordam a priori qualitativamente com os valores de momentos magnéticos de impurezas 3d em Gd estimadas a partir das medidas de campos hiperfinos⁽⁶⁸⁾, Figuras 3.1 e 3.2. Entretanto, relevantes discrepâncias são verificadas para impurezas 4d e 5d. Em particular, o caso de impurezas 5d para



o qual acredita-se que todos os momentos magnéticos das impurezas sejam negativos, com uma possível exceção para o sistema

FIGURA 3.1 - Momentos magnéticos de impurezas 3d em Gd. Refs. (18) e (68).

Gd:Lu (ver Seção 3.4).

Devemos ressaltar, em -
tretanto, que as regras de Moriya,
baseadas no modelo Wolff -
-Clogston (69), assumem a existên
cia de uma matriz metálica para -
magnética, tal como Pd. Deste mo-
do, a adaptação de resultados
previstos pelas Regras de Moriya
a matrizes metálicas ferromagnéti
cas como o Gd é, sem dúvida, bas-
tante problemática do ponto de vista teórico.

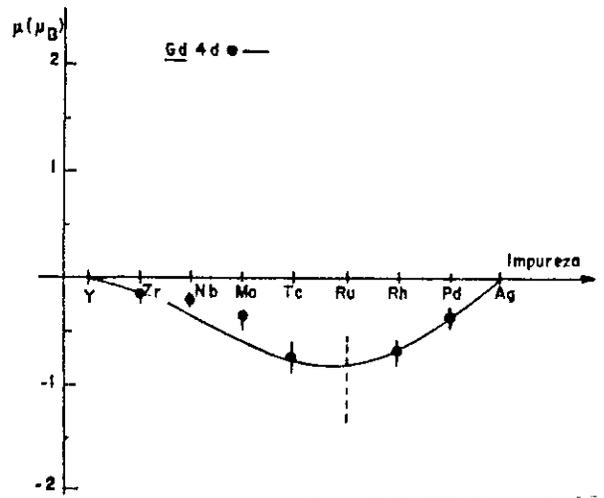


FIGURA 3.2 - Momentos de impurezas 4d em Gd. Valores obtidos na Referência (68).

Em vista disto, sugerimos um mecanismo alternativo que permita-nos descrever de forma qualitativa e quantitativa as sistematias de H_{hf} de impurezas n-d diluídas em Gd, sem evocar necessariamente uma interação direta d-d, do tipo Moriya entre os íons do Gd, como é apresentado na literatura (18). Propomos um modelo autoconsistente baseado numa extensão da interação RKKY, para duas bandas s-p e d. O modelo é apresentado neste capítulo da seguinte maneira: na seção que se segue imediatamente, fazemos a formulação do problema em termos da Hamiltoniana do sistema. O tratamento teórico, os resultados numéricos e as conclusões deste capítulo são apresentados nas Seções 3.3, 3.4 e 3.5, respectivamente.

3.2 - FORMULAÇÃO TEÓRICA DO PROBLEMA

Nesta seção fazemos a descrição teórica do modelo em termos da Hamiltoniana total do sistema. Discutimos, respectivamente

nas Seções 3.2.1 e 3.2.2 , a matriz pura de Gd e as perturbações introduzidas pela impureza de transição. Apesar de estarmos tratando da descrição de um problema bastante diferente ao tratado no capítulo anterior, revisitamos aqui alguns pontos já discutidos a respeito da matriz de Gd.

3.2.1 - DESCRIÇÃO DO METAL PURO

O metal puro de Gd, caracterizado por estados de condução s-p e d e estados localizados 4f, longe dos estados de condução, é descrito por duas bandas s-p e d. Por questões de simplicidade, adotaremos estruturas de bandas s-p e d do tipo parabólica⁽¹⁷⁾, não hibridizadas, e compostas de 8 e 10 sub-bandas idênticas, respectivamente.

A Hamiltoniana da matriz não perturbada, no formalismo da segunda quantização, é descrita na representação de Wannier como:

$$H_0 = \sum_{ij\sigma} T_{ij}^{(c)} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{ij\sigma} T_{ij}^{(d)} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \quad (3.2.1)$$

onde $c_{i\sigma}^\dagger$ ($d_{i\sigma}^\dagger$) e $c_{j\sigma}$ ($d_{j\sigma}$) são respectivamente os operadores criação e aniquilação de elétrons s-p (d), com spin σ , nos sítios i e j da matriz metálica. $T_{ij}^{(\beta)}$, ($\beta = c$ ou d) é o elemento de matriz de tunelamento entre os sítios i e j , relacionado à energia da banda $E_{k\beta}$.

$$T_{ij}^{(\beta)} = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}}^{\beta} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \quad (3.2.2)$$

onde,

$$E_k^\beta = \sum_Y T_0^{(\beta)} e^{ik \cdot R} \quad (3.2.3)$$

3.2.2 - A PERTURBAÇÃO

Os efeitos perturbativos introduzidos pela impureza d num sítio substitucional da matriz de Gd podem ser separados em dois tipos distintos: uma perturbação descrita por um potencial de espalhamento para os estados s-p, $V_{c\sigma}$, e outra associada a um potencial efetivo atuando sobre os elétrons d, $V_{d\sigma}$.

i) - Espalhamento do Potencial de Espalhamento $V_{c\sigma}$

A perturbação localizada intrabanda s-p \rightleftharpoons s-p, no sítio de impureza é descrita pela Hamiltoniana

$$H_{imp}^c = \sum_{\sigma} (V_{0c} - \sigma \epsilon_{0c}) c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} = \sum_{\sigma} V_{c\sigma} c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \quad (3.2.4)$$

onde o potencial localizado, $V_{c\sigma}$, é do tipo Daniel-Friedel ⁽¹³⁾

$$V_{c\sigma} = V_{0c} - \sigma \epsilon_{0c} \quad (3.2.5)$$

V_{0c} é o potencial eletrostático (independente de spin) que surge da diferença de carga entre os elétrons s da impureza, Z_{imp}^c , e os elétrons de condução s-p da matriz Z_c . ϵ_{0c} é a separação em energia de duas sub-bandas, de spins opostos, no sítio de impureza. Este deslocamento local está fenomenologicamente relacionado ao deslocamento ϵ_c da banda s-p da matriz por um parâmetro do mo-

delo λ_c , que leva em conta a magnetização transferida RKKY no sítio de impureza, tal que

$$\epsilon_{0c} = \lambda_c \epsilon_c \quad (3.2.6)$$

Os potenciais $V_{c\sigma}$ satisfazem à condição Daniel-Friedel modificada (62)

$$V_{c\downarrow} - V_{c\uparrow} = 2 \epsilon_{0c} \quad (3.2.7)$$

e são determinados autoconsistentemente a partir das Regras de Soma de Friedel (ver Seção 3.3).

ii) - Espalhamento do Potencial $V_{d\sigma}$

A hamiltoniana associada à perturbação d na origem, pode ser descrita da seguinte maneira

$$H_{imp}^d = \sum_{\sigma} ((V_{0d} + \sigma \epsilon_{0d}) n_{0\sigma}^d + \Delta U n_{0\sigma}^d n_{0-\sigma}^d) \quad , \quad n_{0\sigma}^d = d_{0\sigma}^{\dagger} d_{0\sigma} \quad (3.2.8)$$

onde $d_{0\sigma}^{\dagger}$ ($d_{0\sigma}$) são operadores de criação (destruição) para os estados localizados d situados na origem. V_{0d} é o potencial de carga (independente de spin) devido à diferença de carga entre os elétrons d da impureza Z_{imp}^d e os elétrons d da matriz, Z_d . ϵ_{0d} representa o deslocamento local da banda d no sítio de impureza e analogamente a banda s - p , está relacionado ao deslocamento ϵ_d da banda d da matriz através de um parâmetro λ_d .

$$\epsilon_{0d} = \lambda_d \epsilon_d \quad (3.2.9)$$

Neste caso, de acordo com o que é esperado para sistemas com bandas d estreitas e fortemente correlacionadas, temos $\lambda_d = 1$ ^(6.2). $\Delta U = (U_{imp} - U_h)$ é a diferença da correlação coulombiana entre o parâmetro de repulsão coulombiana da impureza, U_{imp} , e o da matriz, U_h . Adotamos ΔU como constante para as séries n-d tal que, seja satisfeita a seguinte condição:

$$\Delta U^{3d} > \Delta U^{4d} > \Delta U^{5d} \quad (3.2.10)$$

Devido à existência de termos a dois corpos na eq. (3.2.8) necessita-se de algum tipo de aproximação para tratar as equações de movimento. Adotamos aqui a aproximação de Hartree-Fock que do ponto de vista formal consiste em linearizar os termos de correlação coulombiana do tipo $\Delta U n_{i\sigma}^d n_{i-\sigma}^d$ para $\Delta U n_{i\sigma} <n_{i-\sigma}>$ e $\Delta U <n_{i\sigma}^d> n_{i-\sigma}^d$, tal que o problema fica reduzido ao de um corpo e as médias $<n_{i\pm\sigma}^d>$ são obtidas de modo autoconsistente.

Fisicamente, esta aproximação equivale a admitir que um dado elétron d permanece num sítio durante um intervalo de tempo suficientemente curto, de modo que ele não obtém uma informação detalhada das ocupações dos outros estados de spin, isto é, tomamos um potencial médio para representar a interação de um elétron com os demais.

Deste modo, com o tratamento Hartree-Fock adotado, podemos reescrever a eq. (3.2.8) da seguinte forma:

$$H_{imp}^d = \sum_{\sigma} (\tilde{V}_{d\sigma} n_{0\sigma}^d + \Delta U <n_{0-\sigma}^d> n_{0\sigma}^d) \quad (3.2.11)$$

onde $<n_{0-\sigma}^d>$ representa o número de ocupação de elétrons d na origem (sítio de impureza) e $\tilde{V}_{d\sigma}$ definimos como sendo

$$\tilde{V}_{d\sigma} = V_{0d} + \sigma \epsilon_{0d} \quad (3.2.12)$$

ou ainda, na forma compacta

$$H_{imp}^d = \sum_{\sigma} V_{d\sigma} d_{0\sigma}^{\dagger} d_{0\sigma} \quad (3.2.13)$$

onde o potencial localizado $V_{d\sigma}$ é escrito na aproximação de Hartree-Fock como sendo

$$V_{d\sigma} = V_{0d} + \sigma \epsilon_{0d} + \Delta U \langle n_{0-\sigma}^d \rangle \quad (3.2.14)$$

Verifica-se entretanto, que o potencial localizado $V_{d\sigma}$ descrito na forma acima, mesmo não satisfazendo às condições de espalhamento D-F, eq. (3.2.7), são completamente determinados de forma autoconsistente via as Regras de Soma de Friedel.

