

TESE DE
MESTRADO

CAMPOS HIPERFINOS
E MOMENTOS MAGNÉTICOS
DE IMPUREZAS EM SISTEMAS
METÁLICOS

ALEXANDRE LOPES DE OLIVEIRA

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

RIO DE JANEIRO, MARÇO DE 1998

*Aos meus pais Domingos e Milza
pelo carinho, apoio e muita
compreensão que sempre tiveram
comigo.*

*Aos meus padrinhos José (em memória) e
Alayde e aos tios Dionísio (em memória) e
Rosa.*

*Στην Πολυξένη μου, καππος που
σ' αγαπάει πάρα πολύ.*

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Amós Troper, pela orientação desta tese de forma competente e amigável. Ao Professor Nilson Antunes de Oliveira, por sua importante e dedicada co-orientação. Ao Professor Marcus Vinícius Tovar Costa pelas relevantes sugestões na elaboração desta tese. O exemplo de seriedade científica e amor à profissão que recebi destes Professores e também a compreensão, amizade e incentivo nos momentos mais difíceis, levarei sempre em minha memória.

A Myriam Simões Coutinho, Vanda Wood de Carvalho, Ivanilda Gomes Ferreira, Almério Vieira de Castro e a todo pessoal da biblioteca pela atenção, amizade e boa vontade que sempre me dedicaram.

Aos Professores que ministraram os cursos os quais assisti e a todos os amigos que além de enriquecerem-me cientificamente, me trataram com cordialidade e com estes pude contar com o verdadeiro significado de companheirismo.

Ao CBPF pelos recursos de infra-estrutura.

Ao CNPq pela bolsa de estudos, sem a qual a realização deste trabalho seria impossível.

“O sonho pelo qual brigo exige que eu invente em mim a coragem de lutar ao lado da coragem de amar.”

Paulo Freire

RESUMO

Nesta tese foram estudadas, do ponto de vista teórico, as sistemáticas dos momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas diluídas em diversas matrizes metálicas ferromagnéticas. Este estudo foi realizado através da extensão dos modelos usuais tipo Daniel–Friedel e Clogston–Wolff, incluindo um termo não local devido a diferença de tunelamento envolvendo o sítio da impureza em relação aos tunelamentos entre sítios ocupados somente por átomos da matriz. Este efeito foi tratado através de uma parametrização fazendo uma conexão com cálculos de primeiros princípios. Em particular foram tratados os seguintes problemas:

(i) Momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas $4s-p$, $5s-p$, $6s-p$ e nobres, diluídas em matrizes ferromagnéticas de Gd e Ni .

(ii) A contribuição não orbital para os campos hiperfinos de impurezas de terras-raras diluídas em matrizes de transição ferromagnéticas de Fe e Ni .

(iii) Momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas nd em uma matriz ferromagnética de Gd ou Tb .

(iv) Campos hiperfinos no sítio de impurezas não magnéticas ($s-p$ e nobres) e $3d$ diluídas em matrizes de compostos intermetálicos de $GdZn$ ou $GdCd$. Em particular, este problema foi descrito através de um modelo considerando estes intermetálicos como uma matriz de Gd “efetivo”.

A tendência geral das medidas experimentais dos campos hiperfinos são bem reproduzidas pelos cálculos teóricos apresentados nesta tese.

ABSTRACT

In this thesis we have studied, from the theoretical point of view, the magnetic moments and hyperfine fields systematics of diluted impurities in some ferromagnetic metallic hosts. This study has been performed through an extension of the usual Daniel-Friedel and Clogston-Wolff models, including on the impurity potential a non-local term due to the difference in the hopping between host-host and host-impurity sites. This effect has been treated through a suitable parametrization, establishing a connection to first principle calculations. In particular one discussed the following problems:

(i) Magnetic moments and hyperfine fields at $4s-p$, $5s-p$, $6s-p$ and noble impurities diluted in Gd and Ni ferromagnetic hosts.

(ii) The non-orbital contribution for hyperfine fields at rare-earth impurities diluted in Fe and Ni ferromagnetic hosts.

(iii) Magnetic moments and hyperfine fields of nd impurities in Gd and Dy ferromagnetic hosts.

(iv) Hyperfine fields at non-magnetic impurities ($s-p$ and noble) and $3d$ impurity diluted in $GdZn$ and $GdCd$ intermetallic compounds. In particular this problem was described by a simple model where these intermetallics were considered an effective Gd hosts.

The obtained theoretical results account for the general trend of experimental data of hyperfine fields.

Índice

Dedicatória	i
Agradecimentos	ii
Resumo	iv
Abstract	v
Índice	vi
Lista de figuras	ix
Lista de tabelas	xii
Introdução geral	1
1 Sistemáticas de momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas	
<i>s-p</i> e nobres em matrizes de <i>Gd</i> e <i>Ni</i>	6
1.1 Introdução	6
1.2 Formulação teórica	8
1.2.1 Cálculo do propagador $G_{jt}^{\sigma}(z)$	13
1.2.2 Regra de soma de Friedel generalizada	17
1.2.3 Momento magnético e campo hiperfino	21
1.3 Resultados numéricos	22

2	Campos magnéticos hiperfinos de impurezas de terras raras em matrizes de <i>Fe</i> e <i>Ni</i>: contribuição não-orbital	35
2.1	Introdução	35
2.2	Formulação Teórica	37
2.2.1	Cálculo do propagador $G_{ji}^{\sigma}(z)$	41
2.2.2	Regra de soma de Friedel generalizada	42
2.2.3	Momento magnético e campo hiperfino	44
2.3	Resultados numéricos	47
3	Sistemáticas de momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas <i>nd</i> diluídas em matrizes de <i>Gd</i>, <i>Tb</i> e <i>Dy</i>	53
3.1	Introdução	53
3.2	Formulação teórica	55
3.2.1	Cálculo do propagador $G_{\sigma}^{\nu\nu}(z)$	59
3.2.2	Regra de soma de Friedel generalizada	60
3.2.3	Momento magnético e campo hiperfino	61
3.3	Resultados numéricos	63
3.3.1	Impurezas <i>nd</i> em <i>Gd</i> e <i>Tb</i>	63
3.3.2	Impurezas Mössbauer	69
4	Sistemáticas de momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas diluídas em intermetálicos de terras raras <i>GdZn</i> e <i>GdCd</i>	78
4.1	Introdução	78
4.2	Formulação teórica	79

4.2.1	Impurezas $s-p$	80
4.2.2	Impurezas nd	86
	Conclusões	90
	A Parâmetro $A(Z_{imp})$	92

Lista de Figuras

1.1	Fluxograma para a autoconsistência	20
1.2	Banda parabólica do tipo Moriya	23
1.3	Parâmetro α para matriz de Gd	25
1.4	Parâmetro α para matriz de Ni	26
1.5	Sistemática de momentos magnéticos de impurezas 4s-p em Gd	27
1.6	Sistemática de momentos magnéticos de impurezas 5s-p em Gd	27
1.7	Sistemática de momentos magnéticos de impurezas 4s-p em Ni	28
1.8	Sistemática de momentos magnéticos de impurezas 5s-p em Ni	28
1.9	Sistemática de momentos magnéticos de impurezas 6s-p em Ni	29
1.10	Sistemática de campos hiperfinos de impurezas 4s-p em Gd	30
1.11	Sistemática de campos hiperfinos de impurezas 5s-p em Gd	31
1.12	Sistemática de campos hiperfinos de impurezas 4s-p em Ni	31
1.13	Sistemática de campos hiperfinos de impurezas 5s-p em Ni	32
1.14	Sistemática de campos hiperfinos de impurezas 6s-p em Ni	32
1.15	Campos hiperfinos para as impurezas nobres Gd	34
1.16	Campos hiperfinos para as impurezas nobres em Ni	34

2.1	Fluxograma para a autoconsistência	45
2.2	Densidade de estados dos elétrons d para o Fe	47
2.3	Densidade de estados dos elétrons d para o Ni	48
2.4	Sistemáticas experimentais de lantanídeos em Fe e Ni	52
3.1	Densidade de estados para banda d do Gd	63
3.2	Densidade de estados para o Tb	64
3.3	Densidade de estados para o Dy	64
3.4	Parâmetro α_d para impurezas nd em matriz de terra-rara	65
3.5	Sistemática de campos hiperfinos de impurezas 3d em Gd	66
3.6	Sistemática de campos hiperfinos de impurezas 4d em Gd	67
3.7	Sistemática de campos hiperfinos de impurezas 5d em Gd	67
3.8	Sistemática de campos hiperfinos de impurezas 3d em Tb	68
3.9	Sistemática de campos hiperfinos de impurezas 5d em Tb	68
3.10	Momentos magnéticos locais normalizados de ^{119}Sn em $\text{Sn}\underline{R}$	70
3.11	Campo hiperfino de impureza de ^{119}Sn diluída em matrizes de Gd, Tb e Dy	70
3.12	Momentos magnéticos locais normalizados de ^{197}Au em $\text{Au}\underline{R}$	72
3.13	Campo hiperfino de impureza de ^{197}Au diluída em matrizes de Gd, Tb e Dy	72
3.14	Campo hiperfino de impureza de ^{57}Fe diluída em matrizes de Gd, Tb e Dy	74
3.15	Momentos magnéticos locais normalizados de ^{57}Fe em $\text{Fe}\underline{R}$	74
3.16	Campo hiperfino de impureza de ^{193}Ir diluída em matrizes de Gd, Tb e Dy	75
3.17	Momentos magnéticos locais normalizados de ^{193}Ir em $\text{Ir}\underline{R}$	75
4.1	Estrutura CsCl	80

4.2	Campos hiperfinos de impurezas 4s-p em GdZn	83
4.3	Campos hiperfinos de impurezas 4s-p em GdCd	84
4.4	Campos hiperfinos de impurezas 5s-p em GdZn	84
4.5	Campos hiperfinos de impurezas 5s-p em GdCd	85
4.6	Campos hiperfinos de impurezas 6s-p em GdZn	85
4.7	Campos hiperfinos de impurezas 6s-p em GdCd	86
4.8	Campos hiperfinos de impurezas 3d em GdZn	89

Lista de Tabelas

1.1	Parâmetro λ_c	25
2.1	Contribuição não orbital.	49
2.2	Contribuição orbital estimada.	50
3.1	Momentos magnéticos para impureza de ^{119}Sn em matrizes de Gd, Tb e Dy.	69
3.2	Campos hiperfinos para impureza de ^{119}Sn em matrizes de Gd, Tb e Dy.	71
3.3	Momentos magnéticos para impureza de ^{197}Au em matrizes de Gd, Tb e Dy.	71
3.4	Campos hiperfinos para impureza de ^{197}Au em matrizes de Gd, Tb e Dy.	73
3.5	Momentos magnéticos para impureza de ^{57}Fe em matrizes de Gd, Tb e Dy.	73
3.6	Momentos magnéticos para impureza de ^{193}Ir em matrizes de Gd, Tb e Dy.	76
3.7	Campos hiperfinos para impureza de ^{57}Fe em matrizes de Gd, Tb e Dy.	76
3.8	Campos hiperfinos para impureza de ^{193}Ir em matrizes de Gd, Tb e Dy.	77
4.1	Parâmetros λ_c de impurezas s-p em GdZn e GdCd	83
A.1	Parâmetros de acoplamento hiperfino	92
A.2	Parâmetros de acoplamento hiperfino para os lantanídeos	93

Introdução geral

O núcleo atômico com momento angular de spin I possuindo um momento de dipolo magnético $\vec{\mu}_I$, pode interagir com sua vizinhança eletrônica por meio de uma interação magnética hiperfina. A energia de interação magnética hiperfina pode ser escrita como “ $W_{hf} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_{hf}$ ”, onde \vec{B}_{hf} é o campo magnético hiperfino, experimentado pelo núcleo, originado pelos momentos dos dipolos magnéticos eletrônicos. Este campo magnético hiperfino, que pode ser medido convenientemente por métodos de espectroscopia nuclear [1, 2, 3], faz do núcleo atômico a “sonda” mais elementar para se estudar a estrutura eletrônica e a origem dos momentos magnéticos em metais.

O campo magnético hiperfino pode ser descrito por uma combinação de várias contribuições relacionadas à estrutura eletrônica do material. Estas contribuições são:

(i) a polarização dos spins dos elétrons de condução “ s ” mais próximos ao núcleo;

(ii) a probabilidade diferente de zero de se encontrar elétrons no núcleo (Termo de contato de Fermi);

(iii) a polarização dos elétrons de caráter não “ s ” (esta contribuição é

chamada como polarização de caroço);

(iv) momento angular total dos elétrons de caráter não “*s*”.

A formação de momentos magnéticos locais e suas correlações para as interações hiperfinas é um dos problemas centrais na descrição das propriedades magnéticas dos metais [4]—[12]. Em particular, o caso de uma única impureza diluída em matrizes *3d* ferromagnéticas assim como em matrizes ferromagnéticas de terras-raras pesadas como *Gd* e *Tb* tem sido extensivamente estudado, tanto do ponto de vista experimental como do teórico [12]—[34].

Do ponto de vista teórico, este problema tem sido tratado através de modelos fenomenológicos nos quais a presença da impureza origina um potencial local contendo um termo eletrostático devido a diferença de carga entre a impureza e os átomos da matriz e um termo de spin associado à polarização dos elétrons. Nos últimos anos, Zeller e colaboradores [35]—[37] desenvolveram uma formulação teórica para estudar a estrutura eletrônica de impurezas diluídas em matrizes metálicas, considerando que o tunelamento dos elétrons de um sítio ocupado por um átomo da matriz para o sítio da impureza é ligeiramente diferente do tunelamento envolvendo somente sítios ocupados por átomos da matriz. Esta formulação teórica incluindo a mudança de tunelamento entre a impureza e os primeiros vizinhos da matriz [35]—[37], sugere uma conexão entre os cálculos de primeiros princípios [4, 5] e os modelos aproximados para o problema de impureza, como no problema clássico de Clogston-Wolff [9, 10]. Recentemente, esta formulação teórica [35]—[37] foi estendida para o estudo das propriedades magnéticas e hiperfinas de impurezas de transição *3d*, *4d* e *5d* diluídas em matriz de *Fe* [38, 39], assim como na extensão do problema Campbell-Gomes [12].

O objetivo deste trabalho de tese é utilizar esta formulação teórica baseada nos trabalhos citados anteriormente para estudar sistemáticas de momentos magnéticos e campos hiperfinos em uma série de problemas de impurezas introduzidas em diversas matrizes ferromagnéticas. A organização desta tese é a seguinte: No capítulo 1, são calculados os momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas $4s-p$, $5s-p$ e $6s-p$ e impurezas nobres (Cu , Ag , Au) diluídas em matrizes ferromagnéticas de Gd e Ni . O modelo utilizado é uma extensão do modelo proposto por Daniel e Friedel [7], incluindo desordem no tunelamento envolvendo o sítio da impureza. Neste modelo, a banda polarizada de elétrons d atua como um campo magnético externo “efetivo” sobre a banda de condução $s-p$ produzindo um deslocamento (*splitting*) nos estados $s-p$ de spins opostos, induzindo na matriz um momento magnético $s-p$ antiparalelo ao momento magnético m_d . Os resultados obtidos autoconsistentemente, mostram que na sistemática para os campos magnéticos hiperfinos no sítio das impurezas no caso da matriz de Gd são sempre negativos, enquanto que os campos magnéticos hiperfinos no sítio das impurezas no caso da matriz de Ni apresentam uma troca de sinal no meio da série.

No capítulo 2, é calculada a contribuição não orbital para o campo magnético hiperfino de impurezas de terras raras em matrizes de Fe e Ni . Este problema foi formalmente discutido através da extensão do modelo utilizado na Ref. [39] para descrever impurezas de transição nd em matriz de Fe . A extensão do modelo é feita para incluir o momento localizado $4f$ das impurezas de terras raras. No caso das impurezas de terras raras Lu , La e Gd , que não apresentam contribuição orbital, os campos magnéticos hiperfinos calculados são os próprios campos magnéticos hiperfinos totais. Para as demais impurezas de terras raras, onde a contribuição orbital é dominante, pode-se utilizar este

modelo para calcular somente a contribuição não orbital. Através de uma comparação com os dados experimentais, é possível estimar a contribuição orbital e o sinal do campo magnético hiperfino total para as impurezas de *Eu*, *Tb* e *Yb*.

No capítulo 3, são apresentados os cálculos para os momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas *3d*, *4d* e *5d* diluídas em matrizes de *Gd* e *Tb*. Este problema foi abordado considerando que uma parte da carga total é blindada pela banda *s-p* e a outra parte é blindada pela banda *d*, de modo que tem-se dois problemas diferentes, um tipo Daniel-Friedel e outro tipo Clogston-Wolff. A contribuição para o campo hiperfino dos elétrons *s-p* foi calculada através do modelo Daniel-Friedel estendido, desenvolvido no capítulo 1 e a contribuição dos elétrons *d* foi calculada através da extensão do modelo Campbell-Gomes, desenvolvido no capítulo 2. Usando este mesmo modelo, foram estudadas as sistemáticas das impurezas do tipo Mössbauer (*Sn*, *Au*, *Ir*, *Fe*) diluídas em matrizes de *Gd*, *Tb* e *Dy*.

O capítulo 4, é destinado ao estudo da sistemática dos momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas *s-p* e *nd* diluídas em compostos intermetálicos ferromagnéticos de *GdZn* e *GdCd*. Os dados experimentais [41, 42] obtidos para os momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas *nd* e *s-p* diluídas nestes intermetálicos são muito próximos dos observados em matriz metálica de *Gd*. Baseado nestas observações foi proposto um modelo teórico simples, no qual estes intermetálicos são considerados como uma matriz de *Gd* efetivo apresentando um deslocamento entre as bandas de spins opostos que reproduzem os momentos magnéticos observados experimentalmente. Partindo desta hipótese, o problema de impurezas *s-p*, introduzidas nestes intermetálicos foi teoricamente descrito utilizando a extensão do modelo Daniel-Friedel desenvolvido no capítulo

1. O problema das impurezas nd foi descrito através do modelo desenvolvido no capítulo 3, onde a contribuição dos elétrons de condução é calculada através do modelo Daniel-Friedel e a contribuição dos elétrons do caroço é calculada via o modelo de Clogston-Wolff. Apesar da simplicidade deste modelo, os resultados obtidos reproduzem as sistemáticas dos dados experimentais.

Nos comentários finais são apresentados as conclusões desta tese e as perspectivas de trabalhos futuros.

Capítulo 1

Sistemáticas de momentos

magnéticos e campos hiperfinos de impurezas s - p e nobres em matrizes de Gd e Ni

1.1 Introdução

A maioria dos metais de terras raras pesados, pertencentes à segunda metade da série, cristalizam-se de forma hexagonal (hcp) e apresentam uma magnetização espontânea a baixas temperaturas, como é o caso do Gd . Os elementos de terras raras usualmente formam cátions trivalentes, à exceção do Eu (bcc) e Yb (fcc) que formam cátions divalentes. O Gd apresenta sua camada $4f$ semipreenchida ($Gd = [Xe^{54}] 4f^7 5d 6s^2$), e conseqüentemente seu momento angular orbital L é nulo. Na matriz de Gd a polarização

de spins localizados $4f$ sobre os seus elétrons d via uma integral de troca $f-d$ e a interação intrabanda do tipo Coulombiana, dão origem à formação de um momento magnético local na banda d da matriz. O momento magnético de saturação do Gd é $7,63\mu_B$, onde a camada $4f$ do Gd fortemente localizada, está situada abaixo dos níveis energéticos da banda de condução e contribui com $7,0\mu_B$ [44] para a magnetização total. A banda de condução constituída por elétrons d , em sua maioria, e por elétrons de caráter $s-p$ contribui com $0,63\mu_B$ [45], sendo que os momentos magnéticos d e $s-p$ são antiparalelos.

No caso do Ni , o momento magnético de $0,6\mu_B$ de caráter itinerante está associado ao preenchimento do critério de Stoner na banda d . Um pequeno momento magnético antiparalelo também é induzido na banda $s-p$.

Os momentos magnéticos e campos hiperfinos locais em sítios de impurezas $s-p$ e nobres (Cu , Ag , Au) diluídas em matrizes ferromagnéticas de Gd e Ni , foram estudados na literatura [23, 24, 25, 46, 47]. Do ponto de vista teórico, este problema foi estudado por C. E. Leal e colaboradores [23, 24, 25] utilizando o modelo fenomenológico Daniel-Friedel [7] no qual foi considerado somente a existência de um potencial local introduzido pela impureza. Neste capítulo, este problema é discutido através de um modelo Hamiltoniano no qual é considerado que a introdução de impurezas $s-p$ diluídas em matrizes de Gd e Ni gera um potencial local devido a diferença de carga entre as impurezas e os átomos da matriz e um termo não local associado à desordem no tunelamento envolvendo o sítio da impureza. Esta desordem no tunelamento, é tratada utilizando a formulação empregada por Speier e colaboradores [35]–[37], onde é sugerida uma conexão entre cálculos de primeiros princípios [4, 5] e os modelos aproximados para o problema de impureza. O potencial local pode ser determinado autoconsistentemente através de uma

regra de soma de Friedel generalizada.

Na descrição teórica deste problema de impurezas é feita a hipótese de que toda blindagem da diferença de carga introduzida no sítio da impureza é feita pela banda $s-p$ da matriz. A banda d e os níveis localizados $4f$ no caso da matriz Gd , atuam como campos magnéticos efetivos produzindo um deslocamento (*splitting*) ε_c entre as bandas dos elétrons de condução $s-p$ de spins opostos, dando origem a um momento magnético m_c antiparalelo ao momento magnético m_d . Esta magnetização transferida, pode ser descrita por um parâmetro fenomenológico ξ_{cd} , estimado como sendo da ordem de “0,10” [48], conforme a equação

$$m_c = -\xi_{cd}m_d \quad . \quad (1.1)$$

O momento magnético e o campo hiperfino local no sítio da impureza, são obtidos através de cálculos autoconsistentes. Os resultados teóricos obtidos com o modelo estão de acordo com os dados experimentais e explicam as diferentes tendências dos campos hiperfinos observadas nas matrizes de Gd e Ni . No caso do Gd a permanência de valores negativos ao longo da série $s-p$ e no caso do Ni a mudança no comportamento do sinal na sistemática do campo hiperfino [46].

1.2 Formulação teórica

No modelo utilizado para descrever os estados $s-p$ da matriz de Ni ou Gd , é considerado que os estados d e f , atuam como campos magnéticos efetivos produzindo um deslocamento entre as bandas $s-p$ de spins opostos e que a banda de condução $s-p$ polarizada é constituída de quatro subbandas idênticas por direção de spin. Neste modelo

os estados s - p polarizados são descritos pelo seguinte Hamiltoniano:

$$H_0 = \sum_{j,\sigma} [\varepsilon_h - \sigma h^\beta] c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{j,l,\sigma} t_{jl\sigma}^{hh} c_{j\sigma}^\dagger c_{l\sigma} \quad , \quad (1.2)$$

onde $c_{j\sigma}^\dagger$ ($c_{j\sigma}$) é o operador de criação (aniquilação) de elétrons de *spin* σ no sítio j , $t_{jl\sigma}^{hh}$ é o tunelamento envolvendo os sítios j e l , ε_h é a energia dos estados s - p da matriz. h^β representa campos magnéticos efetivos atuando sobre os elétrons s - p no sítio da matriz. No caso da matriz de Ni , β representa somente os estados d , enquanto que no caso da matriz de Gd , β representa os estados d e f .