Há, entretanto, uma situação muito particular na qual podemos ainda escrever o potencial de espalhamento $V_{d\sigma}$, de modo a satisfazer às condições D-F. Assumindo o Gd como um metal de transição da série 5d podemos a priori, considerar em sistemas de impurezas 5d em Gd, a diferença de correlação coulombiana (ΔU) muito pequena. Desta forma, numa aproximação fenomenológica⁽⁷⁰⁾, representamos a contribuição Hartree-Fock no tratamento de ΔU na eq. (3.2.14) como uma constante aditiva ao termo $\tilde{V}_{d\sigma}$. Com isso, a expressão do potencial pode ser reescrita na forma de um potencial de Friedel:

$$V_{d\sigma} = V_{0d} + \sigma \tilde{\epsilon}_{0d} \quad (3.2.15)$$

sendo $\tilde{\epsilon}_{0d}$ o deslocamento local da banda d no sítio de impureza

relacionado a ϵ_d , por uma expressão análoga à eq. (3.2.9), isto é, $\tilde{\epsilon}_{0d} = \tilde{\lambda}_d \epsilon_d$, sendo que neste caso, devido à contribuição constante aditiva de um campo magnético efetivo local introduzido pela diferença ΔU , adotamos um valor $\tilde{\lambda}_d > 1$ (ver Seção 3.4).

As Hamiltonianas representando a perturbação devido à introdução da impureza de metal de transição, eqs. (3.2.4) e (3.2.13), são baseadas nas seguintes hipóteses:

- i - a perturbação sendo descrita por potenciais localizados no sítio de impureza tal que a blindagem das diferenças de cargas, ΔZ_c e ΔZ_d introduzidas pelos elétrons da impureza são parcialmente efetuadas pelos elétrons s-p e d, respectivamente.
- ii - despreza-se os termos de mistura V_{sd} e V_{ds} , correspondentes a potenciais de hibridização s-d no sítio de impureza.

Apesar de adotarmos uma versão bastante simplificada para o problema de impurezas de transição em Gd, dada a simplicidade das eqs. (3.2.1), (3.2.4) e (3.2.12), esperamos descrever de forma quantitativa as sistemáticas de campos hiperfinos no sítio de impureza. A Hamiltoniana modelo adotada para descrever impurezas d em matrizes de Gd é da forma:

$$H_{\text{tot}} = H_0 + H_{\text{imp}}^c + H_{\text{imp}}^d \quad (3.2.16)$$

3.3 - O FORMALISMO MATEMÁTICO

Nesta seção apresentamos os resultados matemáticos refe

rentes às contribuições CEP e CP para o campo hiperfino total no sítio de impureza. Para isso se faz necessário a determinação dos propagadores $\hat{G}_\sigma^{cc}(w)$ e $\hat{G}_\sigma^{dd}(w)$, no formalismo das funções de Green, associados ao sistema perturbado descrito pela Hamiltoniana eq. (3.2.16). Determinaremos inicialmente a solução do problema para o metal puro (isto é, $H_{tot} = H_0$).

3.3.1 - SOLUÇÃO PARA A MATRIZ PURA (SOLUÇÃO DE ORDEM ZERO)

Determinamos nesta subsecção as equações de movimento para a matriz pura, as quais serão utilizadas posteriormente nas correções de primeira ordem. No sistema não perturbado, eq. (3.2.1), onde consideramos as bandas s-p e d não hibridizadas, um elétron numa sub-banda β , ($\beta = c$ ou d), com spin σ é descrito por uma função de Green cujos elementos de matriz diagonais são dados por

$$g_{ii\sigma}^{\beta\beta}(w) = \langle i, \beta | \hat{g}_\sigma(w) | i, \beta \rangle = \sum_k \frac{1}{(w - E_{k\sigma}^\beta)} \quad (3.3.1)$$

onde

$$E_{k\sigma}^\beta = E_k^\beta + \sigma \epsilon_\beta \quad (3.3.2)$$

sendo E_k^β a relação de dispersão da sub-banda β e ϵ_β a separação entre duas sub-bandas β de spins opostos.

Convém ressaltarmos a suposição inicial de que a hibridização da matriz foi levada em consideração apenas para proporcionar um alinhamento antiparalelo entre as magnetizações s-p (m_c)

e d (m_d) da matriz, dado por

$$m_c = -\alpha_{cd} m_d \quad (3.3.3)$$

onde α_{cd} é um coeficiente fenomenológico, conhecido na literatura como sendo da ordem de 0.10 (27).

Devido à invariância por translação do metal puro, os elementos de matriz diagonais $g_{ii\sigma}^{\beta\beta}(w)$ são independentes do sítio particular i e se conectam com a densidade de estados não perturbada, $\rho_{\beta,\sigma}(w)$, e sua transformada de Hilbert, $f_{\beta\sigma}(w)$, via

$$\begin{aligned} g_{ii\sigma}^{\beta\beta}(w) &= g_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) = F_{\beta\sigma}(w) = \sum_k \frac{1}{(w - E_{k\sigma}^\beta)} \\ &= \int_{\epsilon_{\beta\sigma}^b}^{\epsilon_{\beta\sigma}^t} \frac{\rho_{\beta\sigma}(w') dw'}{w - w'} \end{aligned} \quad (3.3.4)$$

onde $\epsilon_{\beta\sigma}^b$ e $\epsilon_{\beta\sigma}^t$ denotam respectivamente o baixo e alto da sub-banda β de spin σ e $\rho_{\beta\sigma}(w)$ representa a densidade de estados não perturbada da sub-banda σ .

A eq. (3.3.4) contém partes real e imaginária. Daí,

$$F_{\beta\sigma}(w+i\gamma) = F_{\beta\sigma}^R(w) - i F_{\beta\sigma}^I(w) \quad , \quad (\gamma \rightarrow 0) \quad (3.3.5)$$

sendo

$$F_{\beta\sigma}^R(w) = P \sum_k \frac{1}{(w - E_{k\sigma}^\beta)} = P \int_{\epsilon_{\beta\sigma}^b}^{\epsilon_{\beta\sigma}^t} \frac{\rho_{\beta\sigma}(w') dw'}{w - w'} \quad (3.3.6)$$

$$F_{\beta\sigma}^I(w) = \pi \rho_{\beta\sigma}(w) \quad (3.3.7)$$

onde P denota a parte principal de Cauchy.

3.3.2 - EQUAÇÕES DE MOVIMENTO PARA O SISTEMA PERTURBADO (CORREÇÕES DE PRIMEIRA ORDEM)

Quando se introduz uma impureza de transição na origem, assume-se que os principais efeitos possam ser representados por potenciais localizados Hartree-Fock dependentes de spin. O sistema perturbado caracterizado pela função de Green $\hat{G}_\sigma^{\beta\beta}(w)$ descreve apenas espalhamentos locais intrabanda s-p \rightleftharpoons s-p e d \rightleftharpoons d, $V_{c\sigma} = \langle 0 | \hat{V}_{c\sigma} | 0 \rangle$ e $V_{d\sigma} = \langle 0 | \hat{V}_{d\sigma} | 0 \rangle$ respectivamente. Os elementos de matriz $G_\sigma^{\beta\beta}(w)$ satisfazem às equações de espalhamento de Dyson

$$\begin{bmatrix} \hat{G}_\sigma^{cc} \\ \hat{G}_\sigma^{dd} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{g}_\sigma^{cc} \\ \hat{g}_\sigma^{dd} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \hat{g}_\sigma^{cc} & 0 \\ 0 & \hat{g}_\sigma^{dd} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{V}_{c\sigma} & 0 \\ 0 & \hat{V}_{d\sigma} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{G}_\sigma^{cc} \\ \hat{G}_\sigma^{dd} \end{bmatrix} \quad (3.3.8)$$

o que nos fornece dois problemas do tipo Koster-Slater (K-S) ⁽⁴⁵⁾, independentes, que podem ser resolvidos exatamente.

Observa-se na eq. (3.3.8) o fato de se ter desprezado, por questão de simplicidade nos cálculos, os efeitos de hibridização s-d induzidos pela impureza.

a - Determinação do propagador $G_\sigma^{\beta\beta}(w)$ e a regra de soma de Friedel

O elemento de matriz $\beta\beta$ da função de Green $\hat{G}_\sigma(w)$ é calculado a partir da eq. (3.3.8); tal que

$$G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(w) = g_{ij\sigma}^{\beta\beta}(w) + g_{i0\sigma}^{\beta\beta}(w) V_{\beta\sigma} G_{0j\sigma}^{\beta\beta}(w) \quad (3.3.9)$$

onde temos

$$G_{0j\sigma}^{\beta\beta}(w) = g_{0j\sigma}^{\beta\beta}(w) / (1 - V_{\beta\sigma} g_{00\sigma}^{\beta\beta}(w)) \quad (3.3.10)$$

Eliminando-se $G_{0j\sigma}^{\beta\beta}(w)$ na eq. (3.3.9), obtemos:

$$G_{ij\sigma}^{\beta\beta}(w) = g_{ij\sigma}^{\beta\beta}(w) + g_{i0\sigma}^{\beta\beta}(w) T_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) g_{0j\sigma}^{\beta\beta}(w) \quad (3.3.11)$$

que é precisamente o elemento de matriz diagonal $\beta\beta$ deduzido a partir da eq. (3.3.4). A matriz de espalhamento $T_{00\sigma}^{\beta\beta}(w)$ associada ao propagador acima determinado é definida por

$$T_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) = \frac{V_{\beta\sigma}}{1 - V_{\beta\sigma} g_{00\sigma}^{\beta\beta}(w)} \quad (3.3.12)$$

Efetuada-se a soma para todos os sítios $i=j$ do metal na eq. (3.3.11),

$$\sum_{i\sigma} G_{ii\sigma}^{\beta\beta}(w) = \sum_{i\sigma} g_{ii\sigma}^{\beta\beta}(w) + T_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) \sum_{i\sigma} g_{i0\sigma}^{\beta\beta}(w) g_{0i\sigma}^{\beta\beta}(w) \quad (3.3.13)$$

Calculamos $\sum_{i\sigma} g_{i0\sigma}^{\beta\beta}(w) g_{0i\sigma}^{\beta\beta}(w)$ a partir da definição (3.3.1) tal que

$$\sum_{i\sigma} g_{i0\sigma}^{\beta\beta}(w) g_{0i\sigma}^{\beta\beta}(w) = \sum_{k\sigma} \frac{1}{(w - E_{k\sigma}^{\beta})^2} = - \frac{\partial}{\partial w} g_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) \quad (3.3.14)$$

onde, por definição

$$g_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) = \sum_{k\sigma} \frac{1}{(w - E_{k\sigma}^{\beta})} \quad (3.3.15)$$

De volta à eq. (3.3.13) e utilizando as definições acima, temos:

$$\begin{aligned} \sum_{i\sigma} (G_{ii\sigma}^{\beta\beta}(w) - g_{ii\sigma}^{\beta\beta}(w)) &= - \frac{V_{\beta\sigma}}{1 - V_{\beta\sigma} g_{00\sigma}^{\beta\beta}(w)} \frac{\partial}{\partial w} g_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) \\ &= \frac{\partial}{\partial w} [\log(1 - V_{\beta\sigma} g_{00\sigma}^{\beta\beta}(w))] \end{aligned} \quad (3.3.16)$$

Definindo a variação total (em toda a matriz) na densidade de estados, até a energia w , como sendo

$$\Delta N_{\beta\sigma}(w) = - \frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{i\sigma} (G_{ii\sigma}^{\beta\beta}(w) - g_{ii\sigma}^{\beta\beta}(w)) \quad (3.3.17)$$

obtemos após algumas passagens algébricas

$$\Delta N_{\beta\sigma}(w) = - \frac{1}{\pi} \frac{\partial}{\partial w} \text{arc tg} \frac{\pi V_{\beta\sigma} \rho_{\beta\sigma}(w)}{1 - V_{\beta\sigma} F_{\beta\sigma}^R(w)} \quad (3.3.18)$$

onde a defasagem $\eta_{\beta\sigma}(w)$ é definida como sendo,

$$\eta_{\beta\sigma}(w) = \text{arc tg} \frac{\pi V_{\beta\sigma} \rho_{\beta\sigma}(w)}{1 - V_{\beta\sigma} F_{\beta\sigma}^R(w)} \quad (3.3.19)$$

A condição de blindagem da diferença de carga se conecta autoconsistentemente com a variação total na densidade de estados da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \Delta Z_{\beta} &= \sum_{\sigma} \Delta Z_{\beta\sigma} (V_{\beta\sigma}) = \sum_{\sigma} \int_0^{\epsilon_F} \Delta N_{\beta\sigma}(w) dw \\ &= \sum_{\sigma} - \frac{K_{\beta}}{\pi} \text{arc tg} \frac{\pi V_{\beta\sigma} \rho_{\beta\sigma}(\epsilon_F)}{1 - V_{\beta\sigma} F_{\beta\sigma}^R(\epsilon_F)} \end{aligned} \quad (3.3.20)$$

onde a eq. (3.3.20) expressa a chamada Regra de Soma de Friedel para a neutralidade de carga da liga. ΔZ_{β} representa a diferença

de carga entre os elétrons s e d da impureza e os elétrons s-p e d da matriz. ϵ_F é a energia do nível de Fermi. O fator K_β leva em conta a degenerescência da banda β .

b - Determinações autoconsistentes das magnetizações locais e as contribuições H_{hf}^{cep} e H_{hf}^{cp}

A introdução da impureza na origem gera um potencial in loco responsável por uma quebra de simetria de translação na matriz metálica. A solução autoconsistente para esse problema se verifica a partir da determinação do elemento de matriz na função de Green no sítio de impureza, $G_{00\sigma}^{\beta\beta}(w)$. Calculando-o a partir da eq. (3.3.4):

$$G_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) = g_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) + g_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) V_{\beta\sigma} G_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) \quad (3.3.21)$$

tal que, o propagador $G_{00\sigma}^{\beta\beta}(w)$ seja dado por:

$$G_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) = \langle 0 | G_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) | 0 \rangle = \frac{g_{00\sigma}^{\beta\beta}(w)}{1 - V_{\beta\sigma} g_{00\sigma}^{\beta\beta}(w)} \quad (3.3.22)$$

Finalmente, os elementos de matriz diagonais da função de Green $\hat{G}_\sigma^{\beta\beta}(w)$ definidos no sítio de impureza pela equação acima, podem ainda ser escritos em termos de quantidades associadas à estrutura de bandas do metal puro, tais como $\rho_{\beta\sigma}(w)$ e $F_{\beta\sigma}^R(w)$, e quantidades associadas à impureza, tais como $V_{\beta\sigma}$

$$G_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) = \frac{F_{\beta\sigma}^R(w) - i\pi\rho_{\beta\sigma}(w)}{[(1 - V_{\beta\sigma} F_{\beta\sigma}^R(w)) + (i\pi V_{\beta\sigma} \rho_{\beta\sigma}(w))]} \quad (3.3.23)$$

Uma vez calculada a função de Green $G_{00\sigma}^{\beta\beta}(w)$, descrevendo a perturbação no sítio de impureza, nosso próximo passo será a determinação autoconsistente das magnetizações locais $\beta\beta$. O número de ocupação de elétrons por sub-banda, $\tilde{n}_{00\sigma}^{\beta\beta}(w)$, na origem é definido por

$$\tilde{n}_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} G_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) dw \quad (3.3.24)$$

A expressão acima pode ser reescrita na forma:

$$\tilde{n}_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{\epsilon_{\beta\sigma}^b}^{\epsilon_f} G_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) dw + \frac{F_{\beta\sigma}^{R2}(w_{0\sigma}^\beta)}{\left| \frac{d}{dw} F_{\beta\sigma}^R(w_{0\sigma}^\beta) \right|} \quad (3.3.25)$$

onde o primeiro termo representa a contribuição dos elétrons nos estados estendidos, do baixo da sub-banda β ($\epsilon_{\beta\sigma}^b$) até o nível de Fermi (ϵ_F), enquanto que o segundo termo descreve uma situação de elétrons em estados ligados extraídos da banda (pólos), abaixo da energia $\epsilon_{\beta\sigma}^b$. A localização do estado ligado é dada pela energia de polo $w_{0\sigma}^\beta$, satisfazendo à condição

$$\left| 1 - V_{\beta\sigma} F_{\beta\sigma}^R(w_{0\sigma}^\beta) \right| = 0 \quad (3.3.26)$$

A existência de estados ligados extraídos abaixo da banda, característico de sistemas fortemente perturbados, é resultado de potenciais suficientemente grandes tal que $|V_{\beta\sigma}| > |V_{\beta}^{\text{crit}}|$, onde o potencial crítico V_{β}^{crit} é determinado por

$$V_{\beta}^{\text{crit}} = [F_{\beta\sigma}^R(E_{\beta\sigma}^b)]^{-1} \quad (3.3.27)$$

A substituição da eq. (3.3.23) em (3.3.25) leva-nos a

$$\tilde{n}_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) = \int_{\epsilon_{\beta\sigma}^b}^{\epsilon_F} \tilde{\rho}_{\beta\sigma}(w) dw + \frac{F_{\beta\sigma}^R(w_{0\sigma}^\beta)^2}{\left| \frac{d}{dw} F_{\beta\sigma}^R(w_{0\sigma}^\beta) \right|} \quad (3.3.28)$$

onde $\tilde{\rho}_{\beta\sigma}(w)$ é a densidade de estados perturbada de uma sub-banda β com spin σ , definida como

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{\beta\sigma}(w) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) = \\ &= \frac{\rho_{\beta\sigma}(w)}{[1 - V_{\beta\sigma} F_{\beta\sigma}^R(w)]^2 + [\pi V_{\beta\sigma} \rho_{\beta\sigma}(w)]^2} \end{aligned} \quad (3.3.29)$$

A contribuição de um par de sub-bandas β para a magnetização local no sítio de impureza é definida da seguinte maneira :

$$\tilde{m}_\beta = \sum_{\sigma} \sigma \tilde{n}_{00\sigma}^{\beta\beta}(w) \quad (3.3.30)$$

No entanto, a fim de calcular o campo hiperfino total a partir da eq. (3.3.30), devemos levar em conta que os elétrons s-p e d contribuem diferentemente ao campo hiperfino, devido à degenerescência das bandas. Temos então as seguintes contribuições ao campo:

$$H_{hf}^{cep} = 4 A(z) \tilde{m}_c \quad (3.3.31)$$

onde $A(z)$ é o parâmetro de acoplamento hiperfino da interação de contato de Fermi ⁽²⁹⁾, \tilde{m}_c é a polarização dos elétrons de condução (CEP). O fator 4 descreve a degenerescência da banda s-p.

$$H_{hf}^{cp} = 5 A_{cp} \tilde{m}_d \quad (3.3.32)$$

A_{cp} , ($A_{cp} < 0$), sendo o coeficiente hiperfino da polarização induzida pelo caroço. Considera-se A_{cp} constante para cada série n-d. \tilde{m}_d é a contribuição da polarização do caroço (CP) e analogamente à expressão de H_{hf}^{cep} , o fator 5 denota a degenerescência da banda d.

Desprezando as demais contribuições para o campo hiperfino, tais como: H_{over1} , contribuição de recobrimento das funções de onda da matriz e da impureza, devido ao raio metálico do Gd ser muito maior que o raio atômico das impurezas n-d; H_{orb} contribuição orbital, uma vez que o Gd é considerado esfericamente simétrico além da contribuição de hibridização, H_{hib} , Temos portanto, o campo hiperfino total dado por

$$H_{hf} = H_{hf}^{cep} + H_{hf}^{cp} = 4 A(z) \tilde{m}_c - 5 |A_{cp}| \tilde{m}_d \quad (3.3.33)$$

3.4 - RESULTADOS NUMÉRICOS

Os cálculos numéricos são efetuados considerando-se estruturas de bandas bem simples. Cada sub-banda β da matriz metálica é descrita por uma densidade de estados parabólica do tipo Moriya⁽¹⁷⁾.

$$\rho_{\beta\sigma}(w) = \begin{cases} \frac{3}{4\Delta_\beta} [1 - (\frac{w}{\Delta_\beta})^2] & , \quad \epsilon_{\beta\sigma}^b < w < \epsilon_{\beta\sigma}^t \\ 0 & , \quad w < \epsilon_{\beta\sigma}^b \text{ e } w > \epsilon_{\beta\sigma}^t \end{cases} \quad (3.4.1)$$

onde $\Delta_c = 4.0$ eV e $\Delta_d = 1.0$ eV são as semi-larguras das sub-bandas s-p e d, respectivamente. $\epsilon_{\beta\sigma}^b$ e $\epsilon_{\beta\sigma}^t$, como já citados anteriormente, denotam o baixo e o alto da sub-banda β , de spin σ , tal que:

$$\int_{\epsilon_{\beta\sigma}^b}^{\epsilon_{\beta\sigma}^t} \rho_{\beta\sigma}(w) dw = 1 \quad (3.4.2)$$

Devido à escolha da eq. (3.4.1) para a descrição das densidades de estado $\rho_{\beta\sigma}(w)$, as correspondentes transformadas de Hilbert, $F_{\beta\sigma}^R(w)$, adquirem uma forma analítica simples

$$F_{\beta,\sigma}^R(w) = \frac{3}{4\Delta_\beta} \left[2 \left(\frac{w}{\Delta_\beta} \right) + \left(\frac{w^2}{\Delta_\beta^2} - 1 \right) \ln \left| \frac{w-\Delta_\beta}{w+\Delta_\beta} \right| \right] \quad (3.4.3)$$

Dividiremos esta seção em três partes. na Subseção 3.4.1 discutimos os valores numéricos referentes à matriz metálica de Gd, tal como descrito nas Subseções 1.3 e 3.3.1. Na Seção 3.4.2, apresentamos os resultados numéricos das contribuições do campo hiperfino para as séries n-d. Finalmente, na Seção 3.4.3, discutimos algumas consequências do modelo.