A introdução da impureza na origem “ $j = 0$ ”, induz dois efeitos importantes:

(i) um potencial local V_0^σ (que pode ser atrativo ou repulsivo), combinando efeitos devido a diferença de carga entre a impureza e os átomos da matriz e também os efeitos de deslocamento (ε_0), entre as bandas de spins opostos no sítio da impureza;

(ii) uma diferença no tunelamento envolvendo o sítio da impureza $t_{0l\sigma}^{Ih}$, em relação aos tunelamentos envolvendo somente os sítios ocupados pelos átomos da matriz $t_{jl\sigma}^{hh}$ [39].

O Hamiltoniano, que descreve este problema pode ser dado por

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{j \neq 0, \sigma} \sum_{\beta} (\varepsilon_h - \sigma h^\beta) c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{j \neq 0, l \neq 0} \sum_{\sigma} t_{jl\sigma}^{hh} c_{j\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + \\ & + \sum_{\sigma} \sum_{\beta} (\varepsilon_I - \sigma \bar{h}^\beta) c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + \sum_{l \neq 0} \sum_{\sigma} t_{0l\sigma}^{Ih} (c_{0\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + c_{l\sigma}^\dagger c_{0\sigma}), \end{aligned} \quad (1.3)$$

onde $t_{0l\sigma}^{Ih}$ é o tunelamento “envolvendo” o sítio “ $j = 0$ ” ocupado pela impureza. ε_I é o nível de energia dos estados s - p da impureza. Os campos magnéticos transferidos atuando

sobre os elétrons s - p no sítio da impureza, está representado neste Hamiltoniano por \bar{h}^β , “ $\beta = d, f$ ”, para de distinguir do termo h^β que atua sobre os estados s - p nos átomos da matriz.

Este problema é usualmente tratado, reescrevendo o Hamiltoniano \mathcal{H} , Eq. (1.3), em termos do Hamiltoniano não perturbado (H_0) da matriz, Eq. (1.2), mais um termo devido a uma perturbação causada pela introdução da impureza. Matematicamente, isto pode ser feito da seguinte forma: inclui-se nos dois primeiros termos do Hamiltoniano \mathcal{H} , Eq. (1.3), o sítio “ $j = 0$ ”. Para que este Hamiltoniano não seja alterado com esta operação, inclui-se no terceiro somatório a energia “ $(\varepsilon_h - \sigma h^\beta)$ ” dos estados s - p da matriz e no quarto somatório um termo de tunelamento $t_{jl\sigma}$. Desta forma pode-se reescrever o Hamiltoniano, Eq. (1.3), como

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{j,\sigma} (\varepsilon_h - \sigma h^\beta) c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{j,l,\sigma} t_{jl}^{hh} c_{j\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + \sum_{\sigma} \{(\varepsilon_I - \varepsilon_h) - \sigma[\bar{h}^\beta - h^\beta]\} c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \\ & + \sum_{l \neq 0} \sum_{\sigma} (t_{0l}^{lh} - t_{0l}^{hh}) (c_{0\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + c_{l\sigma}^\dagger c_{0\sigma}) . \end{aligned} \quad (1.4)$$

A diferença nos tunelamentos $(t_{0l}^{lh} - t_{0l}^{hh})$, pode ser parametrizada da seguinte forma

$$(t_{0l}^{lh} - t_{0l}^{hh}) = \tau t_{0l}^{hh} \quad , \quad (1.5)$$

onde τ é um fator de proporcionalidade, estimado dos raios das funções de ondas atômicas da impureza e da matriz.

O deslocamento entre as densidades de estados de spins opostos na matriz

(ε_c) produzido pelo campo magnético efetivo h^β , é proporcional a este campo, isto é

$$\varepsilon_c \equiv h^\beta \quad . \quad (1.6)$$

Da mesma forma pode-se dizer que o deslocamento entre as densidades de spins opostos no sítio da impureza (ε_0) leva a

$$\varepsilon_0 \equiv (\bar{h}^\beta - h^\beta) \quad . \quad (1.7)$$

O campo magnético efetivo atuando no sítio da impureza (\bar{h}^β) pode ser tomado proporcional ao campo magnético efetivo atuando num sítio ocupado pelos átomos da matriz (h^β). Desta forma, o deslocamento ε_0 entre as bandas de elétrons s - p de spins opostos no sítio da impureza, pode ser relacionado com o deslocamento ε_c no sítio da matriz por

$$\varepsilon_0 = (\bar{h}^\beta - h^\beta) = \lambda_c h^\beta = \lambda_c \varepsilon_c \quad , \quad (1.8)$$

onde o parâmetro λ_c define a razão entre os deslocamentos entre as densidades de estados de spins opostos no sítio da impureza e no sítio da matriz. Este parâmetro desempenha um papel fundamental para a descrição dos efeitos de períodos, da tabela periódica, observados neste problema de impurezas. Com estas definições, pode-se reescrever o Hamiltoniano \mathcal{H} , Eq. (1.4), como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{j,\sigma} (\varepsilon_h - \sigma \varepsilon_c) c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{j,l,\sigma} t_{jl\sigma}^{hh} c_{j\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + \\ & + \sum_{\sigma} \{ \Delta \varepsilon - \sigma \varepsilon_0 \} c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + \tau \sum_{l \neq 0} \sum_{\sigma} t_{0l\sigma}^{hh} (c_{0\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + c_{l\sigma}^\dagger c_{0\sigma}) \quad , \quad (1.9) \end{aligned}$$

onde “ $\Delta\varepsilon \equiv (\varepsilon_I - \varepsilon_h)$ ” é a diferença entre as energias no sítio da impureza e da matriz.

Pode-se notar que o Hamiltoniano acima tem a forma

$$\mathcal{H} = H_0 + V^\sigma \quad , \quad (1.10)$$

onde H_0 é Hamiltoniano que descreve os elétrons s - p da matriz de Gd ou Ni , Eq. (1.3), e V^σ é um potencial devido a presença da impureza:

$$V^\sigma = \sum_{\sigma} \{ \Delta\varepsilon - \sigma\varepsilon_0 \} c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + \tau \sum_{l \neq 0} \sum_{\sigma} t_{0l\sigma}^{hh} (c_{0\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + c_{l\sigma}^\dagger c_{0\sigma}) \quad . \quad (1.11)$$

Este potencial, contém um primeiro termo local e um segundo termo não local. O termo local é devido a diferença de carga e a polarização das bandas de spins opostos, enquanto que o termo não local aparece devido a diferença de tunelamentos envolvendo o sítio da impureza em relação aos tunelamentos envolvendo somente sítios ocupados por átomos da matriz.

Notar que para “ $\tau = 0$ ” não existe a diferença de tunelamento envolvendo o sítio da impureza, isto é, o potencial é puramente local. Neste caso, escrevendo este potencial por direção de spin,

$$V^\uparrow = \Delta\varepsilon - \varepsilon_0 = \Delta\varepsilon - \lambda_c \varepsilon_c \quad (1.12)$$

e

$$V^\downarrow = \Delta\varepsilon + \varepsilon_0 = \Delta\varepsilon + \lambda_c \varepsilon_c \quad , \quad (1.13)$$

assim

$$V^{\downarrow} - V^{\uparrow} = 2\lambda_c \varepsilon_c \quad , \quad (1.14)$$

que satisfaz a condição de Daniel-Friedel [7], usualmente discutida na literatura.

1.2.1 Cálculo do propagador $G_{jl}^{\sigma}(z)$

O propagador para este problema de impureza ($G_{jl}^{\sigma}(z)$, onde $z = \varepsilon + i0$), é obtido via a equação de Dyson

$$G_{jl}^{\sigma}(z) = g_{jl}^{\sigma}(z) + g_{j0}^{\sigma}(z)V^{\sigma}G_{0l}^{\sigma}(z) \quad (1.15)$$

onde $g_{jl}^{\sigma}(z)$ é o propagador para a matriz na ausência de impureza e V^{σ} é o potencial devido a impureza. Substituindo o potencial V^{σ} dado pela Eq. (1.11), pode-se reescrever o propagador $G_{jl}^{\sigma}(z)$ como:

$$\begin{aligned} G_{jl}^{\sigma}(z) = & g_{jl}^{\sigma}(z) + g_{j0}^{\sigma}(z)V_0^{\sigma}G_{0l}^{\sigma}(z) + \tau \left[\sum_{p \neq 0} \sum_{\sigma} g_{j0}^{\sigma}(z)t_{0p\sigma}^{hh}c_{0\sigma}^{\dagger}c_{p\sigma} \right] G_{0l}^{\sigma}(z) + \\ & + \tau g_{j0}^{\sigma}(z) \left[\sum_{p \neq 0} \sum_{\sigma} t_{0p\sigma}^{hh}c_{p\sigma}^{\dagger}c_{0\sigma}G_{0l}^{\sigma}(z) \right] \quad , \quad (1.16) \end{aligned}$$

onde V_0^{σ} é o termo local do potencial dado por

$$V_0^{\sigma} = \sum_{\sigma} \{\Delta\varepsilon - \sigma\varepsilon_0\}c_{0\sigma}^{\dagger}c_{0\sigma} \quad . \quad (1.17)$$

Pode-se ainda representar a Eq. (1.16) como

$$G_{jl}^{\sigma}(z) = g_{jl}^{\sigma}(z) + g_{j0}^{\sigma}(z)V_0^{\sigma}G_{0l}^{\sigma}(z) + \tau \left[\sum_{p \neq 0} g_{jp}^{\sigma}(z)t_{p0\sigma}^{hh} \right] G_{0l}^{\sigma}(z) + \tau g_{j0}^{\sigma}(z) \left[\sum_{p \neq 0} t_{0p\sigma}^{hh} G_{pl}^{\sigma}(z) \right] . \quad (1.18)$$

O primeiro termo entre colchetes pode ser escrito numa forma mais compacta, da seguinte forma: incluindo no somatório o sítio para “ $p = 0$ ”, com isso se tem

$$\sum_{p \neq 0} g_{jp}^{\sigma}(z)t_{p0\sigma}^{hh} = \sum_p g_{jp}^{\sigma}(z)t_{p0\sigma}^{hh} - g_{j0}^{\sigma}(z)t_{00\sigma}^{hh} . \quad (1.19)$$

Lembrando que o propagador $g_{jp}^{\sigma}(z)$ e o tunelamento $t_{jp\sigma}^{hh}$ são definidos por [49]:

$$g_{jp}^{\sigma}(z) = \sum_k \frac{e^{ik(r_j - r_p)}}{z - \varepsilon_k^{\sigma}} \quad (1.20)$$

e

$$t_{jp\sigma}^{hh} = \sum_k \varepsilon_k^{\sigma} e^{ik(r_j - r_p)} . \quad (1.21)$$

onde ε_k^{σ} é a relação de dispersão dos estados s - p . Substituindo a Eq. (1.20) e Eq. (1.21) na Eq. (1.19):

$$\sum_{p \neq 0} g_{jp}^{\sigma}(z)t_{p0\sigma}^{hh} = \sum_p \sum_k \frac{e^{ik(r_j - r_p)}}{z - \varepsilon_k^{\sigma}} \varepsilon_k^{\sigma} e^{ik(r_p - r_0)} - \sum_k \frac{e^{ik(r_j - r_0)} \varepsilon_h}{z - \varepsilon_k^{\sigma}} , \quad (1.22)$$

onde ε_h é o centro da banda. Agrupando os termos, obtém-se que

$$\sum_{p \neq 0} g_{jp}^{\sigma}(z)t_{p0\sigma}^{hh} = \sum_k \frac{(\varepsilon_k^{\sigma} - \varepsilon_h) e^{ik(r_j - r_0)}}{z - \varepsilon_k^{\sigma}} \quad (1.23)$$

ou ainda reescrevendo (1.23):

$$\sum_{p \neq 0} g_{jp}^\sigma(z) t_{p0\sigma}^{hh} = (z - \varepsilon_h) \sum_k \frac{e^{ik(r_j - r_0)}}{z - \varepsilon_k^\sigma} - \sum_k e^{ik(r_j - r_0)} \quad . \quad (1.24)$$

Usando a definição do propagador $g_{jl}^\sigma(z)$, Eq. (1.20), pode-se finalmente obter que

$$\left[\sum_{p \neq 0} g_{jp}^\sigma(z) t_{p0\sigma}^{hh} \right] = (z - \varepsilon_h) g_{j0}^\sigma(z) - \delta_{0j} \quad . \quad (1.25)$$

Seguindo um procedimento análogo ao utilizado anteriormente, pode-se também colocar o segundo termo entre colchetes da Eq. (1.18) em uma forma mais compacta [4]:

$$\left[\sum_{p \neq 0} t_{0p\sigma}^{hh} G_{pl}^\sigma(z) \right] = \frac{1}{\tau + 1} [(z - \varepsilon_h - V_0^\sigma) G_{0l}^\sigma(z) - \delta_{0l}] \quad . \quad (1.26)$$

Substituindo as Eqs. (1.25) e (1.26) na Eq. (1.18) se obtém:

$$\begin{aligned} G_{jl}^\sigma(z) &= g_{jl}^\sigma(z) + g_{j0}^\sigma(z) V_0^\sigma G_{0l}^\sigma(z) + \tau [(z - \varepsilon_h) g_{j0}^\sigma(z) - \delta_{0j}] G_{0l}^\sigma(z) + \\ &+ \frac{\tau}{\tau + 1} g_{j0}^\sigma(z) [(z - \varepsilon_h - V_0^\sigma) G_{0l}^\sigma(z) - \delta_{0l}] \quad , \end{aligned} \quad (1.27)$$

que pode ser simplificada agrupando os termos do propagador $G_{0l}^\sigma(z)$,

$$\begin{aligned} G_{jl}^\sigma(z) &= g_{jl}^\sigma(z) + \frac{1}{\tau + 1} g_{j0}^\sigma(z) G_{0l}^\sigma(z) [(\tau^2 + 2\tau)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma] + \\ &- \frac{\tau}{\tau + 1} g_{j0}^\sigma(z) \delta_{0l} - \tau \delta_{0j} G_{0l}^\sigma(z) \quad . \end{aligned} \quad (1.28)$$

Definindo “ $\tau \equiv \alpha - 1$ ”, o propagador $G_{jl}^\sigma(z)$ toma a seguinte forma

$$G_{jl}^\sigma(z) = g_{jl}^\sigma(z) + \frac{1}{\alpha} g_{j0}^\sigma(z) G_{0l}^\sigma(z) \left[(\alpha^2 - 1) (z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma \right] + \\ - \frac{\alpha - 1}{\alpha} g_{j0}^\sigma(z) \delta_{0l} - (\alpha - 1) G_{0l}^\sigma(z) \delta_{j0} \quad . \quad (1.29)$$

Note que para calcular este propagador $G_{jl}^\sigma(z)$ é necessário conhecer o propagador $G_{0l}^\sigma(z)$.

Este propagador $G_{0l}^\sigma(z)$ pode ser obtido em função dos propagadores conhecidos para matriz ($g_{0l}^\sigma(z)$). Para isto, basta fazer “ $j = 0$ ” na Eq. (1.29) , assim,

$$G_{0l}^\sigma(z) = g_{0l}^\sigma(z) + \frac{1}{\alpha} g_{00}^\sigma(z) G_{0l}^\sigma(z) \left[(\alpha^2 - 1) (z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma \right] + \\ - \frac{\alpha - 1}{\alpha} g_{00}^\sigma(z) \delta_{0l} - (\alpha - 1) G_{0l}^\sigma(z) \quad . \quad (1.30)$$

Isolando o propagador $G_{0l}^\sigma(z)$,

$$\frac{1}{\alpha} \left\{ \alpha^2 - g_{00}^\sigma(z) \left[(\alpha^2 - 1) (z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma \right] \right\} G_{0l}^\sigma(z) = g_{0l}^\sigma(z) - \frac{\alpha - 1}{\alpha} g_{00}^\sigma(z) \delta_{0l} \quad ; \quad (1.31)$$

a expressão para este propagador resulta em

$$G_{0l}^\sigma(z) = \frac{\alpha g_{0l}^\sigma(z) - (\alpha - 1) g_{00}^\sigma(z) \delta_{0l}}{\alpha^2 - g_{00}^\sigma(z) \left[(\alpha^2 - 1) (z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma \right]} \quad . \quad (1.32)$$

Substituindo a Eq. (1.32) na expressão para $G_{jl}^\sigma(z)$, Eq. (1.29),

$$G_{jl}^\sigma(z) = g_{jl}^\sigma(z) + \frac{1}{\alpha} g_{j0}^\sigma(z) \left\{ \frac{\alpha g_{0l}^\sigma(z) - (\alpha - 1) g_{00}^\sigma(z) \delta_{0l}}{\alpha^2 - g_{00}^\sigma(z) \left[(\alpha^2 - 1) (z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma \right]} \right\} \times \\ \times \left[(\alpha^2 - 1) (z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma \right] - \frac{\alpha - 1}{\alpha} g_{j0}^\sigma(z) \delta_{0l} +$$

$$-(\alpha - 1) \left\{ \frac{\alpha g_{0l}^\sigma(z) - (\alpha - 1) g_{00}^\sigma(z) \delta_{0l}}{\alpha^2 - g_{00}^\sigma(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma]} \right\} \delta_{j0} \quad , \quad (1.33)$$

após algumas passagens algébricas, este propagador pode ser exibido na forma

$$\begin{aligned} G_{jl}^\sigma(z) = & g_{jl}^\sigma(z) + g_{j0}^\sigma(z) \frac{(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma}{\alpha^2 - g_{00}^\sigma(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma]} g_{0l}^\sigma(z) + \\ & - (\alpha - 1) \frac{(\alpha - 1) g_{00}^\sigma(z) \delta_{j0} \delta_{0l} - \alpha (\delta_{j0} g_{0l}^\sigma(z) + g_{j0}^\sigma(z) \delta_{0l})}{\alpha^2 - g_{00}^\sigma(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma]} \quad . \quad (1.34) \end{aligned}$$

Esta função de Green descreve a propagação dos elétrons do sítio j para o sítio l sendo espalhado, no sítio da impureza, por um potencial efetivo V_{efet}^σ dependente da energia:

$$V_{efet}^\sigma = (\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma \quad . \quad (1.35)$$

No caso particular “ $\alpha = 1$ ”, não existe desordem no tunelamento e recupera-se o caso usual discutido na literatura para o problema de impurezas somente com o potencial local.

Isto é:

$$G_{jl}^\sigma(z) = g_{jl}^\sigma(z) + g_{j0}^\sigma(z) \frac{V_0^\sigma}{1 - V_0^\sigma g_{00}^\sigma(z)} g_{0l}^\sigma(z) \quad . \quad (1.36)$$

1.2.2 Regra de soma de Friedel generalizada

A variação total na densidade de estados causada pela introdução da impureza pode ser calculada pela diferença da parte imaginária da função de Green perturbada $G_{jj}^\sigma(z)$ e a não perturbada $g_{jj}^\sigma(z)$, somando sobre todos os sítios. Fazendo “ $j = l$ ”

na Eq. (1.34), obtem-se que:

$$\begin{aligned} \Delta\rho^\sigma(z) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_j (G_{jj}^\sigma(z) - g_{jj}^\sigma(z)) \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{-(\alpha^2 - 1) g_{00}^\sigma(z) + [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma] \sum_j g_{j0}^\sigma(z) g_{0j}^\sigma(z)}{\alpha^2 - g_{00}^\sigma(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma]} \right\} , \end{aligned} \quad (1.37)$$

lembrando que pode se escrever a seguinte relação:

$$\sum_j g_{j0}^\sigma(z) g_{0j}^\sigma(z) = -\frac{\partial}{\partial z} g_{00}^\sigma(z) . \quad (1.38)$$

Substituindo a Eq. (1.38) na Eq. (1.37), obtém-se que a variação total na densidade de estados para o sistema perturbado (pela introdução de uma impureza) como função da energia é

$$\Delta\rho^\sigma(z) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{-(\alpha^2 - 1) g_{00}^\sigma(z) - [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma] \partial g_{00}^\sigma(z) / \partial z}{\alpha^2 - g_{00}^\sigma(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma]} \right\} . \quad (1.39)$$

A variação total na ocupação de elétrons de spin σ (ΔN^σ) causada pelo potencial efetivo é obtida através da integração da variação da densidade de estados, Eq. (1.39), até o nível de Fermi ε_F ,

$$\Delta N^\sigma = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \Delta\rho^\sigma(z) dz = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \ln \left\{ \alpha^2 - g_{00}^\sigma(\varepsilon_F) [(\varepsilon_F - \varepsilon_h)(\alpha^2 - 1) + V_0^\sigma] \right\} . \quad (1.40)$$

Os potenciais V_0^σ são determinados autoconsistentemente usando a condição de blindagem de Friedel, para a diferença de carga total ΔZ

$$\Delta Z = \Delta N^\uparrow + \Delta N^\downarrow. \quad (1.41)$$

Notar que na expressão acima, a diferença de carga ΔZ é fixa, enquanto que a variação total na ocupação eletrônica ΔN é variável e depende dos valores dos potenciais V_0^σ que são calculados autoconsistentemente. Esta autoconsistência é feita da seguinte forma: escolhe-se valores iniciais para os potenciais V_0^σ , que satisfazem a condição de Daniel-Friedel e calcula-se a variação na ocupação eletrônica (ΔN) para estes potenciais através da Eq. (1.40). Este número deve ser igual a diferença de carga (ΔZ) introduzida pela impureza. Caso contrário escolhe-se novos valores para os potenciais V_0^σ e repete-se todo processo até que a variação na ocupação eletrônica (ΔN) seja igual a diferença de carga (ΔZ). A Fig. 1.1 mostra este processo autoconsistente. É importante mencionar que durante o processo autoconsistente pode ocorrer a existência de estados ligados (EL). Existirá estados ligados acima do topo da banda, quando o potencial efetivo for maior do que o potencial crítico repulsivo dado por:

$$V_{crit}^R = \frac{1}{g_{00}^\sigma(\epsilon_{topo})} \quad (1.42)$$

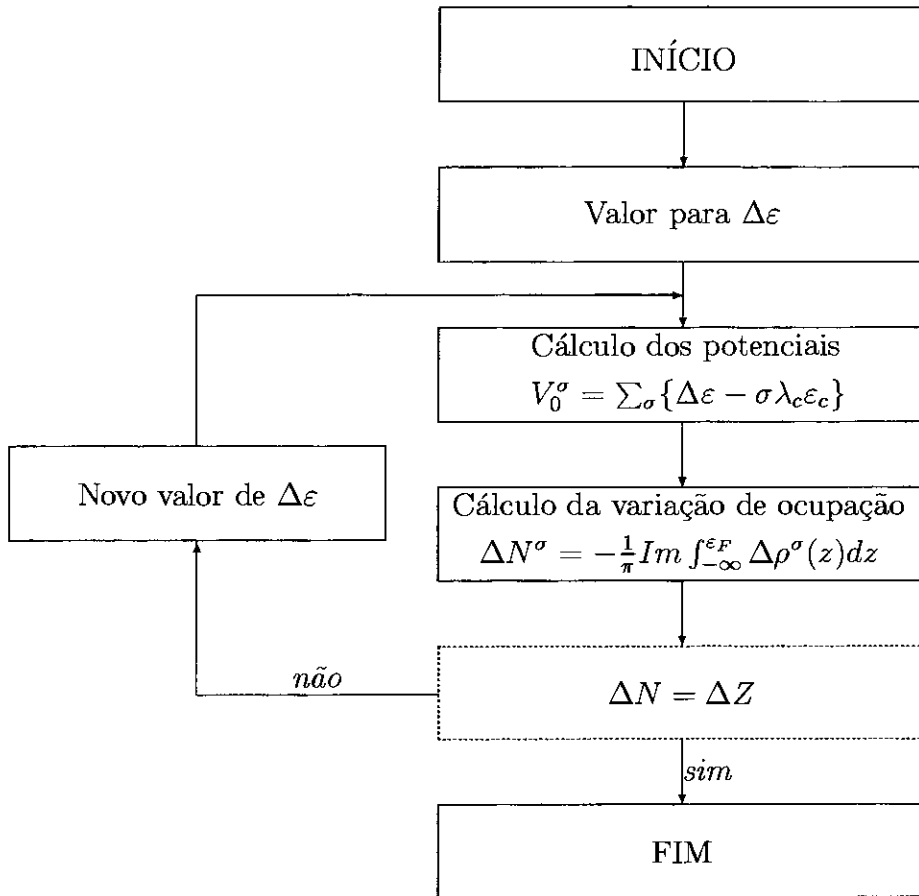


Figura 1.1: Fluxograma para a autoconsistência.