3.4.1 - A MATRIZ METÁLICA DE Gd

Adotaremos para a matriz de Gd, os mesmos valores apresentados na Seção 1.3. A partir da eq. (1.3.1) e utilizando o valor $\langle n_d \rangle = 2.2$ para o número de ocupação dos elétrons na banda d, $U_h = 0.05$ eV para a interação d-d intrabanda do tipo Coulombiana, $\langle s^z \rangle = 7/2$ para o spin 4f do Gd, via Regra de Hund, e $J_{df} = 0.028$ eV para a interação de troca entre o momento 4f e os elétrons d da matriz, obtemos para a separação em energia de duas sub-bandas d de spins opostos, que descreve o ferromagnetismo da banda d da matriz, o valor $\epsilon_d = 0.10$ eV.

Uma vez formado, o momento magnético d atua sobre os elétrons itinerantes s - p , como um campo magnético efetivo, gerando uma polarização antiparalela na banda de condução s - p ⁽⁵⁴⁾. Essa magnetização transferida da banda d para a banda s - p é descrita por um fator de proporcionalidade α_{cd} , eq. (1.3.6), estimado na literatura como sendo da ordem de 0.10 ⁽²⁷⁾.

De forma análoga à representação do momento d , a magnetização m_c pode ser descrita em termos da separação em energia ϵ_c , de duas sub-bandas s - p de spins opostos. Nos cálculos efetuados obtemos $\epsilon_c = 0.033$ eV.

Para efeito de simplificação nos cálculos, os efeitos de hibridização s - d na matriz são considerados apenas de modo a proporcionar o alinhamento antiparalelo das magnetizações s - p e d da matriz. No restante do trabalho, assumiremos que esses efeitos possam ser desprezados.

3.4.2 - RESULTADOS NUMÉRICOS DAS CONTRIBUIÇÕES $H_{hf}^{cp}(s-p)$ e $H_{hf}^{cp}(d)$

Apresentamos inicialmente nesta seção as sistemáticas dos dados experimentais de campos hiperfinos de impurezas n - d em Gd observa-se, de acordo com Forker ⁽⁵⁷⁾, uma pronunciada semelhança entre as sistemáticas de H_{hf} ao longo das séries n - d : a variação dos campos é caracterizada em todas as três séries por valores negativos no início da série, um aumento na direção de campos positivos no meio e um decréscimo para grandes valores negativos de H_{hf} no fim das séries.

As Figs. 3.3, 3.4 e 3.5 ilustram os dados experimentais existentes com as previsões teóricas do modelo Campbell, Seção 3.1

e Refs. (18) e (68), para as séries 3d, 4d, 5d, respectivamente, além de recentes medidas de H_{hf} de impurezas n-d em Gd, coletadas por Krane (66).

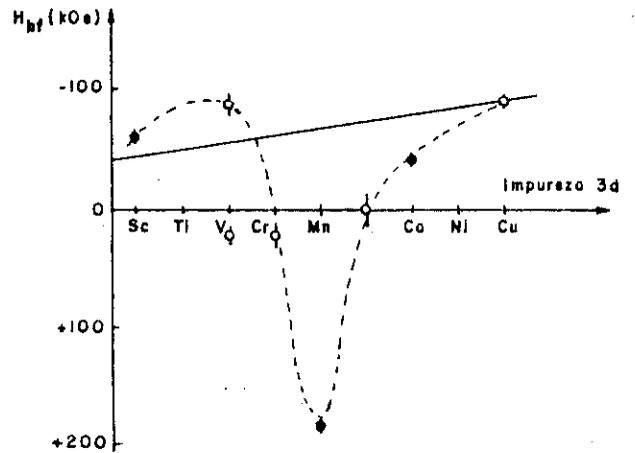


FIGURA 3.3 - Sistemática de H_{hf} de impurezas 3d em matriz de Gd. H_{hf} e 0 representam os resultados obtidos nas Refs. (18) e (68) respectivamente. Recentes dados experimentais, coletados por Krane (66): $H_{Sc}^{Gd} = -43,5$ kG, (71) e $H_{Fe}^{Gd} = -30$ kG, (72).

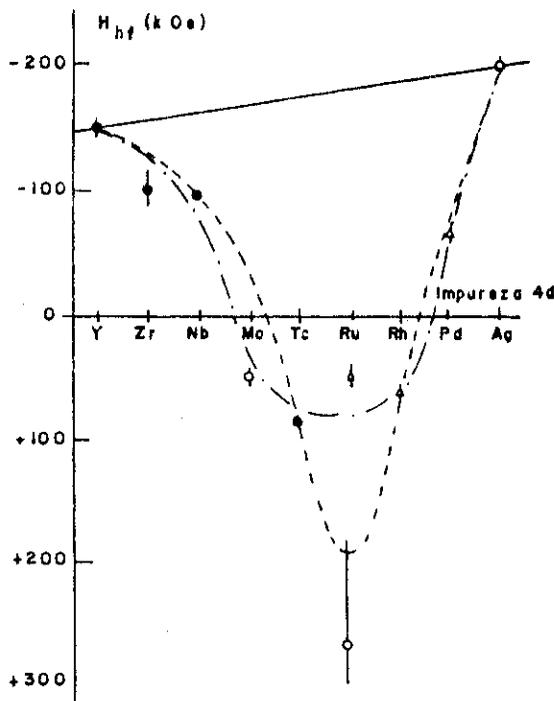


FIGURA 3.4 - H_{hf} de impurezas da série 4d em Gd. Dados experimentais:

● ver ref. (68)

◊ de acordo com a ref. (73)

△ obtido em ref. (74)

Medidas recentes indicam $H_{hf}(Gd:Ru) = |51|$ kG, ref. (75).

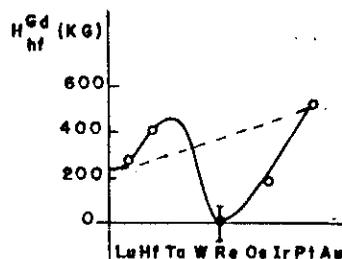


FIGURA 3.5 - Sistemática de H_{hf} de impurezas 5d em matriz de Gd, Refs. (18) e (76). Medidas recentes coletadas por Krane (66):

$H_{Hf}^{Gd} = -375$ kG, (77); $H_{Ta}^{Gd} = |285|$ kG, (78)

$H_{Os}^{Gd} = -134$ kG, (79) e $H_{Ir}^{Gd} = -624$ kG, (80).

No que se segue, apresentamos os cálculos numéricos autoconsistentes para as contribuições H_{hf}^{cep} e H_{hf}^{cp} , nos sítios de impureza, baseadas na formulação teórica desenvolvida nas seções 3.2 e 3.3.

No capítulo anterior fizemos um exaustivo estudo da relevância dos parâmetros do modelo, relacionados à matriz metálica $(\alpha_{cd}, n_c, \Delta_c)$, no comportamento dos H_{hf} . Devido a isso, restringiremos aqui nossa discussão em termos apenas dos novos parâmetros introduzidos pela presença da impureza, e.g., $\Delta U, \lambda_d$. Discutiremos o efeito do parâmetro de correlação Coulombiana, para as três séries de transição, utilizando os valores de λ_c , associados à polarização CEP, discutidos no Capítulo 2.

i - Impurezas 5d em Gd

Conforme mencionamos na Seção 3.2, no caso particular de se ter impurezas 5d em matriz de Gd, podemos representar numa primeira aproximação o efeito do tratamento Hartree-Fock autoconsistente do parâmetro de correlação Coulombiana, ΔU , por uma contribuição constante ao longo da série. A determinação do momento magnético d no sítio de impureza se faz via o fator de deslocamento local, $\tilde{\epsilon}_{0d}$, obtido a partir da escolha do parâmetro $\tilde{\lambda}_d$, neste caso $\tilde{\lambda}_d > 1$.

Na Fig. 3.6 apresentamos os resultados numéricos autoconsistentes dos H_{hf} , obtidos nesta aproximação, para alguns valores de $\tilde{\lambda}_d$. Na contribuição da polarização dos elétrons de condução, os valores de H_{hf}^{cep} são obtidos autoconsistentemente via eq. (3.2.31). Adotamos ao longo da série uma diferença de carga constante, $\Delta Z_c =$

= $2-Z_c$, e um valor $\lambda_c = 0.10$, melhor adaptado para a descrição da magnetização s-s local, levando em conta a contribuição RKKY, de impurezas com elétrons 6s-p⁽⁶¹⁾. Os valores da constante hiperfina de contato $A(z)$ foram estimados por Campbell, via a fórmula de Fermi-Segré⁽²⁹⁾.

Observa-se na Figura 3.6 que as curvas teóricas para H_{hf}^{CP} em especial para o valor $\lambda_d = 1.1$, descrevem qualitativamente a sistemática dos dados experimentais.

Espera-se entretanto, que a introdução nos cálculos do tratamento Hartree-Fock da correlação Coulombiana no potencial de espalhamento $V_{d\sigma}$, eq.

(3.2.14) expresse de forma mais satisfatória, qualitativa e quantitativamente, os resultados da sistemática de H_{hf} de impurezas 5d em Gd.

Na Figura 3.7 ilustramos a variação da magnitude da contribuição H_{hf}^{CP} , devido à variação em ΔU . Adotamos nos cálculos de H_{hf}^{CP} o valor $\lambda_d = 1.0$ (ver Seção 3.2) e $A_{cp} = -1200 \text{ kG}/\mu_B$, constante para toda a série 5d, de acordo com os cálculos Hartree-Fock realizados por Freeman-Watson⁽⁸¹⁾.

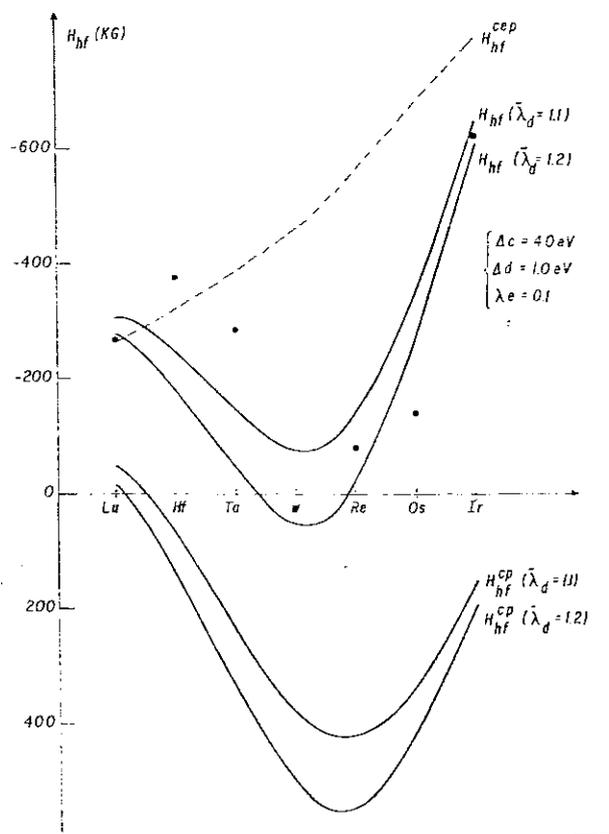
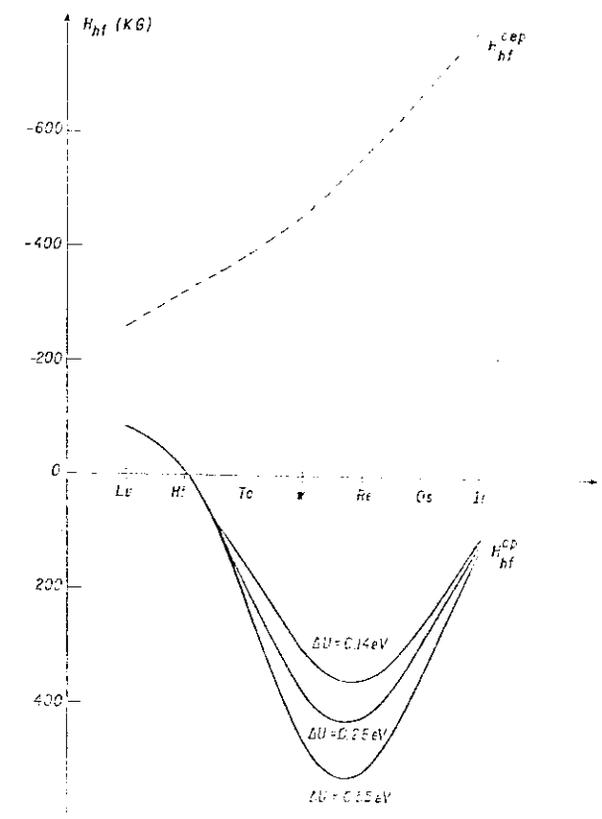