e existirá estados ligados abaixo do baixo da banda, quando o módulo do potencial efetivo atrativo for maior do que o módulo do potencial crítico atrativo dado por:

$$V_{crit}^A = \frac{1}{g_{00}^\sigma(\varepsilon_{baixo})} \quad . \quad (1.43)$$

O estado ligado estará ocupado se a sua energia estiver abaixo do nível de Fermi. A amplitude do estado ligado é calculada por [49]

$$A_{EL} = \frac{(g_{00}^\sigma(\varepsilon_{EL}))^2}{\left| \frac{\partial g_{00}^\sigma(z)}{\partial z} \right|_{\varepsilon_{EL}}} \quad . \quad (1.44)$$

1.2.3 Momento magnético e campo hiperfino

O número de ocupação eletrônica local no sítio da impureza tem uma contribuição proveniente dos estados estendidos e uma contribuição proveniente dos eventuais estados ligados existentes, casos estes estejam ocupados. A contribuição dos estados estendidos é obtido integrando a densidade de estados até o nível de Fermi e a contribuição dos estados ligados é dada pela sua amplitude. Portanto tem-se:

$$n_0^\sigma = \int_{\varepsilon_{baixo}}^{\varepsilon_F} \rho_0^\sigma(z) dz + \frac{(g_{00}^\sigma(\varepsilon_{EL}))^2}{\left| \frac{\partial g_{00}^\sigma(z)}{\partial z} \right|_{\varepsilon_{EL}}} \quad . \quad (1.45)$$

Nesta relação a densidade de estados local $\rho_0^\sigma(z)$ no sítio da impureza é obtida por

$$\rho_0^\sigma(z) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{00}^\sigma(z) \quad , \quad (1.46)$$

onde a função de Green local $G_{00}^\sigma(z)$ no sítio da impureza, é obtida fazendo “ $j = l = 0$ ”,

na Eq. (1.34),

$$G_{00}^{\sigma}(z) = \frac{g_{00}^{\sigma}(z)}{\alpha^2 - g_{00}^{\sigma}(z)[(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^{\sigma}]} \quad (1.47)$$

A função de Green local não perturbada $g_{00}^{\sigma}(z)$ é obtida pela parte real da transformada de Hilbert de uma densidade de estados modelo $\rho(\varepsilon)$. Isto é:

$$g_{00}^{\sigma}(z) = \int \frac{\rho(\varepsilon)}{z - \varepsilon} d\varepsilon \quad (1.48)$$

O momento magnético total no sítio da impureza, m_0 , é calculado por

$$m_0 = 4(n_0^{\uparrow} - n_0^{\downarrow}), \quad (1.49)$$

onde o fator 4 representa a degenerescência dos estados $s-p$. O campo hiperfino devido a polarização dos elétrons de condução (CEP) é obtido por:

$$B_{hf} = A(Z_{imp})m_0, \quad (1.50)$$

onde $A(Z_{imp})$ é o acoplamento de Fermi-Segrè, estimado por Campbell [13], listados no apêndice A.

1.3 Resultados numéricos

Nesta seção são apresentados os resultados teóricos obtidos para as sistemáticas de momentos magnéticos e campos hiperfinos para os casos de impurezas $4s-p$, $5s-p$, $6s-p$ e impurezas nobres (Cu , Ag , Au) diluídas em matrizes de Gd e Ni . Antes de

calcular os momentos magnéticos e os campos hiperfinos é necessário determinar auto-consistentemente os potenciais V^σ através da condição de blindagem de Friedel. Para realizar esta autoconsistência é necessário definir um conjunto de parâmetros específicos para o problema. Com relação a descrição dos estados s - p , foi adotado uma densidade de estados parabólica do tipo Moriya [23] dada por

$$\begin{cases} \rho(\varepsilon) = \frac{3}{4W} \left(1 - \left(\frac{\varepsilon}{W}\right)^2\right) & , \text{ se } -W < \varepsilon < W \\ \rho(\varepsilon) = 0 & , \text{ se } |\varepsilon| > W \end{cases} \quad (1.51)$$

onde W é a semi largura de banda. A Fig. 1.2 mostra esta densidade de estados.

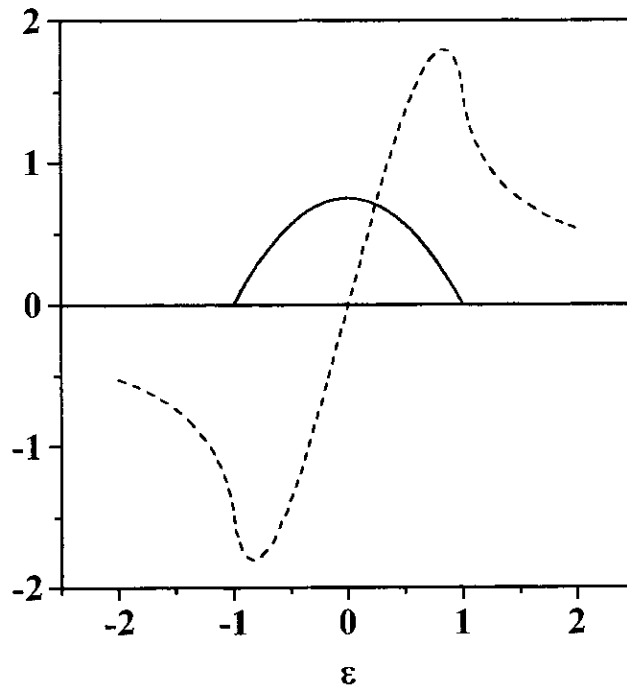


Figura 1.2: A linha cheia representa a densidade de estados $\rho(\varepsilon)$ parabólica do tipo Moriya e a linha pontilhada é a parte real da sua transformada de Hilbert. A energia está em unidade de semi largura de banda.

O número de ocupação dos elétrons de condução da matriz (n_c) por átomo

de Gd foi utilizado “ $n_c = 0,8$ ” elétrons [50] enquanto que para a matriz de Ni foi utilizado “ $n_c = 0,6$ ” elétrons [51]. O momento magnético m_c induzido pela banda d nos estados $s-p$ da matriz foi tomado proporcional e antiparalelo à magnetização da banda d . Nesta tese foram utilizados os seguintes valores “ $m_c(Gd) = -0,05\mu_B$ ” e “ $m_c(Ni) = -0,05\mu_B$ ” [23, 30]. Estes valores das magnetizações são utilizados para determinar os deslocamentos ε_c entre as bandas $s-p$ de spins opostos na matriz. O parâmetro α associado ao tunelamento envolvendo o sítio da impureza é determinado levando em consideração a superposição das funções de ondas atômicas da impureza e dos átomos da matriz. Por exemplo, ao introduzir uma impureza com uma função de onda mais estendida do que a função de onda atômica dos átomos da matriz, a superposição das funções de onda no sítio da impureza aumenta. Desta forma, pode-se esperar que os tunelamentos $t_{0l\sigma}$ envolvendo o sítio da impureza deva ser maior do que os tunelamentos envolvendo somente sítios ocupados por átomos da matriz. Neste caso devemos ter “ $\alpha > 1$ ”. No caso contrário, isto é, impurezas que possuem funções de onda menos estendidas que as funções de onda da matriz, deveremos ter “ $\alpha < 1$ ”. Com estas considerações, tem-se que para o problema de impurezas $s-p$ e nobres diluídas em matrizes de Gd e Ni , este parâmetro diminui ao se passar do início para o final de uma mesma série $s-p$ e diminui de baixo para cima na coluna na tabela periódica [39]. As Figs. 1.3 e 1.4 mostram a variação do parâmetro α para as impurezas $4s-p$, $5s-p$ e $6s-p$ diluídas em matrizes de Gd e Ni . Note que no caso da matriz de Gd , este parâmetro é sempre menor do que 1 para todas as séries $s-p$. No caso da matriz de Ni , este parâmetro é menor do que 1 para a série $4s-p$ e maior do que 1 para as séries $5s-p$ e $6s-p$.

Um outro parâmetro importante é “ $\lambda_c = \varepsilon_0/\varepsilon_c$ ”, que é relacionado à mag-

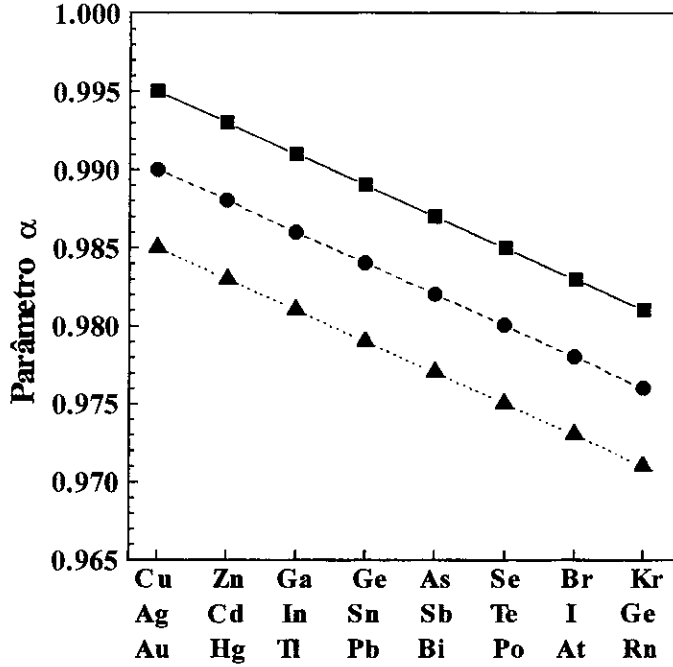


Figura 1.3: Parâmetro α para impurezas 4s-p (quadrado), 5s-p (circulo) e 6s-p (triângulo) colocadas em matriz de Gd. As linhas são guias para os olhos.

netização transferida a partir dos sítios da matriz para o sítio da impureza. Nesta tese foram utilizados os valores de λ_c constantes ao longo de uma mesma série $s-p$. Foram utilizados os valores mostrados na Tab. 1.1.

	$\lambda_c^{(Gd)}$	$\lambda_c^{(Ni)}$
4s-p	0,28	0,43
5s-p	0,23	0,44
6s-p	0,20	0,45

Tabela 1.1: Parâmetro λ_c utilizados para o cálculos de sistemáticas de impurezas 4s-p, 5s-p e 6s-p diluídas em matrizes de Gd e Ni.

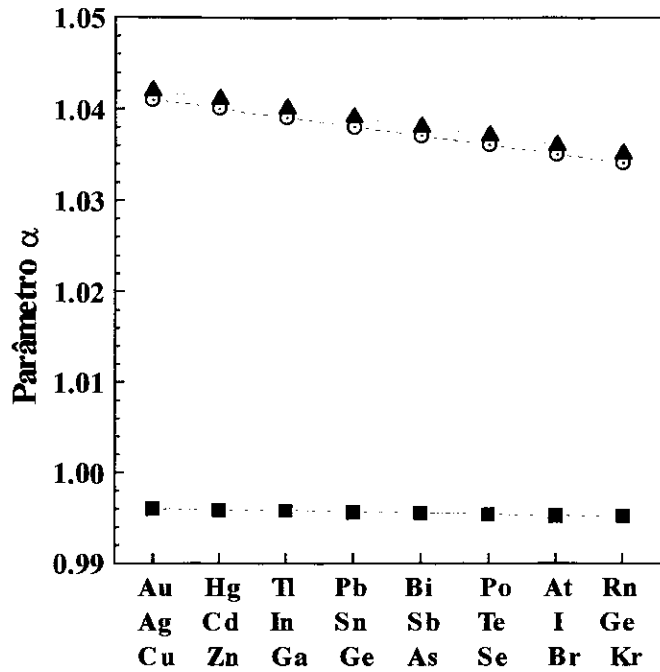


Figura 1.4: Parâmetro α para impurezas 6s-p (triângulo), 5s-p (círculo) e 4s-p (quadrado) colocadas em matriz de Ni.

Utilizando o conjunto de parâmetros discutidos anteriormente, foram calculados autoconsistentemente as sistemáticas dos momentos magnéticos das impurezas $4s-p$ e $5s-p$ diluídos em matriz de *Gd* e $4s-p$, $5s-p$ e $6s-p$ diluídos em matriz de *Ni*, mostrados nas Figs. 1.5–1.9.

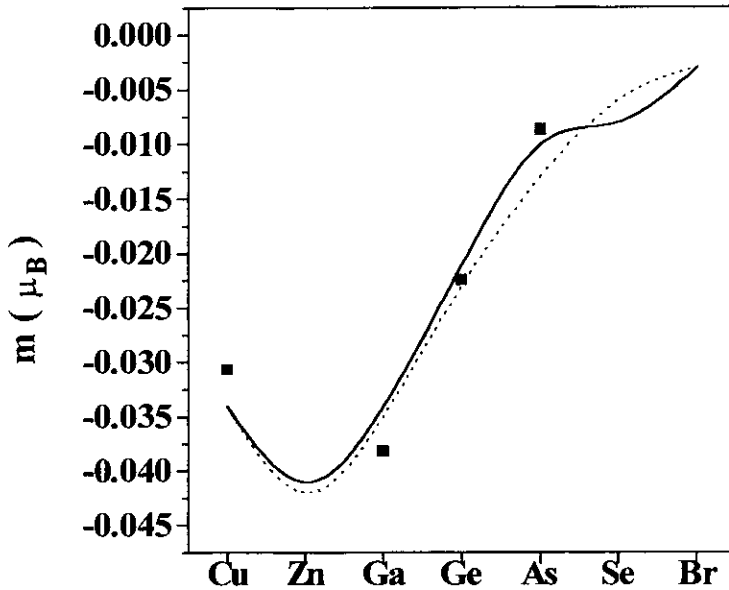


Figura 1.5: Resultados numéricos autoconsistentes para momentos magnéticos em impurezas 4s-p na matriz de Gd. A linha cheia (pontilhada) corresponde ao cálculo incluindo (não incluindo) desordem no tunelamento. Os quadrados representam os resultados experimentais inferidos a partir de $B_{hf}(exp)/A(Z_{imp})$.

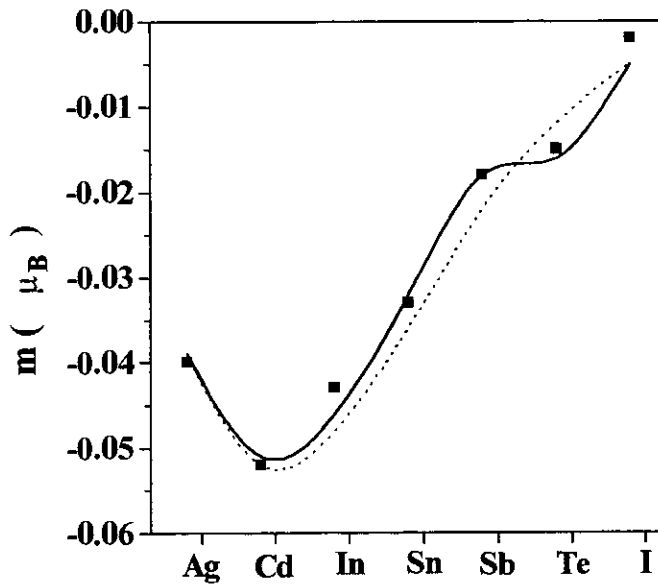


Figura 1.6: Resultados numéricos autoconsistentes para momentos magnéticos em impurezas 5s-p na matriz de Gd. A linha cheia (pontilhada) corresponde ao cálculo incluindo (não incluindo) desordem no tunelamento. Os quadrados representam os resultados experimentais inferidos a partir de $B_{hf}(exp)/A(Z_{imp})$.

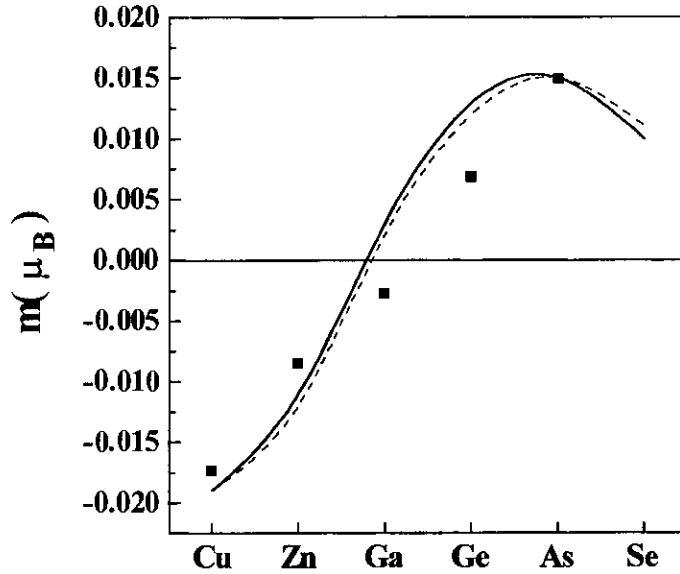


Figura 1.7: Resultados numéricos autoconsistentes para momentos magnéticos em impurezas 4s-p na matriz de Ni. A linha cheia (pontilhada) corresponde ao cálculo incluindo (não incluindo) desordem no tunelamento. Os quadrados representam os resultados experimentais inferidos a partir de $B_{hf}(exp)/A(Z_{imp})$.

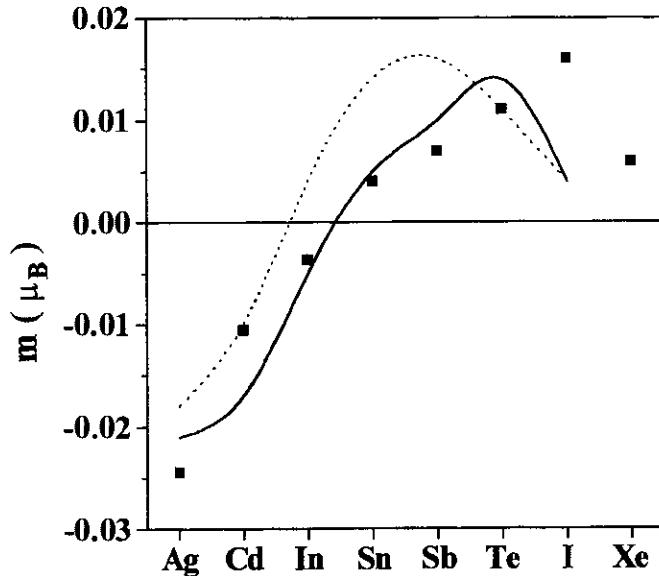


Figura 1.8: Resultados numéricos autoconsistentes para momentos magnéticos em impurezas 5s-p na matriz de Ni. A linha cheia (pontilhada) corresponde ao cálculo incluindo (não incluindo) desordem no tunelamento. Os quadrados representam os resultados experimentais inferidos a partir de $B_{hf}(exp)/A(Z_{imp})$.

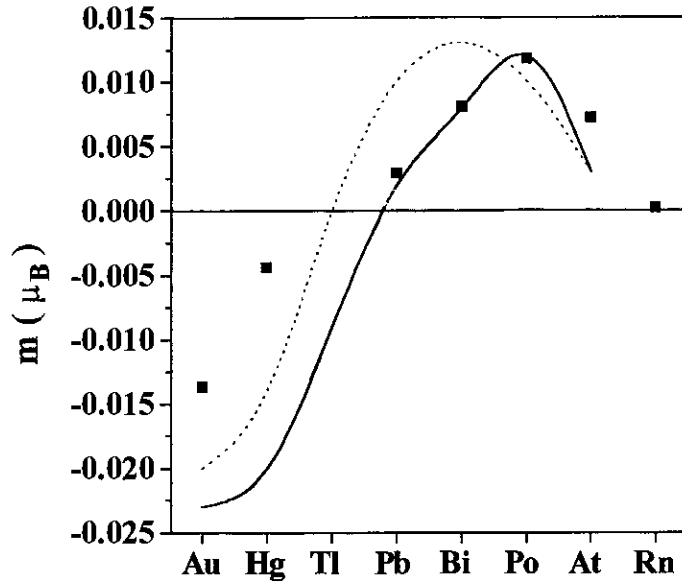


Figura 1.9: Resultados numéricos autoconsistentes para momentos magnéticos em impurezas $6s-p$ na matriz de Ni. A linha cheia (pontilhada) corresponde ao cálculo incluindo (não incluindo) desordem no tunelamento. Os quadrados representam os resultados experimentais inferidos a partir de $B_{hf}(exp)/A(Z_{imp})$.

Os campos hiperfinos calculados para as impurezas $4s-p$ e $5s-p$ na matriz de *Gd*, foram obtidos a partir da Eq. (1.50), para os correspondentes $A(Z_{imp})$, são mostrados nas Figs. 1.10 e 1.11. Os campos hiperfinos para as impurezas $4s-p$, $5s-p$ e $6s-p$ na matriz de *Ni*, são mostrados nas Figs. 1.12—1.14. Nestas figuras, as linhas cheias correspondem ao cálculo realizado considerando desordem no tunelamento, descrita pelo parâmetro α mostrados nas Figs. 1.3 e 1.4 enquanto que as linhas pontilhadas representam o cálculo realizado considerando-se somente o potencial local devido a diferença de carga e a polarização da banda $s-p$ da matriz, o que corresponde a fazer “ $\alpha = 1$ ” no modelo descrito neste capítulo. Nestas figuras pode ser visto que no caso da matriz de *Gd*, o campo hiperfino no sítio da impureza é sempre negativo, enquanto que no caso da matriz de *Ni* ocorre

uma troca de sinal na sistemática do campo hiperfino no meio da série. Os resultados teóricos mostram uma boa tendência para a sistemática dos dados experimentais [47]. Para as impurezas do final da série *s-p*, existem algumas discrepâncias entre os resultados aqui obtidos e os dados experimentais, que podem ser associadas às limitações do modelo simples do tipo Daniel-Friedel.

O comportamento do campo hiperfino no sítio da impureza (troca de sinal no caso do *Ni* ou permanência do sinal no caso do *Gd*) está diretamente relacionada com o parâmetro λ_c . Por exemplo, se todos os outros parâmetros são fixos, dois diferentes regimes aparecem: para $\lambda_c > \lambda_{crit}$ há uma troca de sinal do campo hiperfino ao longo da série *s-p* e para $\lambda_c < \lambda_{crit}$, há a permanência do sinal do campo hiperfino ao longo da série *s-p* [24].

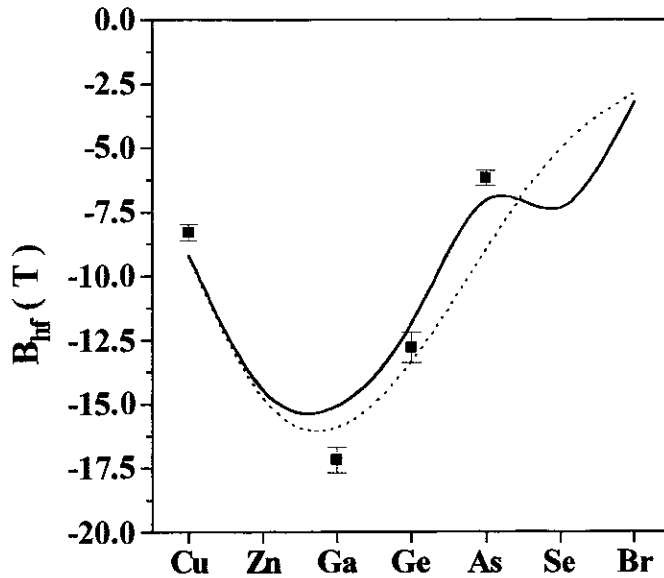


Figura 1.10: Sistemática dos campos hiperfinos em impurezas 4s-p na matriz de Gd. A linha cheia (pontilhada) corresponde ao cálculo incluindo (não incluindo) desordem no tunelamento. Os quadrados representam os dados experimentais [47].

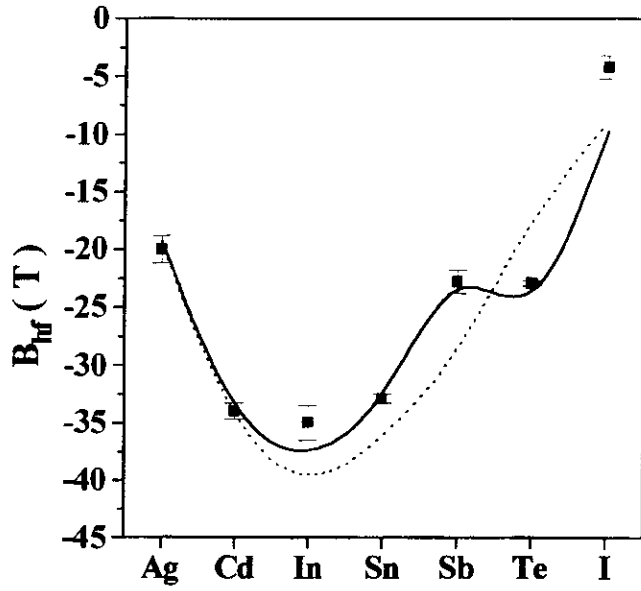


Figura 1.11: Sistemática de campos hiperfinos de impurezas 5s-p em Gd. A linha cheia (pontilhada) corresponde ao cálculo incluindo (não incluindo) desordem no tunelamento. Os quadrados representam os dados experimentais [47].

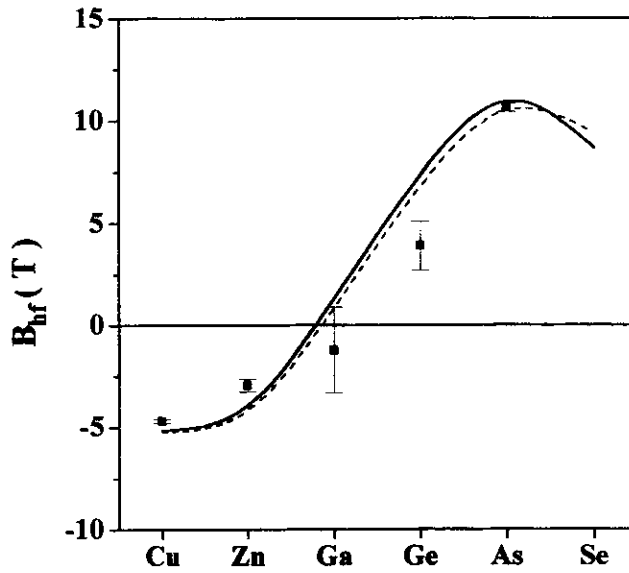


Figura 1.12: Sistemática de campos hiperfinos de impurezas 4s-p em matriz de Ni. A linha cheia (pontilhada) corresponde ao cálculo incluindo (não incluindo) desordem no tunelamento. Os quadrados representam os dados experimentais [47].

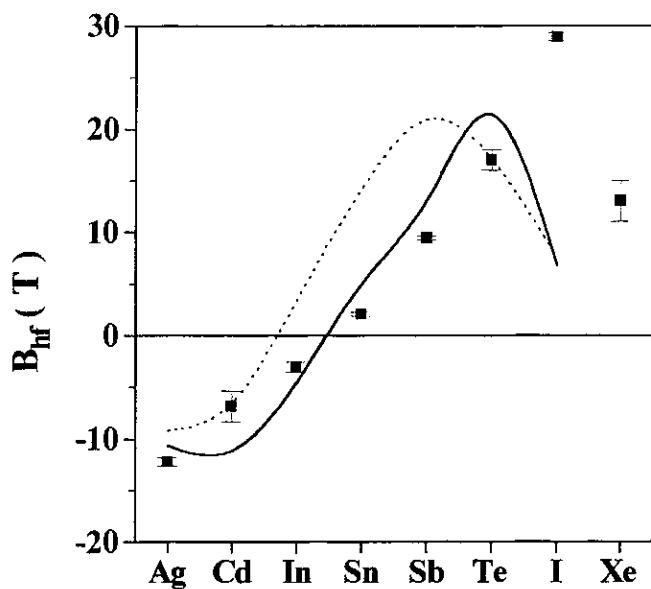


Figura 1.13: Sistemática de campos hiperfinos de impurezas 5s-p diluídas em matrizes de Ni. A linha cheia (pontilhada) corresponde ao cálculo incluindo (não incluindo) desordem no tunelamento. Os quadrados representam os dados experimentais [47].

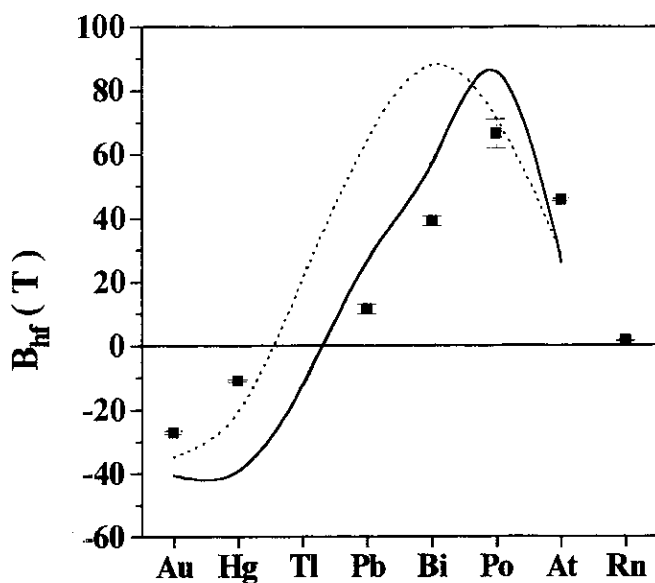


Figura 1.14: Sistemática de campos hiperfinos de impurezas 6s-p diluídas em matriz de Ni. A linha cheia (pontilhada) corresponde ao cálculo incluindo (não incluindo) desordem no tunelamento. Os quadrados representam os dados experimentais [47].

As impurezas nobres isoeletrônicas, *Cu*, *Ag* e *Au*, em matrizes de *Gd* ou *Ni*, podem ser consideradas como sendo as primeiras impurezas *s-p* não magnéticas para cada série *s-p*. A medida que estas impurezas provocam um distúrbio na banda de condução dos elétrons *s-p* da matriz, então afetando a magnetização transferida, um elétron de spin σ “*sente*” uma mudança no deslocamento local “ $\varepsilon_0 = \lambda_c \varepsilon_c$ ”, que depende da natureza dos níveis das camadas mais internas [24]. Desta forma, no presente modelo, a menos do parâmetro α já discutido anteriormente, o parâmetro λ_c também é levado em conta para o efeito de período. No caso da matriz de *Gd* ($[Xe^{54}]4f^75d6s^2$), quando se vai do *Cu* para o *Au*, se passa de uma configuração mais interna $3d^{10}$ para uma $5d^{10}$. Todavia a perturbação local criada pelas camadas mais internas em relação à banda de condução do *Gd* é muito maior quando se considera o sistema *CuGd* do que quando comparado ao sistema *AuGd*. Então devemos ter: $\lambda_c(Cu) > \lambda_c(Ag) > \lambda_c(Au)$. Por outro lado, no caso da matriz de *Ni* se obtém: $\lambda_c(Cu) < \lambda_c(Ag) < \lambda_c(Au)$. Estas peculiaridades estão ilustradas nas Figs. 1.15 e 1.16, onde os resultados autoconsistentes reproduzem bem os dados experimentais para os campos hiperfinos [52].

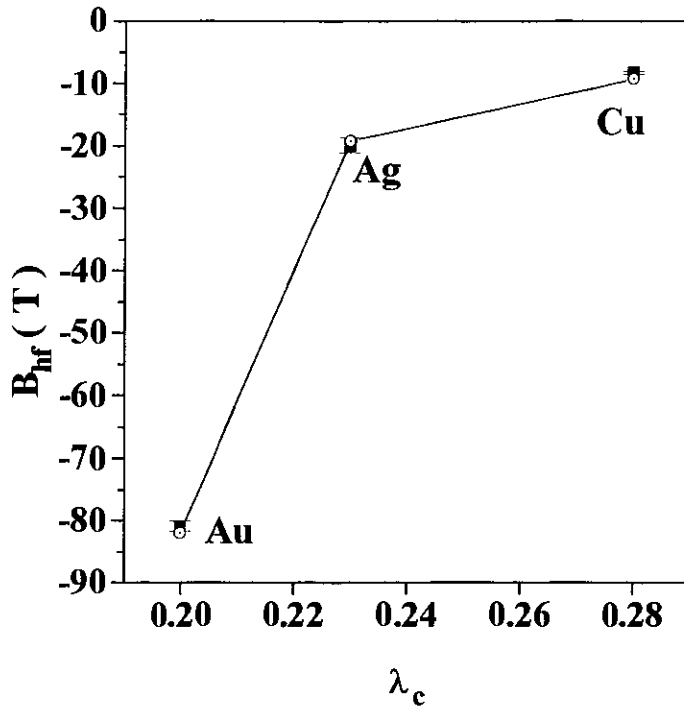


Figura 1.15: Campos hiperfinos para as impurezas nobres diluídas em matriz de Gd.

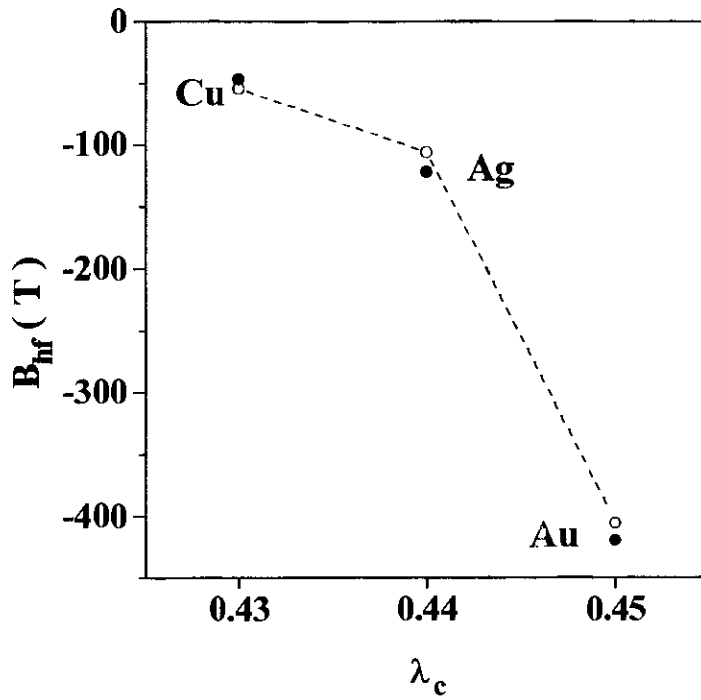


Figura 1.16: Campos hiperfinos para as impurezas nobres diluídas em matrizes de Ni.

Capítulo 2

Campos magnéticos hiperfinos de impurezas de terras raras em matrizes de *Fe* e *Ni*: contribuição não-orbital

2.1 Introdução

No capítulo anterior, foram estudadas as sistemáticas dos momentos magnéticos e campos hiperfinos para impurezas *s-p* e nobres diluídas em matrizes metálicas de *Gd* e *Ni*, onde a principal contribuição para o campo hiperfino é proveniente dos elétrons de condução. Neste capítulo, são estudados os campos hiperfinos de impurezas de terras raras introduzidas em matrizes metálicas ferromagnéticas de *Fe* e *Ni*. Neste caso, além da contribuição dos elétrons de condução (*CEP*) para o campo hiperfino, existem também

as contribuições dos elétrons- d do caroço (CP) e uma contribuição orbital.

A motivação principal deste capítulo é incorporar as impurezas de terras-raras nas sistemáticas de campos magnéticos hiperfinos de impurezas $5d$ diluídas em matrizes de metais de transição. Nesta tese foi estudada somente a contribuição não orbital (isto é, a contribuição de polarização dos elétrons de condução e polarização dos elétrons- d do caroço) para os campos hiperfinos de impurezas de terras raras diluídas em matrizes de Fe e Ni . Para tal finalidade foi feita uma adaptação do modelo estendido Wolff-Clogston [9, 10], aplicado recentemente para o estudo de campos hiperfinos e momentos magnéticos locais em impurezas de transição diluídas em matriz de Fe [39]. Neste modelo, são considerados a perturbação de carga local, perturbação de primeiros vizinhos devido a presença de impurezas e uma aproximação de Hartree-Fock para o tratamento da interação elétron-elétron.

Uma aplicação do modelo foi feita para o estudo dos campos hiperfinos em sítios de impurezas de terras-raras La , Lu e Gd diluídas em matrizes de Fe e Ni , onde não existe contribuição orbital e os resultados obtidos estão de acordo com os dados experimentais. Os outros elementos de terras-raras exibem um momento angular orbital não nulo, que fornecem a maior contribuição para o campo hiperfino total. Utilizando este mesmo modelo, foi calculada a contribuição não orbital e por comparação com os dados experimentais foi estimada a contribuição orbital e os sinais dos campos magnéticos hiperfinos em impurezas de Eu , Tb e Yb diluídas em matrizes de Fe e Ni .

2.2 Formulação Teórica

Na descrição teórica deste problema, é feita a hipótese de que toda a blindagem da diferença de carga é realizada pela banda d . A banda $s-p$ será considerada somente para cálculo do campo hiperfino, sendo que o momento magnético m_c no sítio da impureza é considerado proporcional ao momento magnético m_d da matriz. O Hamiltoniano da matriz, Fe e Ni , incluindo somente os estados d , na aproximação de sub-bandas idênticas única pode ser representado por:

$$H_0 = \sum_{j,\sigma} \varepsilon_d^h d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{j,l,\sigma} t_{jl}^{hh} d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + U^h \sum_j n_{j\uparrow}^d n_{j\downarrow}^d \quad , \quad (2.1)$$

onde ε_d^h ($h = Fe$ ou Ni) é o centro da banda d , $d_{j\sigma}^\dagger$ ($d_{j\sigma}$) é o operador de criação (aniquilação) de elétrons com spin σ no sítio j , t_{jl}^{hh} é o tunelamento de elétrons entre os sítios j e l ocupados por átomos da matriz, $n_{j\sigma}$ é o operador número ($n_{j\sigma}^d = d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma}$), U^h é o parâmetro de interação Coulombiana.

A introdução de uma única impureza de terra rara no sítio “ $j = 0$ ” induz os seguintes efeitos:

(i) uma mudança local no parâmetro da interação Coulombiana “ $U^I \neq U^h$ ”;

(ii) o tunelamento envolvendo o sítio da impureza é significativamente alterado em relação ao tunelamento envolvendo somente sítios ocupados por átomos da matriz;

(iii) uma mudança local no nível de energia $\varepsilon_d^I \neq \varepsilon_d^h$;

(iv) no caso de impurezas magnéticas como Gd , um campo magnético local que produz um deslocamento adicional entre as bandas d de spins opostos.

O Hamiltoniano para este problema de uma única impureza de terra rara introduzida em matrizes de *Fe* ou *Ni* é dado por:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{j \neq 0, \sigma} \varepsilon_d^h d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{j \neq l \neq 0, \sigma} t_{jl\sigma}^{hh} d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + U^h \sum_{j \neq 0} n_{j\uparrow}^d n_{j\downarrow}^d + \sum_{l \neq 0} \sum_{\sigma} t_{0l\sigma}^{lh} (d_{0\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + d_{l\sigma}^\dagger d_{0\sigma}) + \\ & + \sum_{\sigma} \varepsilon_d^I d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} + U^I n_{0\uparrow}^d n_{0\downarrow}^d - J_{df} \langle J_0^f \rangle S_0^d \quad , \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde J_{df} é um parâmetro de interação entre os elétrons itinerantes d e os spins $4f$ localizados da terra rara. $\langle J_0^f \rangle$ representa o valor médio do momento angular total da terra rara. No caso de impurezas não magnéticas como *La* e *Lu* o último termo deste Hamiltoniano é desprezível. De forma análoga ao adotado no capítulo anterior, este problema de impureza é tratado escrevendo o Hamiltoniano \mathcal{H} , Eq. (2.2), em termos do Hamiltoniano da matriz (H_0) mais uma perturbação devido a introdução da impureza. Isto é feito incluindo no Hamiltoniano \mathcal{H} , Eq. (2.2), para o sítio “ $j = 0$ ” os termos correspondentes para os átomos da matriz. Desta forma, pode-se reescrever o Hamiltoniano, Eq. (2.2) como

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{j, \sigma} \varepsilon_d^h d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{j, l, \sigma} t_{jl\sigma}^{hh} d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + U^h \sum_j n_{j\uparrow}^d n_{j\downarrow}^d + \sum_{l \neq 0, \sigma} (t_{0l\sigma}^{lh} - t_{0l\sigma}^{hh}) (d_{0\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + d_{l\sigma}^\dagger d_{0\sigma}) + \\ & + \sum_{\sigma} (\varepsilon_d^I - \varepsilon_d^h) d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} + (U^I - U^h) n_{0\uparrow}^d n_{0\downarrow}^d - J_{df} \langle J_0^f \rangle S_0^d \quad . \end{aligned} \quad (2.3)$$

Uma grande dificuldade apresentada neste problema consiste no tratamento da interação Coulombiana entre os elétrons d . Adotou-se ao longo desta tese a aproximação Hartree-Fock, que consiste em escrever o termo $n_{j\uparrow}^d n_{j\downarrow}^d$ como

$$n_{j\uparrow}^d n_{j\downarrow}^d = \sum_{\sigma} \langle n_{j-\sigma}^d \rangle n_{j\sigma}^d \quad . \quad (2.4)$$

Com esta aproximação e lembrando que a diferença nos tunelamentos, $(t_{0l\sigma}^{Ih} - t_{0l\sigma}^{hh})$, é parametrizada da seguinte forma

$$(t_{0l\sigma}^{Ih} - t_{0l\sigma}^{hh}) = \tau t_{0l\sigma}^{hh} \quad , \quad (2.5)$$

pode-se reescrever o Hamiltoniano da Eq. (2.3) como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{j,\sigma} \varepsilon_d^h d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{j,l,\sigma} t_{jl\sigma}^{hh} d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + U^h \sum_j \sum_\sigma \langle n_{j-\sigma}^d \rangle n_{j\sigma}^d + \tau \sum_{l \neq 0} \sum_\sigma t_{0l\sigma}^{hh} (d_{0\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + d_{l\sigma}^\dagger d_{0\sigma}) + \\ & + \sum_\sigma \Delta \varepsilon d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} + (U^I - U^h) \sum_\sigma \langle n_{0-\sigma}^d \rangle n_{0\sigma}^d - \frac{1}{2} \sum_\sigma \sigma J_{df} \langle J_0^f \rangle n_{0\sigma}^d \quad , \end{aligned} \quad (2.6)$$

onde τ é um fator de proporcionalidade dependente da superposição das funções de ondas atômicas da impureza e da matriz; $\Delta \varepsilon = (\varepsilon_d^I - \varepsilon_d^h)$ e $S_0^d = \frac{1}{2} \sum_\sigma \sigma n_{0\sigma}^d$.

A ocupação eletrônica nos átomos da matriz $\langle n_{j-\sigma}^d \rangle$ é considerada independente do sítio, isto é:

$$\langle n_{j-\sigma}^d \rangle = \langle n_{-\sigma}^d \rangle \quad , \quad (2.7)$$

e a ocupação eletrônica no sítio da impureza pode ser escrito como:

$$\langle n_{0-\sigma}^d \rangle = \langle n_{-\sigma}^d \rangle + \delta \langle n_{0-\sigma}^d \rangle \quad . \quad (2.8)$$

onde $\langle n_{-\sigma}^d \rangle$ é a ocupação da matriz e $\delta \langle n_{0-\sigma}^d \rangle$ é uma pequena variação local causada pela presença da impureza. Com estas definições o Hamiltoniano (2.6) é reescrito na forma:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} = & \sum_{j,\sigma} \varepsilon_d^h d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{j,l,\sigma} t_{jl}^{hh} d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + \sum_j \sum_\sigma U^h \langle n_{-\sigma}^d \rangle n_{j\sigma}^d + \sum_\sigma \Delta \varepsilon d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} + \\
& + \sum_\sigma \left((U^I - U^h) \langle n_{-\sigma}^d \rangle + (U^I - U^h) \delta \langle n_{0-\sigma}^d \rangle \right) n_{0\sigma}^d - \frac{1}{2} \sum_\sigma \sigma J_{df} \langle J_0^f \rangle n_{0\sigma}^d + \\
& + \tau \sum_{i \neq 0} \sum_\sigma t_{0i\sigma} (d_{0\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + d_{i\sigma}^\dagger d_{0\sigma}) \quad . \quad (2.9)
\end{aligned}$$

Neste Hamiltoniano, o termo $U^h \delta \langle n_{0-\sigma}^d \rangle$ se anula, pois indica que o sítio $j = 0$ está ocupado por um átomo da matriz e segundo a hipótese feita nas Eqs. (2.7) e (2.8), $\delta \langle n_{0-\sigma}^d \rangle = 0$. Note que este Hamiltoniano também possui a forma

$$\mathcal{H} = H_0 + V^\sigma \quad , \quad (2.10)$$

onde H_0 é o Hamiltoniano da matriz pura Eq. (2.11), na aproximação Hartree-Fock pode ser representado como

$$H_0 = \sum_{j,\sigma} \varepsilon_d^h d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{j,l,\sigma} t_{jl}^{hh} d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + \sum_j \sum_\sigma U^h \langle n_{-\sigma}^d \rangle n_{j\sigma}^d \quad , \quad (2.11)$$

e o potencial da impureza é dado por

$$V^\sigma = \sum_\sigma \left(\Delta \varepsilon + \Delta U \langle n_{-\sigma}^d \rangle + U^I \delta \langle n_{0-\sigma}^d \rangle - \frac{1}{2} \sigma J_{df} \langle J_0^f \rangle \right) d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} + \tau \sum_{i \neq 0} \sum_\sigma t_{0i\sigma}^{hh} (d_{0\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + d_{i\sigma}^\dagger d_{0\sigma}) \quad , \quad (2.12)$$

onde $\Delta U = (U^I - U^h)$.