FIGURA 3.6 - Resultados numéricos autoconsistentes das contribuições H_{hf}^{cep} e H_{hf}^{cp} de impurezas 5d-6s em Gd para alguns valores de λ_d . Adota-se o valor $\lambda_c = 0.10$ ⁽⁶¹⁾. Os pontos representam os dados experimentais de H_{hf} ,⁽⁶⁶⁾.

FIGURA 3.7 - Resultados numéricos da contribuição H_{hf}^{cp} para vários valores de ΔU . Adotamos $\lambda_c = 0.1$, $\lambda_d = 1.0$ e $A_{cp} = -1200 \text{ kG}/\mu_B$. A curva pontilhada representa a contribuição H_{hf}^{cep} .

Verificamos na Figura 3.7 uma tendência crescente do valor da contribuição d para o campo hiperfino à medida que se aumenta o valor da correlação ΔU . Como característica do modelo, indiferentemente do valor de ΔU , espera-se grandes valores dos momentos magnéticos d nos síti



os de impurezas na região entre $Z_{imp}^d = 4$ e $Z_{imp}^d = 5$. Doravante acreditamos que todos os momentos de impurezas sejam antiparalelos em relação à magnetização d da matriz, a menos provavelmente do Lu (70).

Finalmente, na Fig. 3.8 apresentamos os resultados numéricos das contribuições H_{hf}^{cep} e H_{hf}^{cp} para o conjunto de parâmetros que melhor descreve a sistemática experimental.

Observa-se na Fig. 3.8, que a curva teórica dos H_{hf} (Gd: 5d) obtida autoconsistentemente em termos das contribuições H_{hf}^{cep} e H_{hf}^{cp} , sob o referencial de uma interação RKKY, descrevem quantitativamente a tendência geral da curva dos resultados de H_{hf} experimentais.

Em especial, o modelo atribui aos campos hiperfinos de impurezas no fim da série 5d, e.g., Os e Ir, grandes contribuições devido à polarização dos elétrons de condução, H_{hf}^{cep} , em acordo com a ref. (79). Além disso, os resultados obtidos em nosso modelo

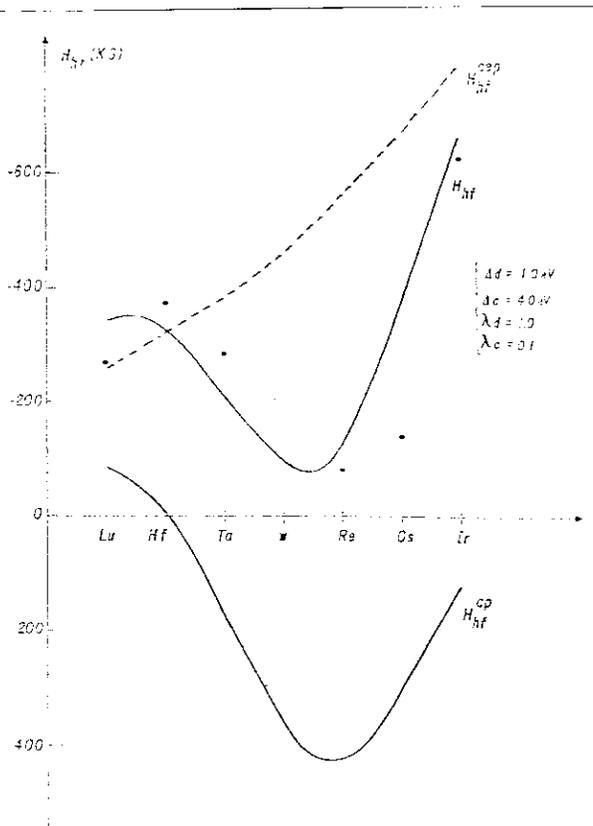


FIGURA 3.8 - Resultados numéricos autoconsistentes das contribuições CEP e CP para o campo hiperfino de impurezas 5d em Gd. A linha cheia representa o campo hiperfino total, H_{hf} . Adotamos os seguintes parâmetros: $\lambda_c = 0.10$, $\lambda_d = 1.0$, $U^{5d} = 0.28 \text{ eV}$ e $A_{cp} = -1200 \text{ kG}/\mu_B$. Os pontos representam os dados experimentais (66).

mostraram-se em satisfatória concordância com os resultados experimentais mais recentes (78,80).

A discrepância observada em nosso modelo para o sistema Gd:Os é atribuída ao fato do Os ter um pequeno raio atômico e conseqüentemente a impureza pode vir a ocupar uma posição intersticial na rede ao invés de um sítio substitucional. Sob este aspecto, uma possível conexão do tratamento teórico com o resultado experimental deixa de ser válida, uma vez que o modelo não se aplica a esse caso.

Ratificamos a suposição acima, ressaltando o trabalho de Miedema et al. (82), no qual é sugerida a existência de um nú-

mero de sistemas de metais de transição que formam ligas intersticiais. Praticamente em todos os casos onde há uma grande contribuição eletrônica do Gradiente de Campo Elétrico (EFG), Miedema et al. predizem posições intersticiais para as impurezas. Impurezas em sítios intersticiais, ou seja, a menores distâncias de seus primeiros vizinhos, apresentam um valor de EFG muito maior do que o esperado para sítios substitucionais, como por exemplo, o sistema Gd:Os (79).

Problema análogo ao do Os em Gd é esperado também para algumas impurezas 4d e 3d, como veremos em seguida.

ii - Impurezas 4d

Uma vez estudado o efeito de correlação ΔU , Fig. 3.7, para a contribuição H_{hf}^{CP} , apresentaremos direto os resultados numéricos autoconsistentes das contribuições s-p e d ao campo hiperfino total de impurezas 4d diluídas em matrizes de gadolínio, ver Fig. 3.9. Ressaltamos apenas o fato de que sendo os orbitais 5d mais estendidos do que os associados aos elementos 3d e 4d, assumimos o valor da correlação ΔU^{4d} bem maior que o utilizado nos cálculos para a série 5d. Acreditamos com isso que o efeito de ΔU se faça cada vez mais pertinente à medida em que tratarmos com as séries 4d e 3d.

Adotamos, novamente, como ingrediente básico para o cálculo da magnetização CEP, uma diferença de carga constante ao longo de toda a série, $Z_{imp}^C = 2$, e utilizamos o valor $\lambda_C = 0.20$ ⁽⁶²⁾, para elementos de estrutura eletrônica do tipo 5s-p, por exemplo, Y, Zr, etc. Nos cálculos para a contribuição H_{hf} adotamos o valor $\lambda_d = 1.0$ ⁽⁸³⁾ e $A_{cp} = -400 \text{ kG} / \mu_B$ ⁽²⁹⁾.

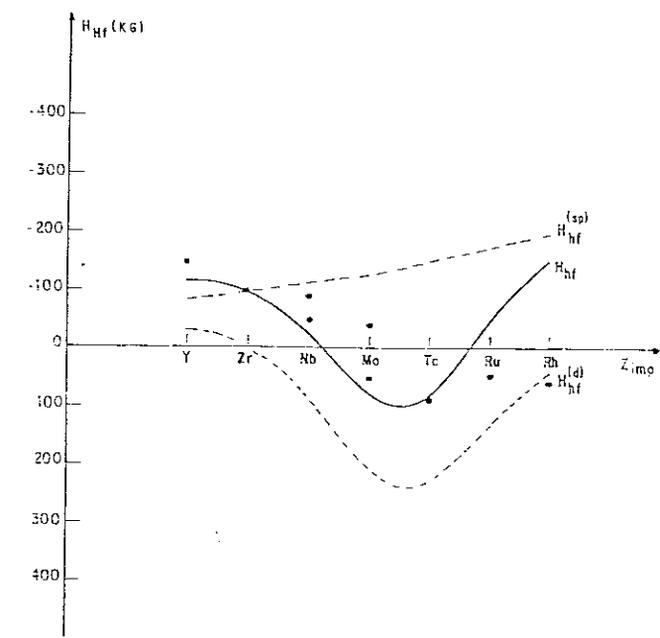


FIGURA 3.9 - Resultados numéricos para as contribuições H_{hf}^{cep} e H_{hf}^{CP} (linha pontilhada) e H_{hf} (linha cheia) de impurezas 4d em matriz de Gd. Adotamos $\lambda_C = 0.10$, $\lambda_d = 1.0$, $\Delta U^{4d} = 0.55 \text{ eV}$ e $A_{cp} = -400 \text{ kG} / \mu_B$ ⁽⁸³⁾. Os pontos representam os dados experimentais de H_{hf} , de acordo com as refs. (66), (68), (75) e (84).

A Fig. 3.9 mostra o comportamento geral dos campos s e d em função do preenchimento da banda d. A contribuição s apresen-

ta uma ligeira variação quanto à magnitude do início ao fim da série. Quanto à contribuição do campo, verificamos novamente, uma troca de sinal logo no início da série, valores máximos de H_{hf}^{cp} no meio, decrescendo em direção ao fim da série. O mesmo tipo de comportamento se verifica caso se varie o parâmetro de correlação ΔU , alterando apenas as magnitudes e deslocando o local da eventual troca de sinal do H_{hf} .

Observa-se na Fig. 3.9 que o comportamento dos H_{hf} (Gd : 4d) obtido com bases nos resultados numéricos autoconsistentes para H_{hf}^{cep} e H_{hf}^{cp} , descreve qualitativamente a tendência geral da sistemática dos resultados experimentais.

Verifica-se para determinadas impurezas uma certa ambiguidade quanto aos valores experimentais a serem adotados: H_{hf} (Gd:Nb), refs. (68) e (83), e H_{hf} (Gd:Mo), ref. (68), contudo, de uma forma geral, a adoção de um ou outro valor não afeta de maneira drástica a descrição teórica do modelo para campos hiperfinos de impurezas de transição 4d em Gd.