2.2.1 Cálculo do propagador $G_{jl}^\sigma(z)$

O propagador $G_{jl}^\sigma(z)$, onde “ $z = \varepsilon + i0$ ” é obtido via equação de Dyson,

$$G_{jl}^\sigma(z) = g_{jl}^\sigma(z) + g_{j0}^\sigma(z)V^\sigma G_{0l}^\sigma(z) \quad , \quad (2.13)$$

onde $g_{jl}^\sigma(z)$ é o propagador para a matriz não perturbada e $G_{jl}^\sigma(z)$ é o propagador para o sistema com impureza. Substituindo o potencial dado pela Eq. (2.12), obtém-se a equação de Dyson na forma:

$$G_{jl}^\sigma(z) = g_{jl}^\sigma(z) + g_{j0}^\sigma(z)V_0^\sigma G_{0l}^\sigma(z) + \tau g_{j0}^\sigma(z) \left[\sum_{m \neq 0} t_{0m\sigma} G_{ml}^\sigma(z) \right] + \tau \left[\sum_{m \neq 0} g_{jm}^\sigma(z) t_{m0\sigma} \right] G_{0l}^\sigma(z) \quad , \quad (2.14)$$

onde o potencial local V_0^σ é dado por

$$V_0^\sigma = \Delta\varepsilon + \Delta U \langle n_{-\sigma}^d \rangle + U^I \delta \langle n_{0-\sigma}^d \rangle - \frac{1}{2} \sigma J_{df} \langle J_0^f \rangle \quad . \quad (2.15)$$

Este potencial pode ser colocado na forma

$$V_0^\sigma = \Delta\varepsilon + U^I \langle n_{0-\sigma}^d \rangle - U^h \langle n_{-\sigma}^d \rangle - \frac{1}{2} \sigma J_{df} \langle J_0^f \rangle \quad . \quad (2.16)$$

Observe que o propagador da Eq. (2.14) tem a mesma forma do propagador $G_{jl}^\sigma(z)$ estudado no capítulo anterior (Eq. (1.18)). A única diferença está contida no potencial V_0^σ que contém um termo de interação Coulombiana entre os elétrons itinerantes d e um termo de interação de troca entre os elétrons itinerantes d e os níveis localizados f . Portanto, utilizando o mesmo procedimento do capítulo anterior, os termos entre colchetes

do propagador $G_{jl}^\sigma(z)$ da Eq. (2.14) podem ser escritos como

$$\left[\sum_{m \neq 0} g_{jm}^\sigma(z) t_{m0\sigma} \right] = (z - \varepsilon_h) g_{j0}^\sigma(z) - \delta_{0l} \quad , \quad (2.17)$$

e

$$\left[\sum_{p \neq 0} t_{0p\sigma} G_{pl}^\sigma(z) \right] = \frac{1}{\tau + 1} [(z - \varepsilon_h - V_0^\sigma) G_{0l}^\sigma(z) - \delta_{0l}] \quad . \quad (2.18)$$

Substituindo as expressões (2.17) e (2.18) na Eq. (2.14) seguindo o mesmo procedimento do capítulo anterior obtém-se finalmente que:

$$\begin{aligned} G_{jl}^\sigma(z) = & g_{jl}^\sigma(z) + g_{j0}^\sigma(z) \frac{(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma}{\alpha^2 - g_{00}^\sigma(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma]} g_{0l}^\sigma(z) + \\ & - (\alpha - 1) \frac{(\alpha - 1) g_{00}^\sigma(z) \delta_{j0} \delta_{0l} - \alpha (\delta_{j0} g_{0l}^\sigma(z) + g_{j0}^\sigma(z) \delta_{0l})}{\alpha^2 - g_{00}^\sigma(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma]} \quad , \quad (2.19) \end{aligned}$$

onde “ $\alpha \equiv \tau + 1$ ”.

2.2.2 Regra de soma de Friedel generalizada

De forma análoga ao capítulo 1, a variação total na densidade de estados pode ser calculada por

$$\Delta \rho^\sigma(z) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{-(\alpha^2 - 1) g_{00}^\sigma(z) - [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma] \partial g_{00}^\sigma(z) / \partial z}{\alpha^2 - g_{00}^\sigma(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \varepsilon_h) + V_0^\sigma]} \right\} \quad . \quad (2.20)$$

A variação total na ocupação eletrônica é obtida através da integração da Eq. (2.20) até o nível de Fermi ε_F ,

$$\Delta N^\sigma = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \Delta \rho^\sigma(z) dz = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \ln \left\{ \alpha^2 - g_{00}^\sigma(\varepsilon_F) \left[(\varepsilon_F - \varepsilon_h)(\alpha^2 - 1) + V_0^\sigma \right] \right\} . \quad (2.21)$$

Os potenciais V_0^σ são determinados autoconsistentemente usando a condição de blindagem de Friedel, para a diferença de carga total

$$\Delta Z = \Delta N^\uparrow + \Delta N^\downarrow . \quad (2.22)$$

Esta autoconsistência é mais complexa do que a descrita no capítulo anterior, isto porque os potenciais locais V_0^σ contém um termo de carga e um termo dependente da ocupação média no sítio da impureza. Esta autoconsistência é feita em duas etapas da seguinte forma: a partir de valores iniciais fixos para a ocupação eletrônica local no sítio da impureza $\langle n_{0-\sigma}^d \rangle$, escolhe-se um valor inicial para a diferença de energia $\Delta\varepsilon$ e obtém-se os potenciais locais V_0^σ dado pela relação (2.16). Com estes potenciais, calcula-se a variação total na ocupação eletrônica (ΔN) através da Eq.(2.21). Este número deve ser igual a diferença carga introduzida pela impureza (ΔZ). Caso contrário escolhe-se novos valores para a diferença de energia ($\Delta\varepsilon$) e recalcula-se novos potenciais locais V_0^σ , sempre mantendo fixo o número de ocupação eletrônica $\langle n_{0-\sigma}^d \rangle$ e repete-se todo processo até que a variação na ocupação local ΔN seja igual a diferença de carga ΔZ . Neste ponto está completa a primeira etapa da autoconsistência.

A segunda etapa é necessária para garantir que este potencial autoconsis-

tente reproduza o valor inicial adotado para a ocupação no sítio da impureza $\langle n_{0-\sigma}^d \rangle$. Esta etapa é processada da seguinte forma: com o valor autoconsistente dos potenciais V_0^σ obtidos na etapa anterior, calcula-se um novo valor para o número de ocupação local no sítio da impureza $\langle n_{0-\sigma}^d \rangle$, através da Eq. (2.23). Se este valor calculado não for igual ao valor inicial de $\langle n_{0-\sigma}^d \rangle$, adota-se este novo número de ocupação local e repete-se o processo autoconsistente da primeira etapa para a diferença de energia $\Delta\epsilon$. Este processo autoconsistente está mostrado no fluxograma da Fig. 2.1.

2.2.3 Momento magnético e campo hiperfino

O número de ocupação eletrônica local no sítio da impureza é obtido integrando a densidade de estados local até o nível de Fermi mais uma contribuição proveniente dos eventuais estados ligados existentes, casos estes estejam ocupados. Portanto tem-se:

$$n_{0\sigma}^d = \int_{\epsilon_{baixo}}^{\epsilon_F} \rho_{0\sigma}^d(z) dz + \frac{(g_{00}^\sigma(\epsilon_{EL}))^2}{\left| \frac{\partial g_{00}^\sigma(z)}{\partial z} \right|_{\epsilon_{EL}}} \quad . \quad (2.23)$$

Nesta relação a densidade de estados local $\rho_{0\sigma}^d(z)$ no sítio da impureza é obtida por

$$\rho_{0\sigma}^d(z) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{00}^\sigma(z) \quad , \quad (2.24)$$

onde a função de Green local $G_{00}^\sigma(z)$ é obtida fazendo “ $j = l = 0$ ” na Eq. (2.19):

$$G_{00}^\sigma(z) = \frac{g_{00}^\sigma(z)}{\alpha^2 - g_{00}^\sigma(z) [(\alpha^2 - 1)(z - \epsilon_h) + V_0^\sigma]} \quad . \quad (2.25)$$

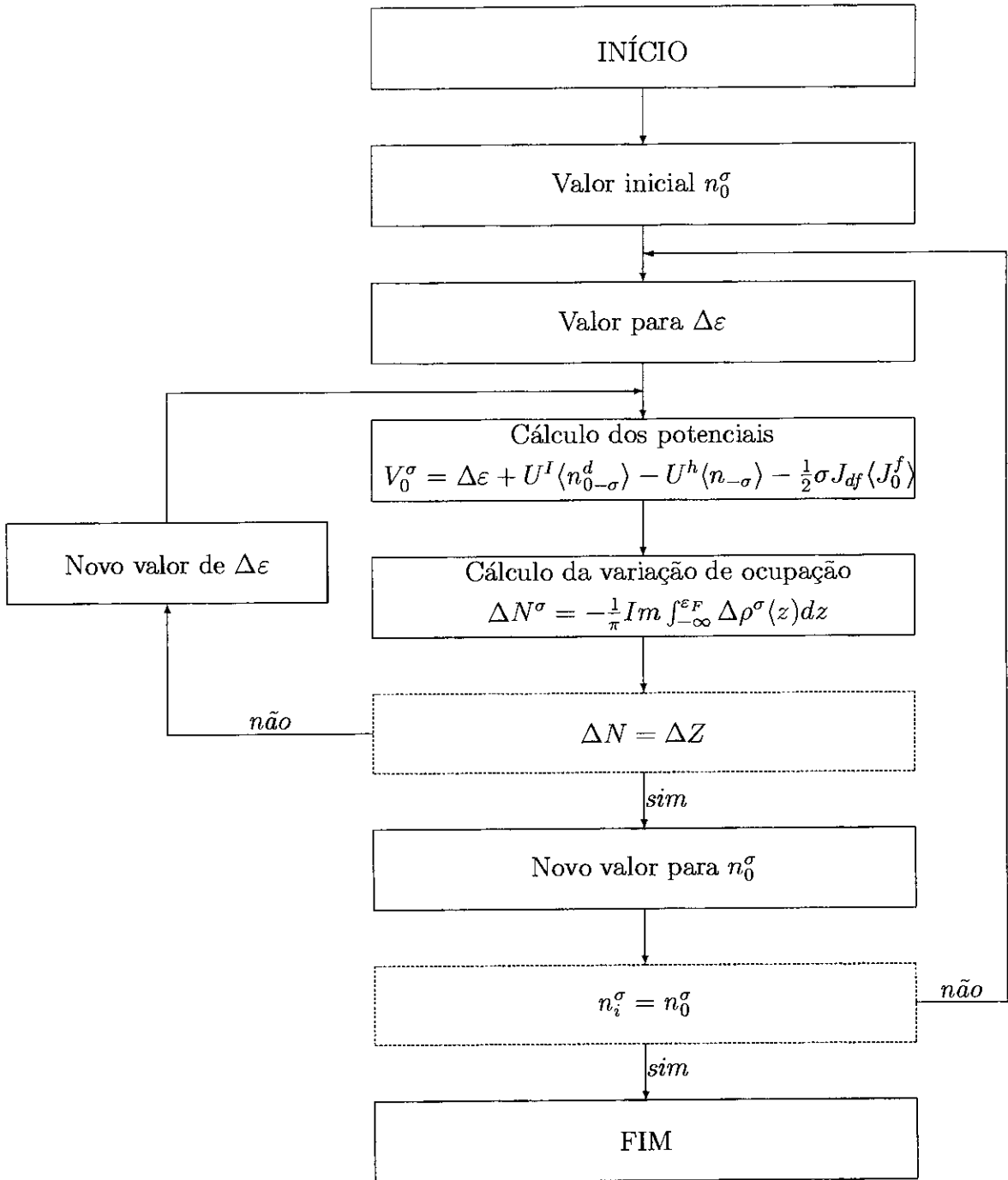


Figura 2.1: Fluxograma para a autoconsistência.

A função de Green local não perturbada $g_{00}^{\sigma}(z)$ é obtida pela transformada de Hilbert de uma densidade de estados modelo $\rho(\varepsilon)$. Isto é:

$$g_{00}^{\sigma}(z) = \int \frac{\rho(\varepsilon)}{z - \varepsilon} d\varepsilon \quad . \quad (2.26)$$

O momento magnético d no sítio da impureza, é calculado por

$$m_0^d = 5 \left(n_{0\uparrow}^d - n_{0\downarrow}^d \right), \quad (2.27)$$

onde o fator 5 representa a degenerescência dos estados d . O momento magnético s - p no sítio da impureza m_0^c , obtido na aproximação simplificada usada nas referências [38] e [39] é dado por

$$m_0^c = -\xi_{cd} m_h^d \quad , \quad (2.28)$$

ξ_{cd} é um parâmetro da ordem de 0,1. O campo magnético hiperfino total, constituído a partir das contribuições da polarização dos elétrons do caroço (CP) e da polarização dos elétrons de condução (CEP) é dado por

$$B_{hf} = B_{hf}^{CEP} + B_{hf}^{CP} = A(Z_{imp})m_0^c + A_{cp}^{(d)}m_0^d \quad , \quad (2.29)$$

onde $A(Z_{imp})$ é o parâmetro de contato de Fermi-Segrè e $A_{cp}^{(d)}$ é um parâmetro de acoplamento de polarização dos elétrons do caroço [13].

2.3 Resultados numéricos

Nesta seção está ilustrado o caso da contribuição não orbital para os casos de impurezas de terras raras diluídas em matrizes de *Fe* e *Ni*. Os resultados numéricos autoconsistentes para os momentos magnéticos e campos hiperfinos foram obtidos para um conjunto de parâmetros específicos para cada matriz. As densidades de estados modelo para as matrizes de *Fe* e *Ni* são mostradas na Figs. 2.1 e 2.2, respectivamente [53].

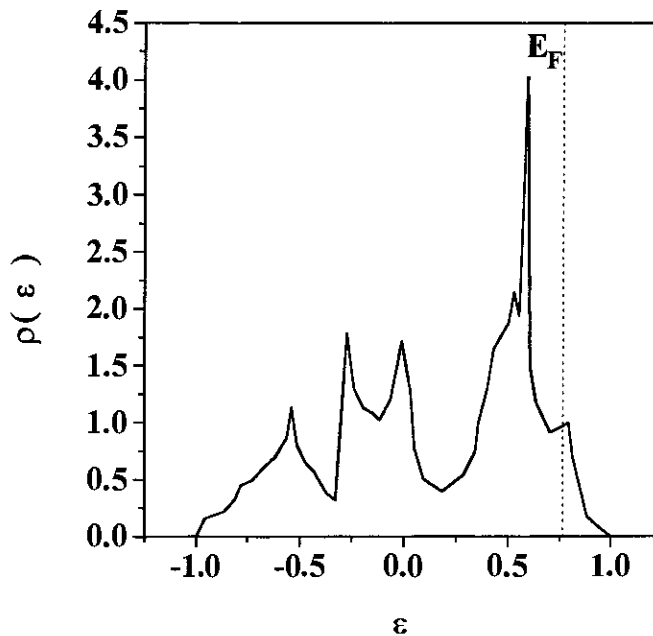


Figura 2.2: Densidade de estados dos elétrons d para o Fe. A linha vertical pontilhada representa o nível de energia de Fermi E_F . A energia está em unidade de semi largura de banda [53].

Os parâmetros da interação Coulombiana entre elétrons no sítio da matriz foram escolhidos como “ $U^{Fe} = 0,89$ ”; “ $U^{Ni} = 0,87$ ”, ambos em unidade de semi largura de banda, que é a unidade natural para problemas do tipo de ligações fortes, de tal forma a reproduzir os momentos magnéticos experimentais da matriz. O parâmetro correspondente para as

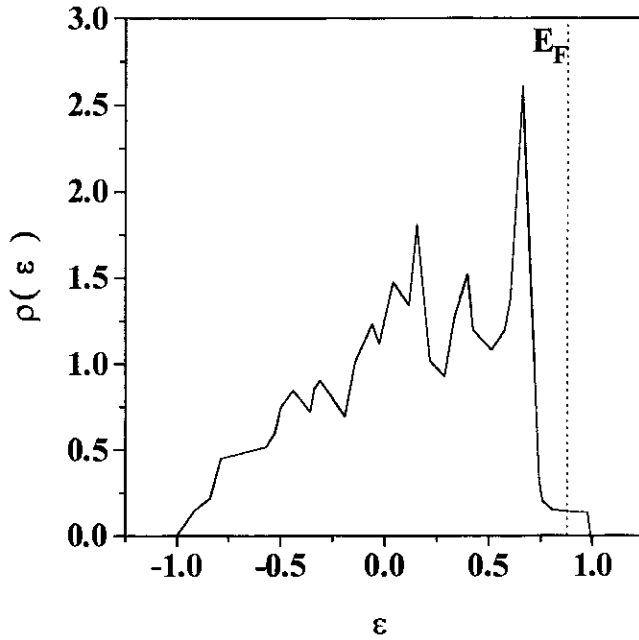


Figura 2.3: Densidade de estados dos elétrons d para o Ni. A linha vertical pontilhada representa o nível de energia de Fermi E_F . A energia está em unidade de semi largura de banda [53].

impurezas de terras-raras foi escolhido “ $U^I = 0,1$ ” em unidade de semi largura de banda. Para o parâmetro α , que descreve a diferença no tunelamento envolvendo o sítio da impureza foram adotados os seguintes valores: para o caso da matriz de *Fe* “ $\alpha = 1,03$ ” e para a matriz de *Ni* “ $\alpha = 1,2$ ” [39]. Os parâmetros discutidos anteriormente foram utilizados para determinar autoconsistentemente os potenciais locais via regra de soma de Friedel. Os momentos magnéticos m_d foram calculados pela Eq. (2.27) e os correspondentes momentos magnéticos m_e foram obtidos pela Eq. (2.28). Os campos hiperfinos para cada impureza, foram calculados através da Eq. (2.29) usando “ $A_{cp}^{(5d)} = -1000kOe/\mu_B$ ” e o $A(Z_{imp})$ para as impurezas correspondente tirados da Ref.[13] (vide apêndice A).

Na Tab. 2.1 são apresentados os resultados obtidos para os campos hiperfinos das impurezas *La*, *Gd* e *Lu* diluídos em matriz de *Fe* e *Ni*. Estas impurezas não

apresentam contribuição orbital, porque o *La* não possui estados *f*, o *Lu* possui a configuração fechada $4f^{14}$ e o *Gd* possui a configuração $4f^7$ que segundo a regra de Hund conduz a um momento angular orbital nulo. Note que os resultados teóricos estão de acordo com os dados experimentais [46]. No caso da impureza *La*, devido ao seu maior volume atômico a carga a ser blindada é uma carga efetiva Z'_{imp} . Esta carga efetiva, devido a anomalia de volume do *La* foi determinada através do procedimento utilizado por Daniel e Friedel [7]:

$$Z'_{imp} = Z_{imp} - \frac{v_{La} - v_{Lu}}{v_{Lu}} = 3 - 0,17 = 2,73 \quad . \quad (2.30)$$

Matriz de Fe				
Impureza	Cálculos teóricos			Dados experimentais
	B_{hf}^{CEP}	B_{hf}^{CP}	B_{hf}	B_{hf}
La	-60,54	28,92	-31,62	-46,0
Gd	-76,94	39,59	-37,56	-37,0
Lu	-93,74	31,74	-62,00	-61,4

Matriz de Ni				
Impureza	Cálculos teóricos			Dados experimentais
	B_{hf}^{CEP}	B_{hf}^{CP}	B_{hf}	B_{hf}
La	-14,87	8,75	-6,12	—
Gd	-18,95	10,65	-8,30	-17,5
Lu	-23,03	8,75	-14,18	-14,1

Tabela 2.1: Campos hiperfinos calculados e experimentais (em Tesla) para o *La*, *Gd* e *Lu* em matrizes de *Fe* e *Ni*. Os dados experimentais foram extraídos das Refs. [31] e [47].

Note na Tab. 2.1 que no caso do *GdNi*, há uma forte discrepância entre o cálculo aqui apresentado e o dado experimental. Isto pode ser atribuído ao fato de que o dado experimental foi obtido à $T = 300K$, enquanto que o valor teórico foi calculado à $T = 0K$. Como a polarização dos elétrons de condução não é muito afetada pela

temperatura, devido ao caráter largo das bandas *s-p* espera-se que o momento magnético m_c permaneça constante não alterando a contribuição dos elétrons de condução. Por outro lado, os “acidentes” da banda *d* são altamente afetados pela temperatura. Desta forma, espera-se que com o aumento da temperatura, ocorra uma redução no momento magnético m_d e conseqüentemente uma diminuição da contribuição *d* para o campo hiperfino. Esta variação na contribuição dos elétrons *d* dá a tendência para um bom acordo com o dado experimental. Por exemplo, no caso do *CeGd*, discutido previamente na literatura [26] a relação entre os campos hiperfinos medido a temperatura $T = 300K$ e medido a temperatura $T = 0K$ é dada por: $\frac{B_{hf}^{CP}(T=300K)}{B_{hf}^{CP}(T=0K)} \simeq \frac{1}{4}$. Supondo que esta mesma relação seja válida para o *GdNi*, pode se estimar da Tab. 2.1 que a contribuição *CP* para o campo hiperfino a $T = 300K$ é $B_{hf}^{CP} = 2,65T$. Desta forma, o campo hiperfino total será $B_{hf} = -16,30T$, que está em bom acordo com o dado experimental para o campo hiperfino medido a esta temperatura.

Matriz de Fe					
Impureza	Cálculos teóricos			Dados experimentais	Contribuição estimada orbital
	B_{hf}^{CEP}	B_{hf}^{CP}	B_{hf}	B_{hf}	B_{hf}
Eu	-74,57	11,97	-62,60	148,2	210,80
Tb	-79,30	45,09	-34,21	-380,0	-345,79
Dy	-81,66	48,35	-33,31	-655,0	-621,69
Yb	-91,13	13,61	-77,52	-121,5	-43,98

Matriz de Ni					
Impureza	Cálculos teóricos			Dados experimentais	Contribuição estimada orbital
	B_{hf}^{CEP}	B_{hf}^{CP}	B_{hf}	B_{hf}	B_{hf}
Yb	-22,44	8,87	-13,57	-13,8	-0,23

Tabela 2.2: Campo hiperfino (em Tesla) para impurezas de Eu, Tb, Dy e Yb em matriz de Fe e impureza de Yb em matriz de Ni. Os dados experimentais foram extraídos das Refs. [31] e [47].

Na Tab. 2.2 são apresentados os resultados para os casos de impurezas Eu , Tb , Dy e Yb em matrizes de Fe e Ni . No caso das impurezas Eu e Yb , os cálculos foram realizados considerando uma carga efetiva $Z'_{imp} < Z_{imp}$ devido as anomalias de seus volumes atômicos.

Pode-se ver da Tab. 2.2 que a contribuição orbital é dominante em todos os casos, exceto para o $YbNi$, onde uma comparação entre os resultados calculados e a experiência sugerem uma contribuição orbital muito pequena. Por exemplo no caso do $EuFe$ se tem uma grande contribuição orbital positiva, enquanto que $TbFe$, $DyFe$ e $YbFe$ apresentam uma grande contribuição orbital negativa. Como para todas as contribuições nos sítios de RFe possuem o mesmo sinal negativo, conclui-se que o spin e os momentos magnéticos orbitais se acoplam diferentemente quando se toma a primeira metade da série dos terras-raras (caso do Eu) para a segunda metade (casos do Tb , Dy e Yb). No entanto, os cálculos aqui apresentados sugerem que o momento magnético total das impurezas de terras raras é antiparalelo à magnetização da matriz para a primeira metade da série dos terras raras (caso do $EuFe$), o contrário ocorrendo para a segunda metade (caso do RFe , $R= Tb, Dy$ e Yb), como observado experimentalmente (ver Fig. 2.4) [15] [54].

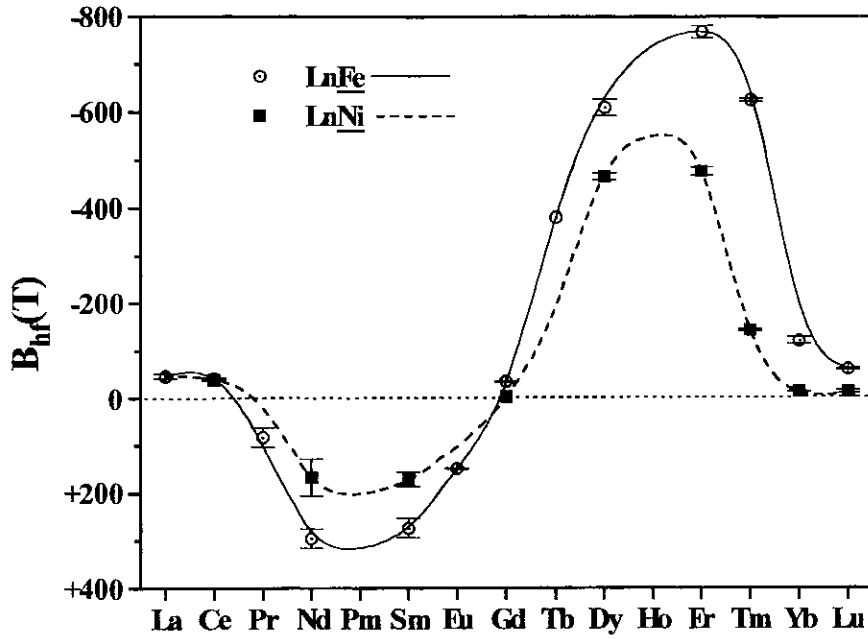


Figura 2.4: Sistemáticas experimentais dos campos hiperfinos B_{hf} de impurezas de íons das séries dos lantanídeos Ln em matrizes de Fe e Ni . [46]

Capítulo 3

Sistemáticas de momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas nd diluídas em matrizes de Gd , Tb e Dy

3.1 Introdução

Quando um grande número de átomos de terras raras são reunidos para formar um metal, os elétrons $4f$ geralmente permanecem localizados, enquanto que os elétrons $5d$ e $6s$ externos, tornam-se deslocalizados num estado de Bloch, estendendo-se através do metal e constituindo o gás de elétrons de condução. Os elétrons de condução produzem somente uma contribuição modesta para o momento magnético, mas mediante as interações magnéticas desempenham um papel fundamental na determinação das

características das propriedades magnéticas do estado sólido.

Como já foi descrito no capítulo 1, o metal de *Gd* apresenta um momento magnético de $7,0\mu_B$ proveniente dos elétrons $4f$ e $0,63\mu_B$ proveniente dos elétrons de condução. No *Gd* há somente uma fase ferromagnética no domínio ordenado magneticamente. A temperatura de Curie ferromagnética T_C é a mesma da temperatura de Neel T_N que é igual a $298K$. O metal de *Tb*, possui duas transições magnéticas caracterizadas pelas temperatura de Néel T_N e a temperatura de Curie T_C e apresenta entre estas duas temperaturas um arranjo periódico dos momentos magnéticos. Estas temperaturas são respectivamente $T_N = 229K$ e $T_C = 221K$. À temperaturas muito baixas é observado experimentalmente que o momento magnético total de saturação do *Tb* é de $9,34\mu_B$. Como o valor teórico esperado para o cátion trivalente Tb^{3+} é de $9\mu_B$, espera-se que a banda de condução, constituídas de elétrons de caráter d e $s-p$, contribui com um momento magnético de $0,34\mu_B$ [55]. O metal de *Dy*, também possui duas transições magnéticas caracterizadas pelas temperaturas $T_N = 178K$ e $T_C = 85K$. Experimentalmente, o momento magnético total de saturação do *Dy* é de $10,2\mu_B$, sendo que $10,0\mu_B$ provém dos estados $4f$ e $0,2\mu_B$ provém da banda de condução [55].

Os cálculos de estrutura eletrônica [58, 59, 60], mostram que *Gd*, *Tb* e *Dy* exibem uma banda d com uma alta densidade de estados nas vizinhanças da energia de Fermi, conforme mostrado nas Figs. 3.1–3.3. Portanto, estes metais de terras-raras podem ser considerados como metais do tipo de transição de início de série $5d$ [29].

O caso de impurezas diluídas em matrizes ferromagnéticas de terras-raras pesadas como *Gd*, *Tb* e *Dy* tem sido extensivamente estudado tanto do ponto de vista teórico quanto experimental [17]–[30, 32]. Em particular, os campos magnéticos hiperfinos

de impurezas Mössbauer (Sn , Au , Ir e Fe) diluídas em Gd , Tb e Dy foram interpretados em uma formulação baseada na teoria Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida ($RKKY$) a qual prediz que o campo hiperfino total decresce linearmente segundo a escala de de Gennes quando se passa do Gd para o Dy [61].

$$B_{hf} = C (g_j - 1) (J) \quad , \quad (3.1)$$

onde C é uma constante, g_j é o fator de Landè e J é o momento angular total. Entretanto dados experimentais para os campos hiperfinos mostram desvios em relação a escala de de Gennes. Dunlap e colaboradores [62] explicaram este desvio incluindo termos adicionais na Eq. (3.1) e Leal e Troper, seguindo um modelo fenomenológico [29, 30]. Neste capítulo, utilizando um modelo Hamiltoniano no qual é levado em consideração a desordem no tunelamento devido a presença de impureza, é estudada a sistemática de momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas nd diluídas em matrizes ferromagnéticas de Gd e Tb , assim como impurezas Mössbauer (Sn , Au , Ir e Fe) diluídas em matrizes de Gd , Tb e Dy .

3.2 Formulação teórica

O Hamiltoniano para descrever os estados $s-p$ e d da matriz de terra rara, desprezando-se a hibridização entre os estados $s-p$ e d pode ser escrito como

$$\begin{aligned}
 H_0 = & \sum_{j,\sigma} [\varepsilon_c^H - \sigma h_c^f] c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{j,l,\sigma} t_{jl\sigma}^{cc} c_{j\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + \sum_{j,l,\sigma} t_{jl\sigma}^{dd} d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma} \\
 & + \sum_{j,\sigma} [\varepsilon_d^H - \sigma h_d^f] d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + U_d^H \sum_j n_{j\uparrow}^d n_{j\downarrow}^d \quad , \quad (3.2)
 \end{aligned}$$

onde $c_{j\sigma}^\dagger$ ($c_{j\sigma}$) é o operador de criação (aniquilação) de elétrons s - p de spin σ no sítio j , $d_{j\sigma}^\dagger$ ($d_{j\sigma}$) é o operador de criação (aniquilação) de elétrons d de spin σ no sítio j ; $t_{jl\sigma}^{cc}$ ($t_{jl\sigma}^{dd}$) é o tunelamento entre os elétrons s - p (d) envolvendo os sítios j e l ; ε_c^H (ε_d^H) é a energia dos estados s - p (d) da matriz. $n_{j\sigma}^d$ é o operador número ($n_{j\sigma}^d = d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma}$) e U_d^H é o parâmetro de interação Coulombiana na matriz. Os termos $h_c^f = \frac{1}{2} J_{cf} J_{0z}^f$ e $h_d^f = \frac{1}{2} J_{df} J_{0z}^f$ representam campos magnéticos efetivos, atuando sobre os elétrons s - p e d respectivamente, onde J_{df} (J_{cf}) é um parâmetro de interação de troca e J_{0z}^f é o momento angular total da terra-rara.

O problema de uma única impureza nd introduzida substitucionalmente em uma matriz de terra rara de Gd , Tb ou Dy , induz os seguintes efeitos:

- (i) uma mudança local no parâmetro da interação Coulombiana $U_d^I \neq U_d^H$;
- (ii) o tunelamento $t_{0l\sigma}$ é significativamente alterado em relação ao tunelamento entre sítios da matriz t_{jl} ;

- (iii) uma mudança local nos níveis de energia $\varepsilon_d^I \neq \varepsilon_d^H$.

O Hamiltoniano para descrever este problema é:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = & \sum_{j \neq 0, \sigma} [\varepsilon_c^H - \sigma h_c^f] c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{j \neq l \neq 0, \sigma} t_{jl\sigma}^{cc} c_{j\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + \sum_{\sigma} \{ \varepsilon_c^I - \sigma \bar{h}_c^f \} c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + \\
 & + \sum_{l \neq 0} \sum_{\sigma} t_{0l\sigma}^{cc} (c_{0\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + c_{l\sigma}^\dagger c_{0\sigma}) +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{j \neq 0, \sigma} [\varepsilon_d^H - \sigma h_d^f] d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{j \neq l \neq 0, \sigma} t_{jl}^{dd} d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + \sum_{j \neq 0} \sum_{\sigma} t_{0j}^{dd} (d_{0\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger d_{0\sigma}) + \\
& + U_d^H \sum_{j \neq 0} n_{j\uparrow}^d n_{j\downarrow}^d + \sum_{\sigma} \{ \varepsilon_d^I - \sigma \bar{h}_d^f \} d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} + U_d^I n_{0\uparrow}^d n_{0\downarrow}^d,
\end{aligned} \tag{3.3}$$

onde t_{0l}^{cc} e t_{0l}^{dd} são os tunelamentos “envolvendo” o sítio “0” ocupado pela impureza. ε_c^I (ε_d^I) é a energia dos elétrons s - p (d) da impureza, \bar{h}_c^f e \bar{h}_d^f , representam campos magnéticos transferidos atuando sobre os elétrons s - p e d no sítio da impureza. Estes campos são proporcionais aos campos h^f que atuam no sítio da matriz.

Este problema é usualmente tratado, reescrevendo o Hamiltoniano \mathcal{H} , em termos do Hamiltoniano não perturbado da matriz mais uma perturbação causada pela introdução da impureza. De forma análoga aos capítulos anteriores e usando a aproximação Hartree-Fock para tratar a interação elétron-elétron, tem-se que:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} = & \sum_{j \neq 0, \sigma} \varepsilon_{c\sigma}^H c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{j,l,\sigma} t_{jl}^{cc} c_{j\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + \sum_{\sigma} [\Delta\varepsilon_c - \sigma(\bar{h}_c^f - h_c^f)] c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + \\
& + \tau_c \sum_{l \neq 0} \sum_{\sigma} t_{0l}^{cc} (c_{0\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + c_{l\sigma}^\dagger c_{0\sigma}) + \sum_{j,\sigma} \varepsilon_{d\sigma}^H d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{j,l,\sigma} t_{jl}^{dd} d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + \\
& + U_d^H \sum_{j,\sigma} (n_{j,-\sigma}^d) n_{j\sigma}^d + \tau_d \sum_{j \neq 0} \sum_{\sigma} t_{0j}^{dd} (d_{0\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger d_{0\sigma}) + \\
& + \sum_{\sigma} [\Delta\varepsilon_d - \sigma(\bar{h}_d^f - h_d^f)] d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} + \Delta U \langle n_{0,-\sigma}^d \rangle n_{0\sigma}^d.
\end{aligned} \tag{3.4}$$

onde $\varepsilon_{c\sigma}^H = (\varepsilon_c^H - \sigma h_c^f)$, $\varepsilon_{d\sigma}^H = (\varepsilon_d^H - \sigma h_d^f)$, $\Delta\varepsilon_c \equiv (\varepsilon_c^I - \varepsilon_c^H)$, $\Delta\varepsilon_d \equiv (\varepsilon_d^I - \varepsilon_d^H)$, $\Delta U_d \equiv (U_d^I - U_d^H)$ e τ_c (τ_d) é o parâmetro que leva em consideração a diferença de tunelamento dos elétrons s - p (d) envolvendo o sítio da impureza. Como já foi discutido no capítulo anterior, vamos considerar que a ocupação dos elétrons d nos átomos da matriz $\langle n_{j-\sigma}^d \rangle$ independe do sítio, isto é:

$$\langle n_{j-\sigma}^d \rangle = \langle n_{-\sigma}^d \rangle, \tag{3.5}$$

e a ocupação dos estados d no sítio da impureza pode ser escrita como:

$$\langle n_{0-\sigma}^d \rangle = \langle n_{-\sigma}^d \rangle + \delta \langle n_{0-\sigma}^d \rangle \quad . \quad (3.6)$$

onde $\langle n_{-\sigma}^d \rangle$ é a ocupação dos estados d dos átomos da matriz e $\delta \langle n_{0-\sigma}^d \rangle$ é uma pequena variação local causada pela presença da impureza. Com estas considerações o Hamiltoniano anterior toma a forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{j \neq 0, \sigma} \varepsilon_{c\sigma}^H c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{j,l,\sigma} t_{jl\sigma}^{cc} c_{j\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + \sum_{j,\sigma} \varepsilon_{d\sigma}^H d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{j,l,\sigma} t_{jl\sigma}^{dd} d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + U_d^H \sum_{j,\sigma} \langle n_{-\sigma}^d \rangle n_{j\sigma}^d + \\ & + \sum_{\sigma} \left[\Delta \varepsilon_c - \sigma (\bar{h}_c^f - h_c^f) \right] c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + \tau_c \sum_{i \neq 0} \sum_{\sigma} t_{0i\sigma}^c (c_{0\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^\dagger c_{0\sigma}) + \\ & + \sum_{\sigma} \left[\Delta \varepsilon_d - \sigma (\bar{h}_d^f - h_d^f) + \Delta U \langle n_{-\sigma}^d \rangle + U_I \delta \langle n_{0-\sigma}^d \rangle \right] d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} + \\ & + \tau_d \sum_{j \neq 0} \sum_{\sigma} t_{0j}^d (d_{0\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger d_{0\sigma}). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Pode-se notar que o Hamiltoniano anterior pode ser escrito sob a forma:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^c + \mathcal{H}^d = H_0^c + H_0^d + V_\sigma^c + V_\sigma^d \quad , \quad (3.8)$$

onde $H_0^c + H_0^d$ é o Hamiltoniano da matriz pura representado na Eq. (3.2) e que os termos do potencial $V_\sigma^c + V_\sigma^d$, representam as contribuições ao potencial referentes aos estados s - p e d e que pode ser escrito na forma matricial como

$$V^\sigma = \begin{bmatrix} V_\sigma^c & 0 \\ 0 & V_\sigma^d \end{bmatrix} \quad . \quad (3.9)$$

Nota-se aqui, que não se está levando em conta os termos fora da diagonal, o que permite tratar o potencial como não interagentes:

$$V_{\sigma}^c = \sum_{\sigma} \{ \Delta \varepsilon_c - \lambda_c \varepsilon_c \} c_{0\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} + \tau_c \sum_{j \neq 0} \sum_{\sigma} t_{0j\sigma}^{cc} (c_{0\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma}) \quad (3.10a)$$

$$V_{\sigma}^d = \sum_{\sigma} \left(\Delta \varepsilon_d + \Delta U \langle n_{-\sigma} \rangle + U^I \delta \langle n_{0-\sigma} \rangle - \sigma (\bar{h}_d^f - h_d^f) \right) d_{0\sigma}^{\dagger} d_{0\sigma} + \\ + \tau_d \sum_{j \neq 0} \sum_{\sigma} t_{0j\sigma}^{dd} (d_{0\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^{\dagger} d_{0\sigma}) \quad . \quad (3.10b)$$

O parâmetro λ_c , define a razão entre o deslocamento entre as densidades de elétrons s - p de spins opostos no sítio da matriz (ε_c) e o deslocamento entre as densidades de elétrons s - p de spins opostos no sítio da impureza (ε_0).

3.2.1 Cálculo do propagador $G_{\sigma}^{\nu\nu}(z)$

O sistema perturbado é caracterizado pela função de Green $G_{\sigma}^{\nu\nu}(z)$, $\nu = c, d$, descrevendo apenas espalhamentos locais intrabanda s - $p \Rightarrow s$ - p e $d \Rightarrow d$. Os elementos de matriz $G_{\sigma}^{\nu\nu}(z)$ satisfazem à equação matricial de Dyson

$$\begin{bmatrix} G_{\sigma}^{cc} & 0 \\ 0 & G_{\sigma}^{dd} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{\sigma}^{cc} & 0 \\ 0 & g_{\sigma}^{dd} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} g_{\sigma}^{cc} & 0 \\ 0 & g_{\sigma}^{dd} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_{\sigma}^c & 0 \\ 0 & V_{\sigma}^d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{\sigma}^{cc} & 0 \\ 0 & G_{\sigma}^{dd} \end{bmatrix} \quad , \quad (3.11)$$

onde $g_{jl\sigma}^{cc}(z)$ e $g_{jl\sigma}^{dd}(z)$ são os propagadores para o metal puro. De acordo com a Eq. (3.11), tem-se dois propagadores efetivos independentes que descrevem os estados s - p e d .

$$G_{jl\sigma}^{cc}(z) = g_{jl\sigma}^{cc}(z) + g_{j0\sigma}^{cc}(z) V_{\sigma}^c G_{0l\sigma}^{cc}(z) \quad (3.12a)$$

$$G_{jl\sigma}^{dd}(z) = g_{jl\sigma}^{dd}(z) + g_{j0\sigma}^{dd}(z) V_{\sigma}^d G_{0l\sigma}^{dd}(z) \quad . \quad (3.12b)$$

Estes propagadores definem um problema Daniel-Friedel estendido para os elétrons s - p e um problema Clogston-Wolff estendido para os elétrons d . De forma análoga aos capítulos anteriores, os propagadores $G_{jl\sigma}^{cc}(z)$ e $G_{jl\sigma}^{dd}(z)$ são obtidos em função dos propagadores $g_{jl\sigma}^{cc}(z)$ e $g_{jl\sigma}^{dd}(z)$, referentes a matriz não perturbada, como:

$$G_{jl\sigma}^{cc}(z) = g_{jl\sigma}^{cc}(z) + g_{j0\sigma}^{cc}(z) \frac{(\alpha_c^2 - 1)(z - \varepsilon_h^c) + V_{0\sigma}^c}{\alpha_c^2 - g_{00\sigma}^{cc}(z) [(\alpha_c^2 - 1)(z - \varepsilon_h^c) + V_{0\sigma}^c]} g_{0l\sigma}^{cc}(z) +$$

$$- (\alpha_c - 1) \frac{(\alpha_c - 1) g_{00\sigma}^{cc}(z) \delta_{j0} \delta_{0l} - \alpha_c (\delta_{j0} g_{0l\sigma}^{cc}(z) + g_{j0\sigma}^{cc}(z) \delta_{0l})}{\alpha_c^2 - g_{00\sigma}^{cc}(z) [(\alpha_c^2 - 1)(z - \varepsilon_h^c) + V_{0\sigma}^c]}, \quad (3.13a)$$

$$G_{jl\sigma}^{dd}(z) = g_{jl\sigma}^{dd}(z) + g_{j0\sigma}^{dd}(z) \frac{(\alpha_d^2 - 1)(z - \varepsilon_h^d) + V_{0\sigma}^d}{\alpha_d^2 - g_{00\sigma}^{dd}(z) [(\alpha_d^2 - 1)(z - \varepsilon_h^d) + V_{0\sigma}^d]} g_{0l\sigma}^{dd}(z) +$$

$$- (\alpha_d - 1) \frac{(\alpha_d - 1) g_{00\sigma}^{dd}(z) \delta_{j0} \delta_{0l} - \alpha_d (\delta_{j0} g_{0l\sigma}^{dd}(z) + g_{j0\sigma}^{dd}(z) \delta_{0l})}{\alpha_d^2 - g_{00\sigma}^{dd}(z) [(\alpha_d^2 - 1)(z - \varepsilon_h^d) + V_{0\sigma}^d]}, \quad (3.13b)$$

onde foi definido “ $\tau_c \equiv \alpha_c - 1$ ” e “ $\tau_d \equiv \alpha_d - 1$ ”. Note que os propagadores $G_{jl\sigma}^{cc}(z)$ e $G_{jl\sigma}^{dd}(z)$ são formalmente idênticos, sendo que a diferença está nos parâmetros α_c e α_d e nos potenciais locais $V_{0\sigma}^c$ e $V_{0\sigma}^d$ que são respectivamente dados por:

$$V_{0\sigma}^c = \sum_{\sigma} \{ \Delta \varepsilon_c - \lambda_c \varepsilon_c \} c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \quad (3.14a)$$

$$V_{0\sigma}^d = \sum_{\sigma} \left(\Delta \varepsilon_d + \Delta U \langle n_{-\sigma} \rangle + U^I \delta \langle n_{0-\sigma} \rangle - \sigma (\bar{h}_d^f - h_d^f) \right) d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} \quad . \quad (3.14b)$$

3.2.2 Regra de soma de Friedel generalizada

Seguindo o mesmo procedimento dos capítulos anteriores, a variação total na densidade de estados s - p e d pode ser calculada pela diferença da parte imaginária da função de Green perturbada $G_{jl\sigma}^{\nu\nu}(z)$ e a não perturbada $g_{jl\sigma}^{\nu\nu}(z)$. A variação na ocupação

dos elétrons s - p e d é calculada por

$$\Delta N_{\sigma}^c = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \ln \left\{ \alpha_c^2 - g_{00\sigma}^{cc}(\varepsilon_F) \left[(\varepsilon_F - \varepsilon_h^c)(\alpha_c^2 - 1) + V_{0\sigma}^c \right] \right\} \quad (3.15a)$$

$$\Delta N_{\sigma}^d = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \ln \left\{ \alpha_d^2 - g_{00\sigma}^{dd}(\varepsilon_F) \left[(\varepsilon_F - \varepsilon_h^d)(\alpha_d^2 - 1) + V_{0\sigma}^d \right] \right\}. \quad (3.15b)$$

Os potenciais $V_{0\sigma}^c$ e $V_{0\sigma}^d$ são determinados autoconsistentemente, supondo que uma parte da diferença de carga introduzida pela impureza é blindada pelos elétrons s - p e outra parte é blindada pelos elétrons d . Da condição de blindagem de Friedel, tem-se que:

$$\Delta Z^c = \Delta N_{\uparrow}^c + \Delta N_{\downarrow}^c \quad (3.16a)$$

$$\Delta Z^d = \Delta N_{\uparrow}^d + \Delta N_{\downarrow}^d \quad . \quad (3.16b)$$

A autoconsistência envolvendo os elétrons s - p é feita de forma análoga ao capítulo 1 e a autoconsistência envolvendo os estados d é feita de forma análoga ao capítulo 2.

3.2.3 Momento magnético e campo hiperfino

O momento magnético local no sítio da impureza m_0^{ν} , onde “ $\nu = c$ ou d ” é calculado por

$$m_0^c = 4 \left(n_{0\uparrow}^c - n_{0\downarrow}^c \right) \quad (3.17a)$$

$$m_0^d = 5 \left(n_{0\uparrow}^d - n_{0\downarrow}^d \right) \quad , \quad (3.17b)$$

onde os fatores 4 e 5 representam a degenerescência dos estados s - p e d respectivamente.