Anomalias em campos hiperfinos para Gd:Ru e talvez Gd:Rh, são atribuídas, de forma similar ao Gd:Os, a possíveis ocupações intersticiais por parte dessas impurezas, devido ao pequeno valor do raio atômico de cada uma delas. Miedema et al.⁽⁸²⁾, sugeriram recentemente que em matrizes de terra-rara essas impurezas, assim como Fe, Cu, Ag, Au, ocupariam posições intersticiais. Espera-se que a determinação da localização da impureza por "channeling experiments" e medidas de H_{hf} de impurezas com camadas eletrônicas fechadas Cu, Ag, Au em Gd, possam ajudar em muito, a decidir se existe realmente alguma relação entre o sítio da impureza e as anomalias em H_{hf} .

iii - Impurezas 3d

Conforme mencionamos anteriormente, os orbitais 3d, por serem bastante delocalizados, apresentam valores de correlação Coulombiana ΔU , maiores que das outras séries estudadas.

Na Fig. 3.10, apresentamos os resultados numéricos das contribuições H_{hf}^{cep} e H_{hf}^{cp} ao campo hiperfino local. Adotamos para os cálculos numéricos, os seguintes valores para os parâmetros do modelo: $\lambda_c = 0.40$, ref. (61); $\lambda_d = 1.0$, ref. (83); $\Delta U^{3d} = 0.97$ eV e $A_{cp} = -125$ kG/ μ_β , ref. (85). Supomos uma blindagem da diferença de carga s-p constante ao longo de toda a série. Adotamos para a carga, Z_{imp}^c , da impureza, o caráter iônico dos elétrons 4s da série 3d, isto é, $Z_{imp}^c = 2$.

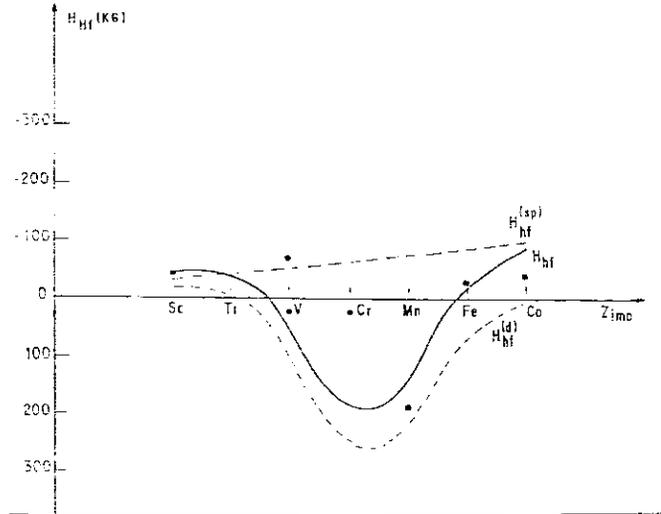


FIGURA 3.10 - Contribuições H_{hf}^{cp} e H_{hf}^{cep} (linha pontilhada) para o campo hiperfino total H_{hf} (linha cheia) de impurezas 3d diluídas em matriz de Gd. Adotamos: $\lambda_c = 0.40$; $\lambda_d = 1.0$; $\Delta U^{3d} = 0.97$ eV e $A_{cp} = -125$ kG/ μ_β . Os pontos representam os dados experimentais, ver refs. (18), (68), (71) e (72).

A Fig. 3.10 exibe o comportamento das contribuições s-p e d através da série 3d da seguinte maneira: a contribuição H_{hf}^{cep} permanece praticamente inalterada ao longo da série. A comparação com a contribuição H_{hf}^{cp} mostra-nos a H_{hf}^{cep} sendo dominante apenas nos extremos da série, no mais, a contribuição da polarização do caroço dita fortemente a tendência geral dos H_{hf} , sem entretanto, apresentar nenhuma modificação essencial em relação aos resultados obtidos anteriormente no decorrer desta subseção, salvo,obvia

mente, quanto às magnitudes dos H_{hf} .

Observa-se na Fig. 3.10 que nossos cálculos autoconsistentes para os H_{hf} de impurezas 3d exibem a mesma tendência da sistemática observada experimentalmente, porém, com uma séria discrepância no sistema Gd:Cr, onde o campo hiperfino total calculado exibe um grande valor positivo, além de um valor suficientemente grande para o momento magnético da impureza.

Mediante o fato de existir uma certa ambiguidade quanto ao sinal do H_{hf} no sistema Gd:V e de ter sido adotado o dado experimental cujo sinal melhor se adequava à sistemática prevista no modelo Campbell, preferimos exibir entretanto os dois resultados experimentais existentes na literatura (68).

Até aqui, desenvolvemos nossos resultados adotando para o potencial de carga um valor autoconsistente com a diferença de carga, constante ao longo da série, refletindo o caráter s-p iônico das impurezas d, isto é, $\Delta Z_c = 2 - Z_c$. Verificamos, entretanto, para a série 3d que uma possível variação em Z_{imp}^C pode afetar consideravelmente os cálculos autoconsistentes para as contribuições H_{hf}^{cep} e H_{hf}^{cp} .

Na Fig. 3.11 ilustramos esse efeito, em particular, aumentando o valor da carga Z_{imp}^C da impureza para toda a série. esperamos obter um aumento na magnitude da polarização dos elétrons

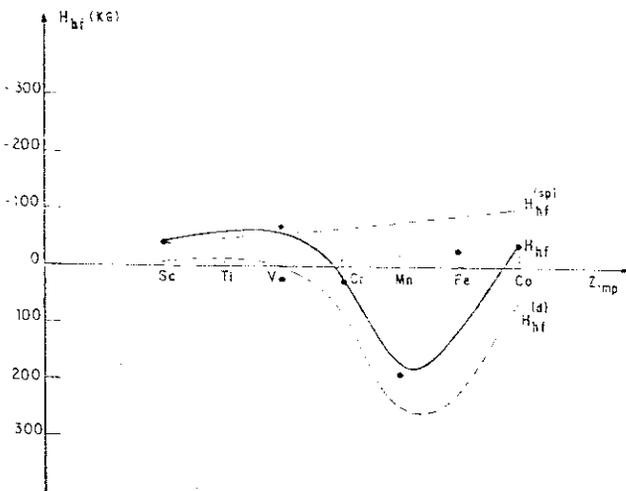


FIGURA 3.11 - Resultados numéricos para as contribuições H_{hf}^{cep} e H_{hf}^{cp} (linha pontilhada) e campo hiperfino total (linha cheia) de impurezas 3d em Gd. Adotamos: $\lambda_c = 0.40$, $\lambda_d = 1.0$, $\Delta U^{3d} = 0.89$ eV, $A_{cp} = -125$ kG/μ_β e $\Delta Z_c = 3 - Z_c$, dados experimentais obtidos das Refs. (18), (68), (71) e (72).

de condução e um possível deslocamento do valor máximo da contribuição H_{hf}^{CP} em função do novo preenchimento da banda d.

Observamos que os resultados numéricos com $Z_{imp}^C = 3$, apresenta um deslocamento no valor máximo dos H_{hf}^{CP} para o fim da série. Isto permite-nos entretanto descrever qualitativamente a sistemática dos dados experimentais, inclusive para alguns casos problemáticos, ver Fig. 3.10, como o Gd:Cr.

Contudo, a ambiguidade dos valores de alguns H_{hf} de impurezas 3d em Gd não nos permite avaliar até que ponto o fato de afastarmos-nos do valor iônico da carga das impurezas retrata de forma mais coerente a natureza física do comportamento dos campos hiperfinos de impurezas 3d em matrizes de Gd.

3.4.3 - CONSEQUÊNCIAS DOS RESULTADOS NUMÉRICOS

Os valores numéricos adotados nas seções precedentes para a matriz e as impurezas, forneceram-nos um pequeno conjunto de parâmetros, responsáveis pela caracterização do modelo. Descrevemos, nesta subseção, algumas consequências desse conjunto de parâmetros para o cálculo do campo hiperfino total.

Em nosso modelo, o comportamento das sistemáticas dos H_{hf} autoconsistentemente calculados nos sítios de impurezas 3d, 4d, 5d, podem ser descritos da seguinte maneira: valores negativos no início da série, um aumento na direção dos campos positivos no meio e um decréscimo no sentido dos valores negativos no fim da série, em uma forte concordância com os dados experimentais existentes na literatura ⁽⁵⁷⁾.

Como o problema foi tratado num modelo a duas bandas in dependentes s-p e d, analisaremos separadamente as contribuições H_{hf}^{cep} (s-p) e H_{hf}^{cp} (d) ao campo hiperfino total.

3.4.3.1 - A CONTRIBUIÇÃO H_{hf}^{cep}

A suposição de se ter uma diferença de carga, ΔZ_c , constante ao longo de uma série deu origem a uma magnetização local CEP constante e igual para todas as impurezas. Consequentemente, os resultados numéricos obtidos exibiram para a contribuição H_{hf}^{cep} , função do número atômico da impureza, um comportamento crescente, em módulo, em direção ao fim da série.

Os diferentes valores adotados para a separação local no sítio de impureza, ϵ_{0c} , das séries n-d refletem o valor da interação RKKY no sítio de impureza associado a possíveis efeitos de tamanho da impureza, ver sub-seção 2.4.5.

Em nossos cálculos para a magnetização CEP, os potenciais de blindagem atrativos, $V_{c\sigma}$, foram tais que $|V_{c\sigma}| < |V_c^{crit}|$, onde V_c^{crit} , eq. (3.3.2.7), é exatamente o potencial necessário a fim de se extrair da banda um estado ligado. Para a estrutura de banda adotada, eq. (3.4.1), tem-se $|V_c^{crit}| = 0.667$ eV.

Verificamos no comportamento do potencial $V_{c\sigma}$ para as sub-bandas s-p uma forte tendência de empilhamento de estados para as regiões de energia perto do baixo da banda, sem entretanto haver a formação de nenhum estado ligado.

3.4.3.2 - A CONTRIBUIÇÃO H_{hf}^{cp}

Os resultados numéricos obtidos para H_{hf}^{cp} mostraram, ao

contrário da contribuição s-p, que a parte d do campo hiperfino exibe uma troca de sinal em função do preenchimento da banda, isto se deve, principalmente, à adoção de um valor $\epsilon_{0d} \cong \epsilon_d$, isto é, $\lambda_d = 1$, característico de bandas fortemente magnéticas, onde o efeito da interação RKKY é pequeno.

Os cálculos numéricos efetuados, apresentaram a seguinte sistemática para H_{hf}^{CP} : pequenos valores negativos para impurezas no início das séries, uma troca de sinal ocorrendo próxima dos elementos com o mesmo número de elétrons d que a matriz, grandes valores positivos no meio das séries e para o fim das séries onde o potencial $V_{0d} (\Delta Z_d)$ é dominante e praticamente se tem $V_{d\sigma} \cong V_{0d}$ para as duas sub-bandas, obtemos valores pequenos, porém, positivos.