O número de ocupação $n_{0\sigma}^\nu$ por sub-banda no sítio da impureza é dado por:

$$n_{0\sigma}^\nu = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \text{Im} G_{00\sigma}^{\nu\nu}(z) dz \quad , \quad (3.18)$$

onde a função de Green local $G_{00\sigma}^{\nu\nu}(z)$ no sítio da impureza, é obtida fazendo “ $j = l = 0$ ”, na Eq.(4.8),

$$G_{00\sigma}^{\nu\nu}(z) = \frac{g_{00\sigma}^{\nu\nu}(z)}{\alpha_\nu^2 - g_{00\sigma}^{\nu\nu}(z) [(\alpha_\nu^2 - 1)(z - \varepsilon_h^\nu) + V_{0\sigma}^\nu]} \quad . \quad (3.19)$$

A contribuição dos elétrons s - p para o campo hiperfino é

$$B_{hf}^{CEP} = A(Z_{imp})m_0^c \quad , \quad (3.20)$$

onde $A(Z_{imp})$ é um parâmetro de contato de Fermi-Segrè [13]. A contribuição dos elétrons d para o campo hiperfino é

$$B_{hf}^{CP} = A_{cp}^{(d)}m_0^d \quad , \quad (3.21)$$

onde $A_{cp}^{(d)}$ é um parâmetro de acoplamento de polarização dos elétrons do caroço [13].

Assim, o campo hiperfino total, é obtido por:

$$B_{hf} = B_{hf}^{CEP} + B_{hf}^{CP} = A(Z_{imp})m_0^c + A_{cp}^{(d)}m_0^d \quad . \quad (3.22)$$

3.3 Resultados numéricos

3.3.1 Impurezas nd em Gd e Tb

Nesta seção são apresentados os resultados teóricos obtidos para as sistemáticas de momentos magnéticos e campos hiperfinos para o caso de impurezas $3d$, $4d$ e $5d$ diluídas em matriz de Gd e impurezas $3d$ e $5d$ diluídas em matriz de Tb . Os elétrons d da matriz de Gd , Tb e Dy foram descritos através de uma densidade de estados parametrizada de cálculos de primeiros princípios [58, 59, 60], conforme mostra as Figs. 3.1—3.3. Os elétrons $s-p$ foram descritos por uma densidade de estados do tipo Moriya.

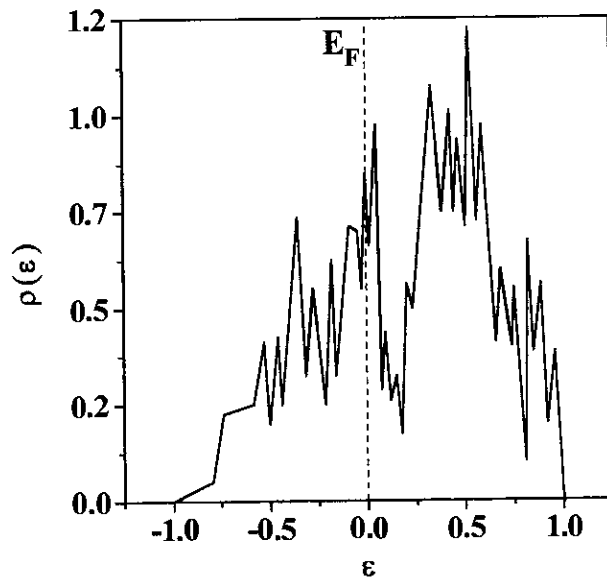


Figura 3.1: Densidade de estados dos elétrons d do Gd . A linha vertical tracejada representa o nível de energia de Fermi E_F (a energia está em unidades de semi-largura de banda) [58].

Medidas experimentais mostram que o deslocamento isomérico do Ir em IrR ($R = Gd, Tb$ e Dy) são praticamente constantes quando se passa do Gd para o Dy . Como os deslocamentos isoméricos da sonda Mössbauer estão diretamente relacionados à

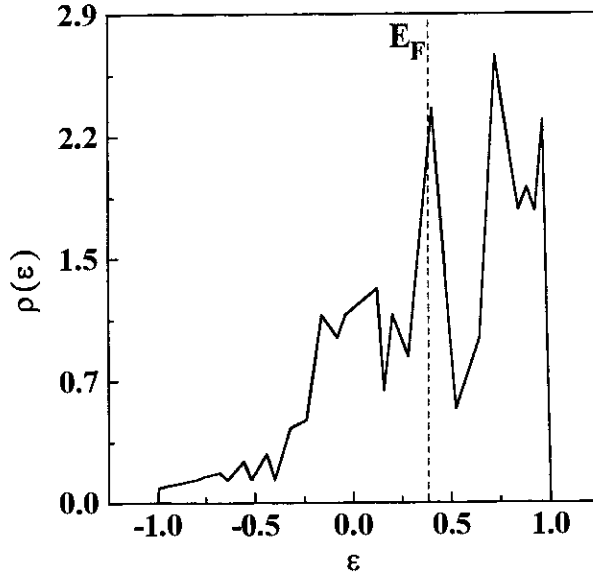


Figura 3.2: Densidade de estados dos elétrons d do Tb. A linha vertical tracejada representa o nível de energia de Fermi E_F (a energia está em unidades de semi-largura de banda) [59].

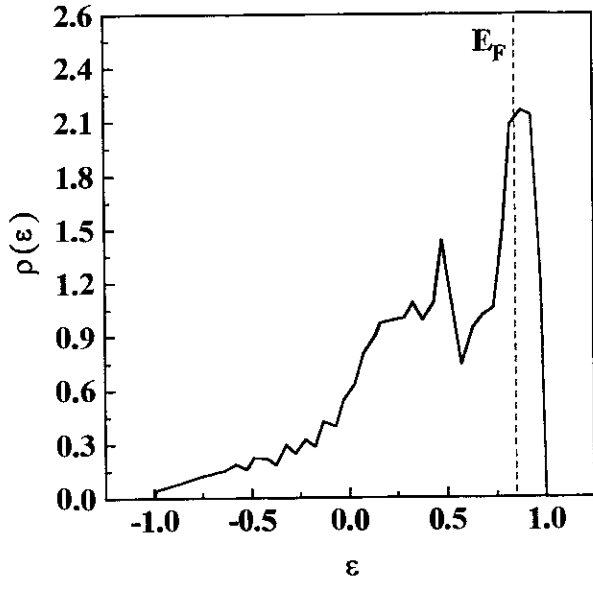


Figura 3.3: Densidade de estados do Dy. A linha vertical tracejada representa o nível de energia de Fermi E_F (a energia está em unidades de semi-largura de banda) [60].

densidade de estados, pode-se concluir que a ocupação dos elétrons s - p e d é praticamente a mesma para estes metais de terras-raras. Dos cálculos de banda acima mencionados, os números de ocupação de elétrons d e s - p para os metais de Gd , Tb e Dy foram estimados como sendo " $\langle n_d \rangle = 2,2$ elétrons" e " $\langle n_c \rangle = 0,8$ elétrons". Os parâmetros Coulombianos foram tomados iguais por série " $U_{3d} = 0,85$ ", " $U_{4d} = 0,55$ " e " $U_{5d} = 0,2$ ". Os parâmetros

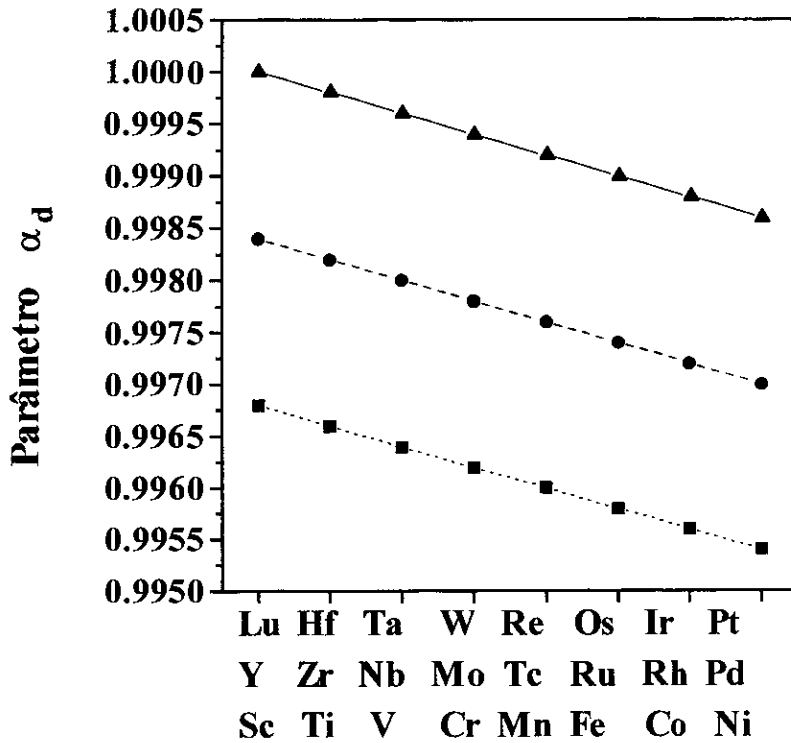


Figura 3.4: Parâmetro α_d para impurezas 5d (triângulo), 4d (círculo) e 3d, colocadas em matriz de terra-rara. As linhas são guias para os olhos.

J_{df} foram escolhidos de tal forma a reproduzir os momentos magnéticos experimentais da matriz " $J_{df}^{Gd} = 0,0537$ " e " $J_{df}^{Tb} = 0,0167$ ". O perfil da variação de α_d que parametriza a desordem no tunelamento envolvendo o sítio da impureza estão mostrados na Fig. 3.3. Estes parâmetros foram os mesmos para as matrizes de Gd , Tb . Os parâmetros de acoplamento hiperfino $A(Z_{imp})$ para as correspondentes impurezas relacionadas no apêndice, foram

extraídos da referência [13]. Os parâmetros $A_{cp}^{(d)}$ foram tomados respectivamente como “ $A_{cp}^{(3d)} = -125kOe/\mu_B$ ”, “ $A_{cp}^{(4d)} = -375kOe/\mu_B$ ” e “ $A_{cp}^{(5d)} = -1200kOe/\mu_B$ ” [18]. Os resultados autoconsistentes obtidos para as contribuições CEP e CP ao campo hiperfino para as impurezas $3d$, $4d$ e $5d$ diluídas na matriz de Gd reproduzem a boa tendência dos dados experimentais, conforme mostram as Figs.3.5—3.7. Pode-se notar que existe uma troca sistemática do sinal do campo hiperfino no meio das séries. No caso das impurezas $3d$ e $5d$ diluídas em matrizes de Tb , os momentos magnéticos e campos hiperfinos apresentam a mesma tendência (Figs. 3.8 e 3.9).

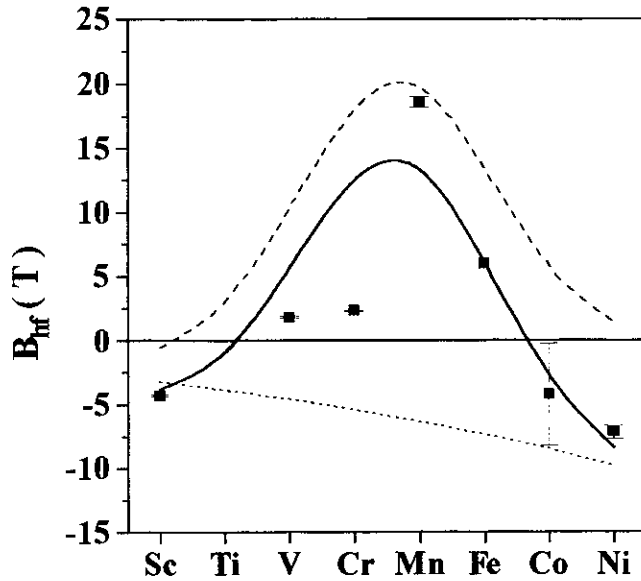


Figura 3.5: Contribuições B_{hf}^{CEP} (linha pontilhada) e B_{hf}^{CP} (linha tracejada) para o campo hiperfino de impurezas $3d$ diluídas em matriz de Gd . A linha cheia representa o campo hiperfino total. Os dados experimentais foram extraídos das referências [17], [33] e [47].

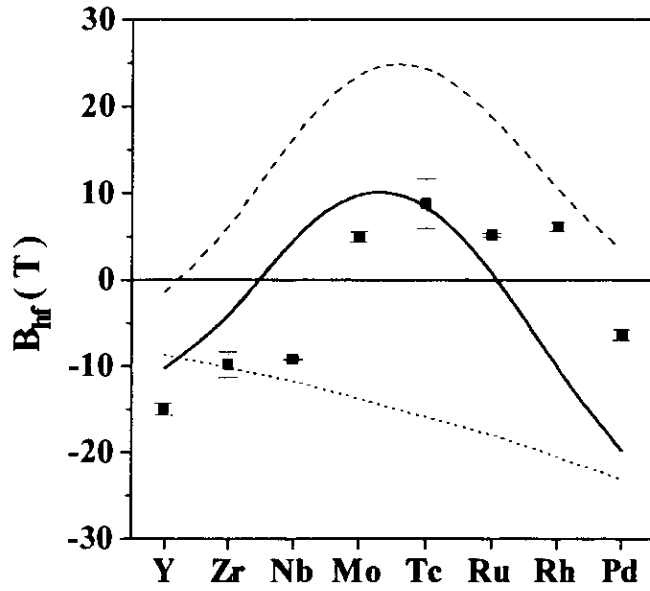


Figura 3.6: Contribuições B_{hf}^{CEP} (linha pontilhada) e B_{hf}^{CP} (linha tracejada) para o campo hiperfino de impurezas $4d$ diluídas em matriz de Gd. A linha cheia representa o campo hiperfino total. Os dados experimentais foram extraídos das referências [17] e [47].

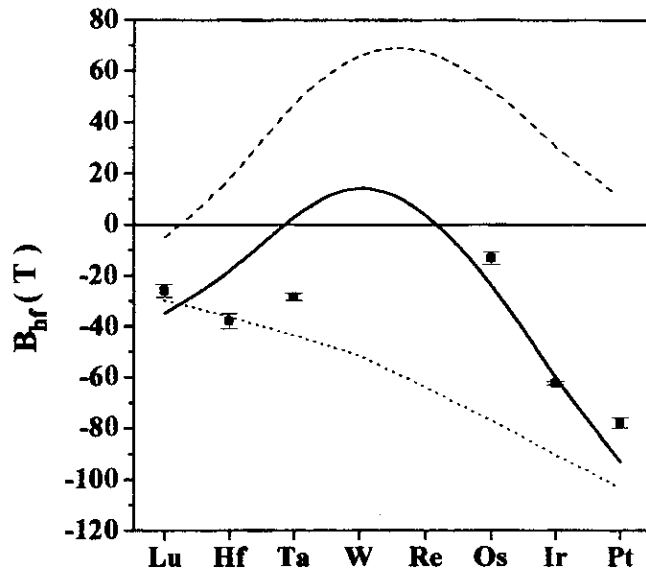


Figura 3.7: Contribuições B_{hf}^{CEP} (linha pontilhada) e B_{hf}^{CP} (linha tracejada) para o campo hiperfino de impurezas $5d$ diluídas em matriz de Gd. A linha cheia representa o campo hiperfino total. Os dados experimentais foram extraídos das referências [47].

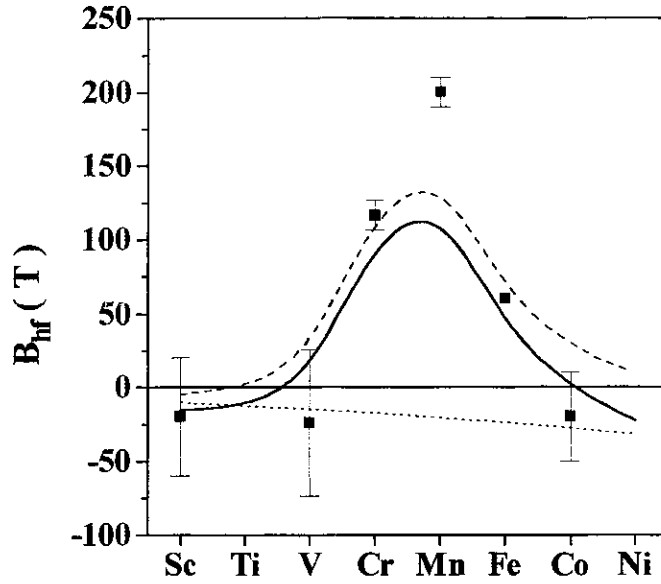


Figura 3.8: Contribuições B_{hf}^{CEP} (linha pontilhada) e B_{hf}^{CP} (linha tracejada) para o campo hiperfino de impurezas 3d diluídas em matriz de Tb. A linha cheia representa o campo hiperfino total. Os dados experimentais foram extraídos das referências [33] e [47].

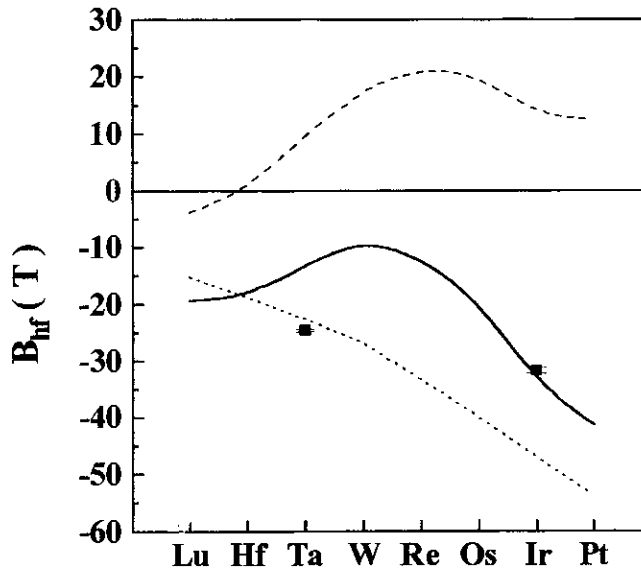


Figura 3.9: Contribuições B_{hf}^{CEP} (linha pontilhada) e B_{hf}^{CP} (linha tracejada) para o campo hiperfino de impurezas 5d diluídas em matriz de Tb. A linha cheia representa o campo hiperfino total.

3.3.2 Impurezas Mössbauer

Nesta seção é discutida as sistemáticas dos momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas Mössbauer (*Sn*, *Au*, *Fe* e *Ir*) diluídas em matrizes de terras-raras *Gd*, *Tb* e *Dy*. Os parâmetros utilizados para calcular os potenciais autoconsistentemente, foram os mesmos descritos na subseção anterior. Os resultados numéricos autoconsistentes mostram que os momentos magnéticos locais do $Sn\underline{R}$ ($R = Gd, Tb$ ou Dy) são muito pequenos e acoplados antiferromagneticamente com o momento magnético da matriz (vide Tab. 3.1). A Fig. 3.10 mostra os momentos magnéticos locais no sítio da impureza (\overline{m}_{Sn}) para o sistema $Sn\underline{R}$ ($R = Gd, Tb$ ou Dy), normalizados em relação ao momento magnético do sistema $Sn\underline{Gd}$. Os campos hiperfinos estão mostrados na Fig. 3.11 e na Tab.3.2. Das Tabs. 3.1 e 3.2 pode-se notar que os comportamentos dos campos hiperfinos não seguem nem à escala de de Gennes nem a escala da razão entre as magnetizações experimentais da matriz.

Impureza ^{119}Sn				
matriz	mom. mag. matriz (m_R^h)	mom. mag. imp. ($m(Sn\underline{R})$)	$\overline{m}_R = \frac{m_R^h}{m_{Gd}^h}$	$\overline{m}_{Sn} = \frac{m(Sn\underline{R})}{m(Sn\underline{Gd})}$
Gd	0,63	-0,032	1,00	1,00
Tb	0,34	-0,024	0,54	0,75
Dy	0,20	-0,018	0,32	0,56

Tabela 3.1: Momentos magnéticos (em μ_B) para impureza de ^{119}Sn em matrizes de Gd, Tb e Dy.

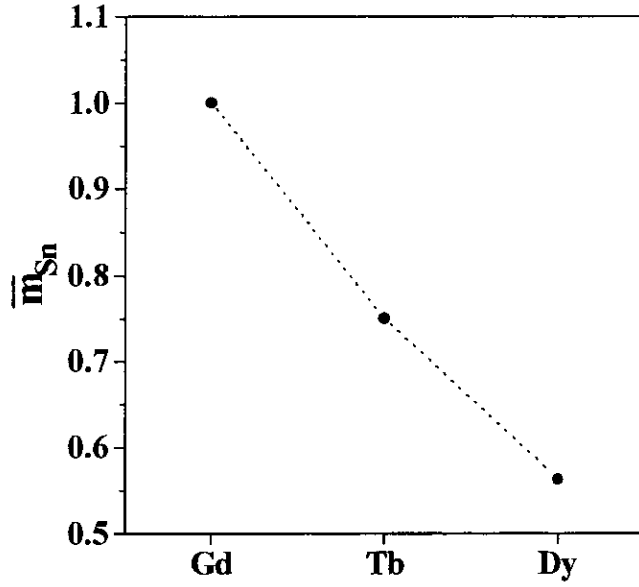


Figura 3.10: Momentos magnéticos locais normalizados \bar{m}_{Sn} no sítio da impureza de ^{119}Sn no sistema SnR ($R = Gd, Tb$ e Dy). A linha pontilhada é apenas um guia para os olhos.

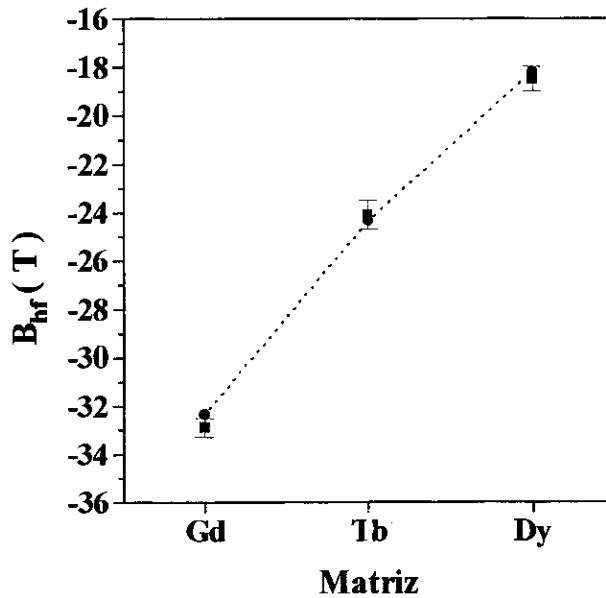


Figura 3.11: Campo hiperfino de impureza de ^{119}Sn diluída em matrizes de Gd, Tb e Dy. Os quadrados (círculos) são os valores experimentais (calculados). A linha tracejada é um guia para os olhos.

Impureza ^{119}Sn					
matriz	B_{hf}^{Teo}	B_{hf}^{Exp}	$\frac{B_{hf}^{Teo}(SnR)}{B_{hf}^{Teo}(SnGd)}$	$\frac{B_{hf}^{Exp}(SnR)}{B_{hf}^{Exp}(SnGd)}$	$\frac{(g_j-1)J_R}{(g_j-1)J_{Gd}}$
Gd	-32,35	-32,90	1,00	1,00	1,00
Tb	-24,35	-24,10	0,75	0,73	0,86
Dy	-18,19	-18,50	0,56	0,56	0,71

Tabela 3.2: Campos hiperfinos (em Tesla) para impureza de ^{119}Sn em matrizes de Gd, Tb e Dy.

No caso do sistema AuR ($R = Gd, Tb$ ou Dy), foi suposto que a impureza de ^{197}Au diluída nestes metais se comporta como impureza $s-p$, isto é, não existe a contribuição da polarização dos elétrons do caroço. A Tab. 3.3 e a Fig. 3.12 mostram os momentos magnéticos locais calculados para o sistema AuR ($R = Gd, Tb$ ou Dy). Os campos hiperfinos estão mostrados na Tab. 3.4 e na Fig. 3.13. Neste caso o comportamento do campo hiperfino segue a escala das razões entre as magnetizações da matriz, apresentando um forte desvio em relação a escala de de Gennes.