Uma análise nos resultados numéricos permite-nos distinguir claramente dois regimes para os potenciais de espalhamento. Quando os potenciais atrativos $V_{d\sigma}$ são tais que $|V_{d\sigma}| < |V_d^{crit}|$, onde V_d^{crit} é o potencial necessário a fim de extrair dos estados estendidos da banda d um estado ligado, verifica-se uma tendência de empilhar estados nas regiões de energia w perto do baixo da banda d. O valor crítico do potencial V_d^{crit} que determina a existência de estados ligados, depende da escolha da forma da estrutura de banda adotada. Em particular, no nosso caso onde adotamos uma banda d parabólica definida pela eq. (3.4.1) temos $|V_d^{crit}| = 0.667$ eV. Convém ressaltarmos o fato de se ter uma mudança de sinal de H_{hf}^{CP} em $Z_{imp} \cong 2$, não implica necessariamente que se tenha para essas regiões, potenciais de espalhamento, $V_{d\sigma}$, grande o suficiente a ponto de extrair um estado ligado da banda d.

Verificamos pelos resultados numéricos que a formação de um estado ligado no baixo da banda ocorre para potenciais $V_{d\sigma}$

correspondendo a regiões de $Z_{\text{imp}} > 5$, tal que $|V_d| > |V_d^{\text{crit}}|$. Observa-se, após a extração de um estado ligado, que o número de estados estendidos diminui à medida que $V_{d\sigma}$ cresce, deixando a banda d perturbada cada vez mais achatada, esperando-se, evidentemente, que à medida que se esvazia os estados da banda, a amplitude do estado ligado no polo, definido pela eq. (3.3.2.6), tenda para 1.

Finalmente, verificamos a partir dos cálculos autoconsistentes como o efeito associado à correlação Coulombiana ΔU , descreve um papel importante na contribuição $H_{\text{hf}}^{\text{cp}}$. Em particular, para as séries onde a contribuição s-p são dominantes apenas nos extremos da série, os efeitos associados ao tratamento Hartree-Fock para ΔU atuam de forma dominante no comportamento do campo hiperfino total H_{hf} .

3.5 - COMENTÁRIOS FINAIS E CONCLUSÕES

Desenvolvemos neste capítulo um estudo teórico para descrever as sistemáticas de campos hiperfinos de impurezas de transição diluídas em matrizes de Gd.

Em linhas gerais, o comportamento adotado neste capítulo pode ser descrito da seguinte maneira: partimos de um modelo bem simples a duas bandas s e d independentes, contendo um pequeno número de parâmetros, capazes de descrever apropriadamente os principais aspectos físicos do problema e investigamos a influência de cada parâmetro no comportamento dos campos hiperfinos das impurezas n-d.

Descreveremos separadamente, em relação às bandas s-p e

d os efeitos introduzidos pela impureza de transição, Seção 3.2.2.

- i - O efeito do potencial de espalhamento $V_{c\sigma}$, é descrito por um potencial à la Friedel, composto de um potencial eletrostático devido à diferença de carga, (ΔZ_c) , entre os elétrons s da impureza e os elétrons de condução s - p da matriz e um potencial dependente de spin, associado à existência de uma magnetização transferida do tipo RKKY no sítio de impureza. Devido à suposição inicial de se ter uma diferença de carga constante para todas as impurezas ao longo de uma mesma série, obtemos um valor constante para a magnetização CEP para todas as impurezas de cada série n - d .
- ii - O efeito do potencial de espalhamento $V_{d\sigma}$, poderia ser descrito a princípio, de maneira semelhante a $V_{c\sigma}$ na forma clássica do modelo D-F, porém, o efeito associado à correlação Coulombiana ΔU , incluindo termos a dois corpos, implica na necessidade de se fazer um tratamento Hartree-Fock autoconsistente no potencial $V_{d\sigma}$ para a determinação da magnetização d no sítio de impureza.

Descrevemos essa combinação de potenciais independentes no sítio de impureza através das equações de movimento das funções Green. Efetuamos um cálculo Hartree-Fock para as magnetizações s - p e d e obtemos o valor do campo hiperfino em termos das contribuições H_{hf}^{cep} (s - p) e H_{hf}^{cp} (d), Seção 3.3.

Os resultados numéricos das magnetizações de campos hiperfinos das impurezas n - d em Gd, Seção 3.4, podem ser assim resumidos: os resultados da contribuição H_{hf}^{cep} exibiram um comportamento crescente, em módulo, ao longo das séries n - d , sem que nenhuma mudança de sinal ocorra. Enquanto que no caso dos $5d$, o comporta-

mento de H_{hf}^{cep} se mostrou dominante ao longo de toda a série com grandes valores negativos, para a série 3d o comportamento da contribuição s-p variou muito lentamente, dando condições a que os efeitos da correlação ΔU assumissem um papel fundamental quanto ao sinal e à magnitude dos campos hiperfinos, H_{hf} .

Por outro lado, o comportamento geral da contribuição d ao campo, em função do preenchimento da banda d, está bem caracterizado para as três séries: grandes valores positivos no meio da série, havendo uma troca de sinal na região $Z_{imp}^d \cong 2$ e pequenos valores positivos no final das séries.

Esta análise realizada para as principais contribuições ao campo hiperfino total, definidas no contexto do modelo, permitiu-nos obter, sob o referencial de uma interação RKKY e sem evocar uma interação direta d-d entre os íons do Gd, as curvas teóricas dos H_{hf} (Gd:n-d), Figs. 3.8, 3.9 e 3.10, em termos das contribuições H_{hf}^{cep} e H_{hf}^{cp} . Verificamos que os resultados teóricos descrevem satisfatoriamente a tendência geral dos H_{hf} de impurezas das séries 5d, 4d, 3d, diluídas em matriz de Gd.

As discrepâncias observadas nos sistemas Gd:Os, Gd:Ru, Gd:Rh, são atribuídas ao fato de que o pequeno valor do raio atômico dessas impurezas em relação ao raio metálico do Gd, pode levar a um problema de ocupação intersticial por parte da impureza, situação esta, na qual o modelo proposto não se aplica.

Uma extensão natural, que julgamos ser de interesse para o estudo das interações hiperfinas, seria a de se obter um número maior de dados experimentais de campos hiperfinos de impurezas d e s-p em outras matrizes de terra rara como o Er, Dy de modo a podermos analisar a suposição da magnetização transferida s-p,

antiparalela, na matriz e o papel do parâmetro λ_c na descrição da magnetização local de impureza nesses sistemas.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - B.N. Samoilov, V.V. Sklyarevskii and E.P. Stepanov, Polarization of Au¹⁹⁸ nuclei in a solution of gold in iron, Soviet Phys., J. Exper. Theor. Phys. 36 (1959) 448.
- 2 - A.J. Heeger, Magnetic impurity problem in magnetism (selected topics) Ed. Simon Foner, Gordon and Breach Science Publishers (1976) p. 345.
- 3 - K.H.J. Buschow, Intermetallics between rare-earth and 3d elements, Rep. Prog. Phys. 40 (1977) 1179.
- 4 - R. Orbach, M. Peter and D. Shaltiel, The magnetic resonance of dilute magnetic alloys, Archives des Sciences 27 (1974) , (Proc. of the Conf. of Haute.Mendaz on EPR of Magnetic Ions in Metals, Edited by G. Cohen and B. Giovannini) 141.
- 5 - R.H. Taylor, Electron spin resonance of magnetic ions in metals, an experimental review, Adv. Phys. 24(1975)681.
- 6 - B.W. Dale, Mössbauer spectroscopy, Contemp. Phys. 16(1975)127.
- 7 - G.K. Shenoy and F.E. Wagner (Editors), Mössbauer isomer shifts, North-Holland Pu. Co. (1977).
- 8 - B.I. Deutch, PAC Applied to some solid state problems, Institute of Physics, University of Aarhus, Denmark.
- 9 - J. Flouquet and W.D. Brewer, Hyperfine interaction studies of local moments in metals, Phys. Scripta 11(1975)199.
- 10 - G.G. Low, Application of neutron scattering to magnetism in magnetism (selected topics). Ed. Simon Foner, Gordon and Breach Science Publishers (1976) p. 475.
- 11 - I.A. Campbell, Alloys and hyperfine fields, Winter School on Nuclear Physics and Hyperfine Interactions, Zakopane (1973).

- 12 - E. Daniel and J. Friedel, Sur la polarisation de spin des electrons de conductibilité dans les metaux ferromagnetiques, J. Phys. Chem. Solids 24 (1963)1601.
- 13 - E. Daniel, Electronic structure and hyperfine fields in metallic alloys in hyperfine interactions, Ed. by A.J.Freeman and R.B. Frankel, N. York, Academic Press, (1967) p. 712.
- 14 - M. Ruderman, C. Kittel, Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons, Phys. Rev. 96(1954) 99.
- 15 - T. Kasuya, Electrical resistance of ferromagnetic metals, Prog. Theor. Phys. 16(1956)58.
- 16 - K. Yosida, Magnetic properties of Cu-Mn alloys, Phys. Rev. 106(1957)893.
- 17 - T. Moriya, Localized magnetic moments in transition metals and alloys in theory of magnetism in transition metals. Rendiconti della Scuola Internazionale de Fisica "Enrico Fermi", Corso XXXVII, Edited by W. Marshall, Academic Press (1967), p. 206.
- 18 - I.A. Campbell, Indirect exchange for rare-earths in metals, J. Phys. F 2(1972)L47.
I.A. Campbell, W.D. Brewer, J. Flouquet, A. Benoit, B.W.Marsden and N.J. Stone, Hyperfine fields and magnetic coupling in Gd metal, Solid St. Commun. 15(1974)711.
- 19 - P.S. Allen, Internal hyperfine fields in magnetic solids, Contemp. Phys. 17(1976)387.
- 20 - D.A. Shirley, S.S. Roseblum and E. Matthias, Hyperfine fields at solutes, Phys. Rev. 170(1968)363.
- 21 - H.B.G. Casimir, The early history of hyperfine structure, Hyp. Int. 15-16(1983)1.
- 22 - G.N. Rao, Table of hyperfine fields for impurities in Fe, Co, Ni and Gd, Hyp. Int. 7(1979)141.

- 23 - V.S. Shpinel, Exchange interaction and hyperfine fields at nonmagnetic impurities in rare-earth metals, Phys. Stat.Sol. (B)118(1983)11.
- 24 - A. Kumar, N. Aggarwal, S.C. Bedi and H.S. Hans, The hyperfine interaction of As in Gd metal, Hyp. Int. 12(1982)39.
- 25 - M. Manninen and R.M. Nieminen, Hyperfine field at an impurity in a ferromagnetic host, J. Phys. F11(1981)1213.
- 26 - A. Troper, O.L.T. de Menezes, E.O. Fantine, D. Guenzburguer and A.A. Gomes, Isomer shifts at rare-earth impurities, J. Low Temp. Phys. 37(1979)241.
- 27 - A. Troper, X.A. da Silva, A.P. Guimarães and A.A. Gomes, Magnetic response of S-D hybridized systems: microscopic and phenomenological approaches, J. Phys. F5(1975)160.
- 28 - I.A. Campbell and A.A. Gomes, Magnetic moments of impurities in ferromagnetic transitional alloys, Proc. Phys. Soc. 91(1967)319.
- 29 - I.A. Campbell, Hyperfine fields on impurities in ferromagnetic metals, J. Phys. C2(1969)1338.
- 30 - I.A. Campbell, The hyperfine field on impurities in Gd, Phys. Lett. 30A(1969)517.
- 31 - J. Friedel, Electronic structure of primary solid solution in metals, Adv. in Physics 3(1954)446.
- 32 - J. Friedel, Metallic alloys, Nuovo Cimento (Suppl.)7(1958)287.
- 33 - B. Lindgren and A. Rosén, Electronic structure of 5s-p impurities in Fe in the molecular cluster approximation, Hyp. Int. 9(1981)431.
- 34 - B. Caroli and A. Blandin, Champs hyperfins dans les alliages d'Heusler, J. Phys. Chem. Solids 27(1966)503.
B. Caroli, Interactions entre moments magnétiques localisés, J. Phys. Chem. Solids 28(1967)1427.

- 35 - D.A. Shirley, On transferred hyperfine structure in ferromagnets, Phys. Lett. A25(1967)129.
- 36 - M.B. Stearns, On the origin of ferromagnetism and the HHF in Fe, Co and Ni, Phys. Lett. A34(1971)146; Phys. Rev. B8(1973)4383; 13(1976)4180.
- 37 - A. Blandin and I.A. Campbell, Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida, strongly perturbed medium and applications to hyperfine fields, Phys. Rev. Lett. 31(1973)51; J. Magnetism Magnetic Mater. 1(1975)1.
- 38 - P. Jena and D.J.W. Geldart, Interpretation of hyperfine fields in concentrated ferromagnetic alloys, Solid St. Commun. 15(1974)139.
- 39 - P. Jena and M. Manninen, Theory of impurity hyperfine field systematics in ferromagnetic host, Hyp. Int. 9(1981)405.
- 40 - J. Kanamori, H.K. Yoshida and K. Terakura, Hyperfine fields and spin lattice relaxation of impurity nuclei in ferromagnetic transition metals, Hyp. Int. 9(1981)363.
- 41 - J. Kanamori, H. Akai and M. Akai, Self-consistent calculation of hyperfine fields and adiabatic potential of impurities in iron, Proc. of the Yamada Conf. VII, Muon Spin Rotation, Shimoda (1983); Hyp. Int. 17-19 (1984)287.
- 42 - H. Akai, M. Akai, S. Blugel, R. Zeller and P.H. Dederichs, Hyperfine fields of impurities in ferromagnets, J. Mag. Mag. Mat. 45(1984)291.
- 43 - D.A. Shirley, Hyperfine structure and nuclear radiations, Eds. E. Matthias and D.A. Shirley, Amsterdam: North-Holland.
- 44 - A.A. Gomes, Notas de Aula, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro (1982).
- 45 - G.F. Koster and J.C. Slater, Wave functions for impurity levels, Phys. Rev. 95(1954)1167;
G.F. Koster and J.C. Slater, Simplified impurity calculation, Phys. Rev. 96(1954)1208.

- 46 - J.O. Dimmock and A.J. Freeman, Band structure and magnetism of gadolinium metal, Phys. Rev. Lett. 13(1964)750.
- 47 - C.M. Sayers, Screening of non-transition element impurities in iron, J. Phys. F6(1976)1939.
- 48 - B.W. Marsden and N.J. Stone, Effective fields at 5s-5p impurities in gadolinium metal, Phys. Lett. A35(1971)35.
- 49 - M. Pasternak, Hyperfine interaction on 5s-p solutes in ferromagnetic gadolinium, Phys. Lett. A32(1970)449.
- 50 - M. Forker and A. Hammefahr, The magnetic hyperfine field at Cd nuclei in the rare earth ferromagnets Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm, Z. Phys. 263(1973)33.
- 51 - V. Gotthardt, H.S. Moller and R.L. Müssbauer, Magnetic field at ^{119}Sn in gadolinium, Phys. Lett. A28(1968)480.
- 52 - C. Demangeat et F. Gautier, Structure électroniques des alliages a base de nickel - Effect de periode, J. Phys. C3(Suppl.) (1970)291.
- 53 - A. Troper, P. Lederer, A.A. Gomes and P.M. Bisch, A theoretical study of hyperfine fields of rare-earth impurities in transition host, Phys. Rev. B17(1978)3501.
- 54 - B.R. Coles, D. Griffiths, R.J. Lowin and R.H. Taylor, G shift of Gd dilute alloys, J. Phys. C3(1970)1121-2.
- 55 - B. Kolk, Conduction-electron polarization and magnetic hyperfine fields at nonmagnetic impurities in magnetic materials, Physica B 86-88(1977)446.
- 56 - P. Raghavan, R.S. Raghavan and M. Senba, In-beam measurement of the hyperfine field at Cu, Ga, Ge, As, and Mo impurities in gadolinium, Abstracts V Int. Conf. on Hyperfine Interactions, Berlin, 1980, Ed. G. Kaindl and H. Haas, C-49-I.
- 57 - M. Forker, Rare-earth hyperfine interactions studied by perturbed angular correlations, Hyp. Int. (a ser publicado).

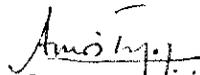
- 58 - B. Kolk, Size effects on the magnetic hyperfine fields at non-magnetic impurities in iron, *Hyp. Int.* 4(1977)313, *Proceedings of the Fourth International Conference on Hyperfine Interactions* (1977).
- 59 - B. Perscheid, H. Buchsler and M. Forker, Mössbauer study of the hyperfine field at ^{197}Au impurities in the heavy rare-earth metals, *Z. Phys.* B31(1978)49.
- 60 - M. Forker, J.C. Soares, K. Krien, F. Reuschenbach and K. Freitag, The magnetic hyperfine field at Hg impurities in ferromagnetic Gd, *Z. Phys.* B29(1978)313.
- 61 - C.E. Leal, O.L.T. de Menezes and A. Troper, Theoretical study of H_{hf} at impurities 4s-p series in Gd Host - Period effect, (em andamento).
- 62 - C.E. Leal, O.L.T. de Menezes and A. Troper, Hyperfine field systematics of s-p impurities in Gd, *Solid St. Commun.* 50 (1984)619.
- 63 - I.A. Campbell, Magnetic moments in dilute transition metal alloys, *Proc. Phys. Soc.* 1(1968)687.
- 64 - P. Soven, Approximate calculation of electronic structure of disordered alloys - Application to alpha brass, *Phys. Rev.* 151(1966)539.
- 65 - U. von Barth and L. Hedin, A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I, *J. Phys.* C5(1972) 1629.
- 66 - K.S. Krane, Dilute impurity hyperfine fields in Fe, Co, Ni, Gd, *Hyp. Int.* 15/16(1983)1069.
- 67 - T. Moriya, Spin polarization in dilute magnetic alloys - with particular reference to palladium alloys, *Prog. Theor. Phys.* 34(1965)329.
- 68 - W.D. Brewer and E. Wehmeier, Hyperfine fields at transition-element impurities in Gd, *Phys. Rev.* B12(1975)4608.

- 69 - P.A. Wolff, Localized moments in metals, Phys. Rev. 124(1961) 1030.
A.M. Clogston, Impurity states in metals, Phys. Rev. 125(1962) 439.
- 70 - C.E. Leal, O.L.T. de Menezes and A. Troper, Hyperfine field systematics of 5d-impurities in Gd, Solid St. Commun. 53(1985) 35.
- 71 - W.D. Brewer, The hyperfine field of dilute scandium in ferro magnetic gadolinium, J. Phys. F7(1977)693.
- 72 - M. Forker, R. Trzcinski and T. Merzhauser, Mössbauer study of the magnetic and electric hyperfine interaction of dilute ^{57}Fe impurities in rare earth metal host, Hyp. Int. 15/16 (1983)273.
- 73 - E. Karlsson, in Proceedings of the Winter School on Nuclear Interaction with Extranuclear Fields, Zakopane, 1973 (Polish Scientific Publishers, Warsaw, 1974) Chap. 8.
- 74 - G.M. Heestand, P. Hvelplund, B. Skaali and B. Herskind, Transient fields in ferromagnetic iron and gadolinium, Phys. Rev. B2(1970)3698.
- 75 - M. Forker, S. Scholz and L. Freise, Anomalous temperature dependence of the magnetic hyperfine field of ^{99}Ru in gadolinium, Hyp. Int. 15/16(1983)279.
- 76 - H. Zmora, M. Blau and S. Ofer, The magnetic hyperfine field in gadolinium metal, Phys. Lett. A28(1969)668.
- 77 - K. Kroth, D. Mertin, W. Thomas and M. Forker, Investigation of the impurity hyperfine field polarization in polycrystalline rare earth ferromagnets, Z. Phys. B27(1977)241.
- 78 - K. Krien, M. Forker, F. Reuschelback and R. Trzcinski, The magnetic hyperfine field and the electric field gradient at ^{181}Ta in Gd metal, Hyp. Int. (1979) 19.
- 79 - M. Forker, P. Herzog, K. Kroth, H. Schuckel and W. Thomas, The

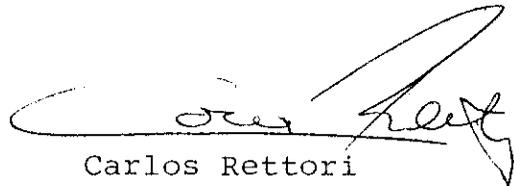
temperature dependence of the hyperfine interaction of the transition metal osmium in a gadolinium host matrix, Z.Phys. B29(1978)223.

- 80 - B. Perscheid and M. Forker, Investigation of the hyperfine interaction of the transition element impurity ^{193}Ir in gadolinium, Z. Phys. B29(1978)307.
B. Perscheid, K. Krusch and M. Forker, Magnetic hyperfine fields of dilute ^{170}Yb and ^{193}Ir in ferromagnetic gadolinium metal, J. Mag. Mag. Mat. 9(1978)14.
- 81 - A.J. Freeman and R.E. Watson, Hyperfine interactions, Edts. A.J. Freeman and R.B. Fraenkel, New York, Academic Press, (1967) p. .
- 82 - A.R. Miedema and A.K. Niessen, Volume effects upon alloying of two transition metals, Physica 114B(1982)367.
- 83 - C.E. Leal, O.L.T. de Menezes and A. Troper, Hyperfine field of d-impurities in gadolinium, Physica B130(1985)443.
- 84 - B.W. Marsden, Ph.D. Thesis, Oxford (1971) (não publicado).
- 85 - G.N. Rao and A.K. Singhvi, Dilute impurity hyperfine field: systematics and comparison with models, Phys. Stat. Sol. (B) 84(1977)9.

Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



Amós Troper - Presidente



Carlos Rettori



Affonso Augusto Guidão Gomes

Rio de Janeiro, 12 de novembro de 1985