Impureza ^{197}Au				
matriz	mom. mag. matriz (m_R^h)	mom. mag. imp. ($m(AuR)$)	$\bar{m}_R = \frac{m_R^h}{m_{Gd}^h}$	$\bar{m}_{Au} = \frac{m(AuR)}{m(AuGd)}$
Gd	0,63	-0,043	1,00	1,00
Tb	0,34	-0,022	0,54	0,51
Dy	0,20	-0,013	0,32	0,30

Tabela 3.3: Momentos magnéticos (em μ_B) para impureza de ^{197}Au em matrizes de Gd, Tb e Dy.

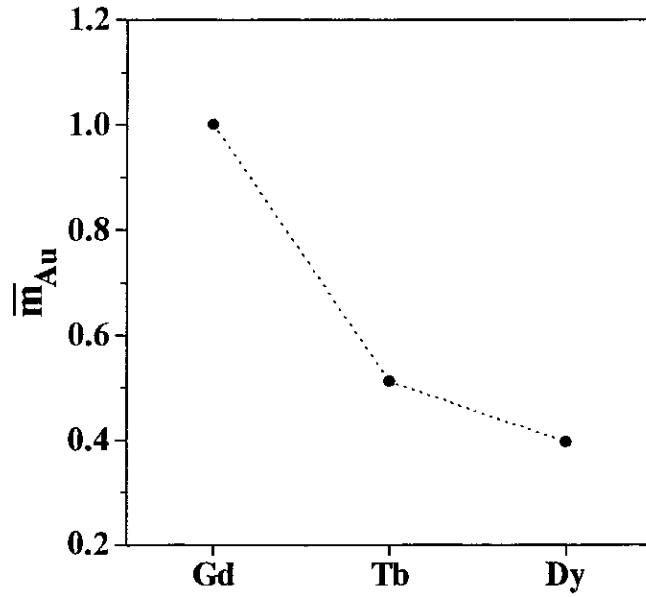


Figura 3.12: Momentos magnéticos locais normalizados \bar{m}_{Au} no sítio da impureza de ^{197}Au no sistema AuR ($R = Gd, Tb$ e Dy). A linha pontilhada é apenas um guia para os olhos.

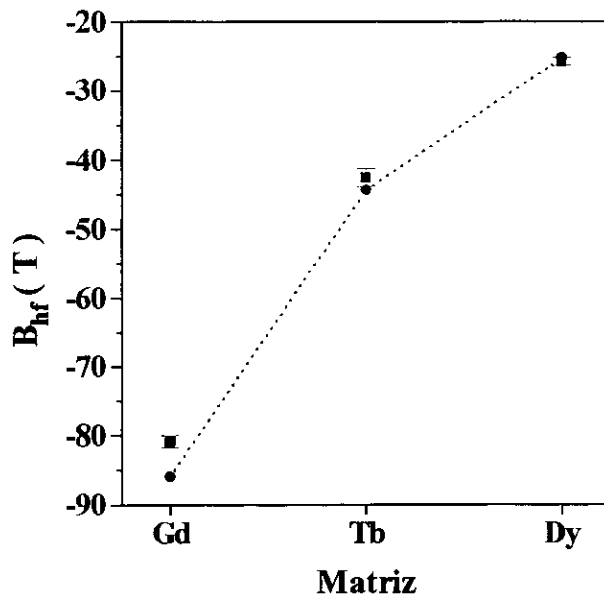


Figura 3.13: Campo hiperfino de impureza de ^{197}Au diluída em matrizes de Gd, Tb e Dy. Os quadrados (círculos) são os valores experimentais (calculados). A linha tracejada é um guia para os olhos.

Impureza ^{197}Au					
matriz	B_{hf}^{Teo}	B_{hf}^{Exp}	$\frac{B_{hf}^{Teo}(\text{Au}\underline{R})}{B_{hf}^{Teo}(\text{Au}\underline{Gd})}$	$\frac{B_{hf}^{Exp}(\text{Au}\underline{R})}{B_{hf}^{Exp}(\text{Au}\underline{Gd})}$	$\frac{(g_j-1)J_R}{(g_j-1)J_{Gd}}$
Gd	-85,98	-80,90	1,00	1,00	1,00
Tb	-44,38	-42,60	0,52	0,53	0,86
Dy	-25,26	-25,80	0,29	0,32	0,71

Tabela 3.4: Campos hiperfinos (em Tesla) para impureza de ^{197}Au em matrizes de Gd, Tb e Dy.

Os resultados numéricos autoconsistentes para os momentos magnéticos para impurezas Mössbauer ^{57}Fe e ^{193}Ir diluídas em matriz de terra-rara Gd, Tb ou Dy são mostrados na Tabs. 3.5 e 3.6, respectivamente. Pode-se notar que em ambos os casos, os momentos magnéticos totais calculados no sítio da impureza são antiparalelos aos momentos magnéticos da matriz. Os campos hiperfinos para os sistemas $\text{Fe}\underline{R}$ e $\text{Ir}\underline{R}$ ($R = \text{Gd}, \text{Tb}$ e Dy) estão mostrados nas Tab. 3.7 e 3.8 e nas Figs. 3.14 e 3.16.

Impureza ^{57}Fe				
matriz	mom. mag. matriz (m_R^h)	mom. mag. imp. ($m(\text{Fe}\underline{R})$)	$\bar{m}_R = \frac{m_R^h}{m_{Gd}^h}$	$\bar{m}_{Fe} = \frac{m(\text{Fe}\underline{R})}{m(\text{Fe}\underline{Gd})}$
Gd	0,63	-1,12	1,00	1,00
Tb	0,34	-0,65	0,54	0,58
Dy	0,20	-0,44	0,32	0,39

Tabela 3.5: Momentos magnéticos (em μ_B) para impureza de ^{57}Fe em matrizes de Gd, Tb e Dy.

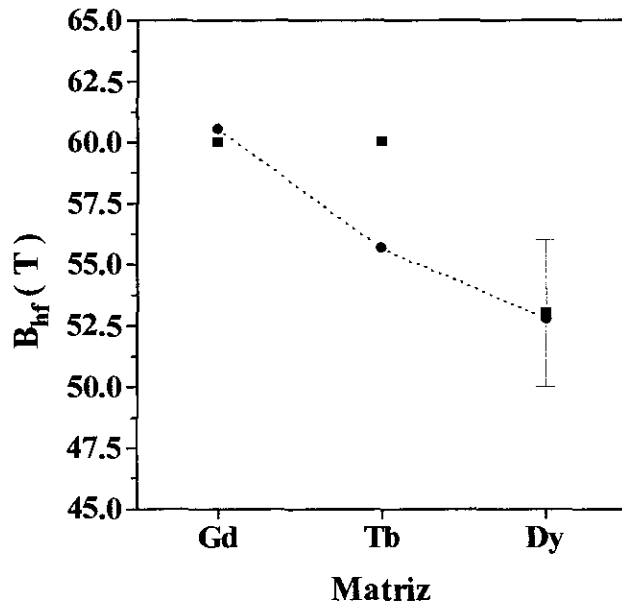


Figura 3.14: Campo hiperfino de impureza de ^{57}Fe diluída em matrizes de Gd, Tb e Dy. Os quadrados (círculos) são os valores experimentais (calculados). A linha tracejada é um guia para os olhos.

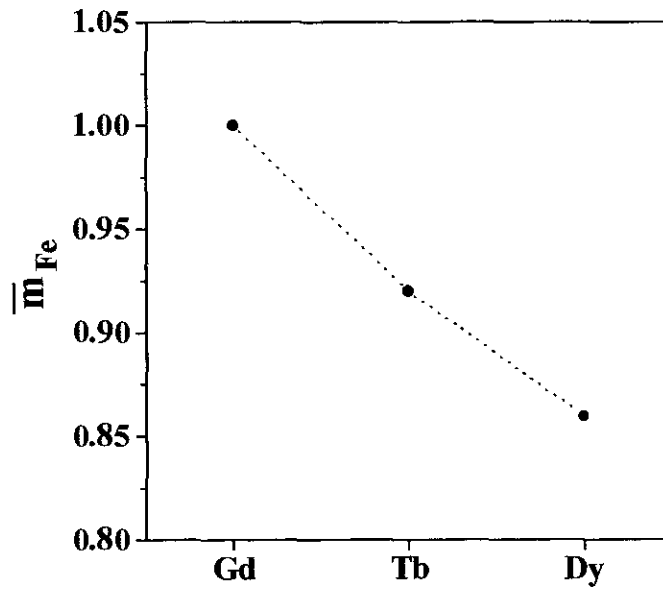


Figura 3.15: Momentos magnéticos locais normalizados \bar{m}_{Fe} no sítio da impureza de ^{57}Fe no sistema FeR ($R = Gd, Tb$ e Dy). A linha pontilhada é apenas um guia para os olhos.

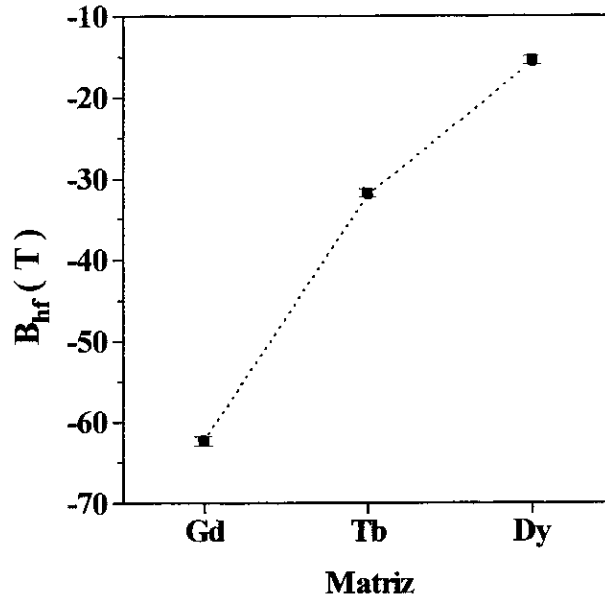


Figura 3.16: Campo hiperfino de impureza de ^{193}Ir diluída em matrizes de Gd, Tb e Dy. Os quadrados (círculos) são os valores experimentais (calculados). A linha tracejada é um guia para os olhos.

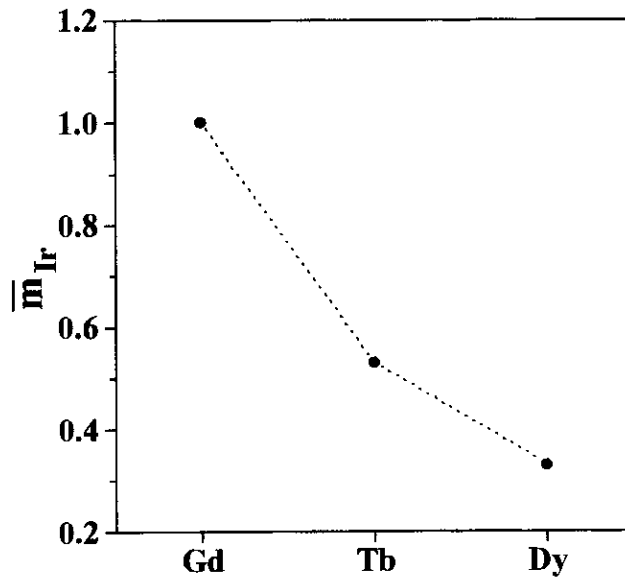


Figura 3.17: Momentos magnéticos locais normalizados \bar{m}_{Ir} no sítio da impureza de ^{193}Ir no sistema IrR ($R = \text{Gd}, \text{Tb}$ e Dy). A linha pontilhada é apenas um guia para os olhos.

Impureza ^{193}Ir				
matriz	mom. mag. matriz (m_R^h)	mom. mag. imp. ($m(\text{Ir}\underline{R})$)	$\bar{m}_R = \frac{m_R^h}{m_{Gd}^h}$	$\bar{m}_{Ir} = \frac{m(\text{Ir}\underline{R})}{m(\text{Ir}\underline{Gd})}$
Gd	0,63	-0,29	1,00	1,00
Tb	0,34	-0,16	0,54	0,55
Dy	0,20	-0,10	0,32	0,34

Tabela 3.6: Momentos magnéticos (em μ_B) para impureza de ^{193}Ir em matrizes de Gd, Tb e Dy.

Impureza ^{57}Fe					
matriz	B_{hf}^{Teo}	B_{hf}^{Exp}	$\frac{B_{hf}^{Teo}(\text{Fe}\underline{R})}{B_{hf}^{Teo}(\text{Fe}\underline{Gd})}$	$\frac{B_{hf}^{Exp}(\text{Fe}\underline{R})}{B_{hf}^{Exp}(\text{Fe}\underline{Gd})}$	$\frac{(g_j-1)J_R}{(g_j-1)J_{Gd}}$
Gd	60,5	60	1,00	1,00	1,00
Tb	55,6	60	0,92	1,00	0,86
Dy	52,8	53	0,87	0,88	0,71

Tabela 3.7: Campos hiperfinos (em T) para impureza de ^{57}Fe em matrizes de Gd, Tb e Dy.

Da Tab. 3.6 pode se verificar que no caso da impureza do ^{193}Ir , os momentos magnéticos locais dos sistema $\text{Ir}\underline{R}$ ($R = \text{Gd}, \text{Tb}$ e Dy) normalizados em relação ao momento magnético $\text{Ir}\underline{Gd}$ são praticamente proporcionais aos momentos magnéticos da matriz, normalizados em relação ao Gd e diferentes das razões da escala de de Gennes. O comportamento do campo hiperfino, mostrado na Tab. 3.8 segue praticamente a razão dos momentos magnéticos da matriz, sendo bem diferentes da razão da escala de de Gennes.

Da Tab. 3.7 pode-se notar que no caso da impureza de ^{57}Fe os campos hiperfinos calculados seguem aproximadamente a escala de de Gennes. Por outro lado a razão dos momentos magnéticos calculados no sítio da impureza são proporcionais aos momentos magnéticos experimentais da matriz, normalizados em relação ao Gd .

Impureza ^{193}Ir					
matriz	B_{hf}^{Teo}	B_{hf}^{Exp}	$\frac{B_{hf}^{Teo}(\text{IrR})}{B_{hf}^{Teo}(\text{IrGd})}$	$\frac{B_{hf}^{Exp}(\text{IrR})}{B_{hf}^{Exp}(\text{IrGd})}$	$\frac{(g_j-1)J_R}{(g_j-1)J_{Gd}}$
Gd	-62,31	-62,40	1,00	1,00	1,00
Tb	-32,03	-31,80	0,51	0,51	0,86
Dy	-15,70	-15,50	0,25	0,25	0,71

Tabela 3.8: Campos hiperfinos (em T) para impureza de ^{193}Ir em matrizes de Gd, Tb e Dy.

O momento magnético para impureza de Fe em matriz de Gd é de $-1,12\mu_B$ é muito diferente do valor de $-3,0\mu_B$ obtido via cálculos de primeiros princípios nas Refs. [32, 33]. Seria interessante obter uma medida experimental direta de momento magnético, a qual poderia decidir entre estes dois diferentes resultados.

Os resultados numéricos apresentados nesta seção mostram que a formulação teórica desenvolvida neste capítulo reproduz os dados experimentais dos campos hiperfinos de impurezas Mössbauer (Sn , Au , Fe e Ir) em matrizes de Gd , Tb e Dy [63].

Capítulo 4

Sistemáticas de momentos

magnéticos e campos hiperfinos de

impurezas diluídas em intermetálicos

de terras raras $GdZn$ e $GdCd$

4.1 Introdução

Na última década estudos experimentais, via técnicas de *Ressonância Magnética Nuclear (RMN)* e efeito Mössbauer, têm sido realizados com o intuito de se obter sistemáticas de campos magnéticos hiperfinos de impurezas $s-p$, nobres e nd , diluídas em compostos intermetálicos de $GdZn$ e $GdCd$ [40]—[42]. Os intermetálicos $GdZn$ e $GdCd$ apresentam estruturas cúbicas do tipo $CsCl$ (vide Fig. 4.1) e são ferromagnéticos em temperaturas abaixo de $T_c = 270K$ e $265K$ respectivamente. O momento magnético de

saturação do $GdZn$ é $7,50\mu_B$, dos quais $7,0\mu_B$ são provenientes dos estados localizados $4f$ e o excesso de magnetização da ordem de $0,5\mu_B$ é proveniente da polarização dos elétrons $5d$ do Gd . No caso do $GdCd$ existe um excesso de magnetização da ordem de $0,4\mu_B$ proveniente da polarização dos elétrons $5d$. As sistemáticas dos campos hiperfinos em sítios de impurezas $s-p$, nobres e de transição nestes intermetálicos, são bem similares à observada na matriz de Gd .

O objetivo deste capítulo é aplicar os estudos teóricos feitos para a matriz de Gd do capítulo anterior para os compostos intermetálicos $GdZn$ e $GdCd$. Neste modelo os campos hiperfinos de impurezas de transição $3d$ e de impurezas não magnéticas ($s-p$ e nobres) em compostos intermetálicos de $GdZn$ e $GdCd$, são teoricamente discutidos supondo a estrutura de uma matriz de Gd “efetivo”, incluindo a desordem no tunelamento envolvendo o sítio da impureza. Os resultados obtidos mostram que os momentos magnéticos calculados para as impurezas Sc e Ni introduzidas nestes intermetálicos são muito pequenos. No caso das impurezas Mn e Fe os momentos magnéticos obtidos são da ordem de $1,1\mu_B$ e $0,7\mu_B$, respectivamente, acoplados antiferromagneticamente com o momento magnético da matriz de Gd efetivo [40]. A tendência geral das medidas experimentais dos campos hiperfinos é reproduzida no modelo descrito neste capítulo.

4.2 Formulação teórica

Em uma formulação mais geral, estes intermetálicos deveriam ser apropriadamente descritos por um modelo a duas sub-redes [64], em que quase todas as impurezas entram substitucionalmente no sítio de Zn (Cd) ou como um problema de dois sítios ca-

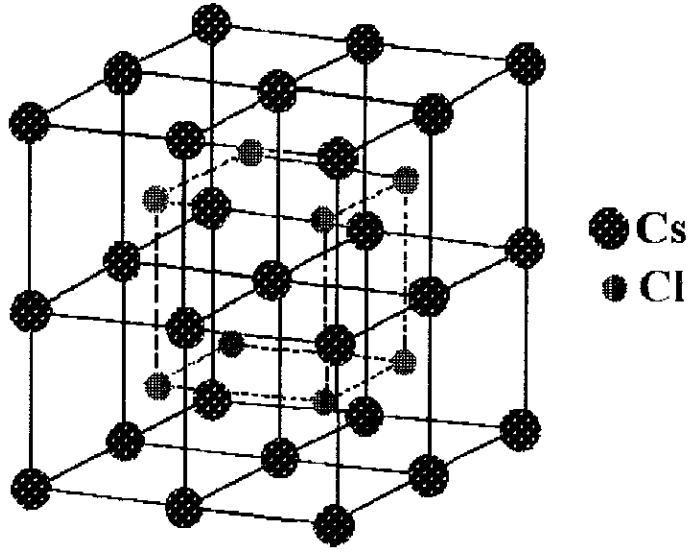


Figura 4.1: Estrutura CsCl.

racterizados por Blandin-Campbell em liga de Heusler [65]. Ao invés disso, foi adotada uma aproximação na qual o intermetálico é descrito por uma matriz constituída por um “átomo efetivo” de Gd arranjado em uma estrutura cúbica $CsCl$ (Fig. 4.1), com um deslocamento ε_d entre as densidades de estados de spins opostos, proporcional ao excesso de magnetização observado experimentalmente em compostos de GdX ($X= Zn, Cd$). Este deslocamento é devido a polarização dos elétrons $5d$ e por spins efetivos $4f$ do “átomo efetivo” de Gd .

4.2.1 Impurezas $s-p$

Neste caso, como já foi discutido anteriormente, no capítulo 1, o campo hiperfino tem somente a contribuição proveniente dos elétrons de condução. Desta forma consideraremos somente os estados $s-p$ da matriz de Gd efetivo. Os estados d assim como os estados $4f$, atuam como um campo magnético produzindo um deslocamento local

entre as bandas s - p de spins opostos. Portanto, nesta aproximação de Gd efetivo, o Hamiltoniano para descrever os estados s - p da matriz é:

$$H_0 = \sum_{j,l,\sigma} t_{jl\sigma}^{cc} c_{j\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + \sum_{j,\sigma} \varepsilon_{c\sigma}^h c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \quad , \quad (4.1)$$

onde $c_{j\sigma}^\dagger$ ($c_{j\sigma}$) é o operador de criação (aniquilação) de elétrons s - p com spin σ no sítio j ; $t_{jl\sigma}^{cc}$ é o tunelamento entre os elétrons s - p envolvendo os sítios j e l ; $\varepsilon_{c\sigma}^h$ é a energia do centro da banda. Note que este Hamiltoniano é idêntico àquele do capítulo 1 usado para descrever os estados s - p da matriz de Gd . A diferença está no valor do deslocamento entre as bandas de spins opostos que gera o excesso de magnetização m_c . Portanto, a introdução de impurezas s - p nestes intermetálicos é formalmente tratada de forma análoga à utilizada feito no estudo de impurezas s - p introduzida em matriz de Gd descrito no capítulo 1. Seguindo o mesmo procedimento do capítulo 1, o campo hiperfino devido a polarização dos elétrons de condução (CEP) é:

$$B_{hf}^{(CEP)} = A(Z_{imp}) m_{0c} \quad , \quad (4.2)$$

onde $A(Z_{imp})$ é o parâmetro de Fermi-Segrè [13] (ver apêndice A) e m_{0c} é o momento magnético s - p local, calculados por

$$m_{0c} = 4 \left(n_{0c}^\uparrow - n_{0c}^\downarrow \right) \quad , \quad (4.3)$$

onde o fator 4 representa a degenerescência dos estados s - p . O número de ocupação por sub-bandas s - p no sítio da impureza é dado por [52]

$$n_{0c}^{\sigma} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \text{Im} \frac{g_{00\sigma}^{cc}(z)}{\alpha_c^2 - g_{00\sigma}^{cc}(z) [(\alpha_c^2 - 1)(z - \varepsilon_{hs}^c) + V_{0c}^{\sigma}]} dz \quad , \quad (4.4)$$

onde “ $z = \varepsilon + i0$ ”, α_c parametriza a diferença de tunelamento envolvendo o sítio da impureza e o potencial V_{0c}^{σ} é dado por:

$$V_0^{\sigma} = \sum_{\sigma} \{\Delta\varepsilon - \sigma\varepsilon_0\} c_{0\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} \quad (4.5)$$

onde ε_0 é o deslocamento entre as densidades de estados de spins opostos no sítio da impureza. Este deslocamento é proporcional ao deslocamento ε_c no sítio da matriz: “ $\varepsilon_0 = \lambda\varepsilon_c$ ”. A função de Green não perturbada $g_{00\sigma}^{cc}(z)$ é:

$$g_{00}^{\sigma}(z) = \int \frac{\rho(\varepsilon)}{z - \varepsilon} d\varepsilon \quad (4.6)$$

onde $\rho(\varepsilon)$ é uma densidade de estados modelo paramagnética.

Os parâmetros α_c utilizados para impurezas s - p diluídas nas matrizes de $GdZn$ e $GdCd$, foram os mesmos valores utilizados no caso do Gd , como mostrado no capítulo 1. Quanto ao parâmetro λ_c foram utilizados os valores listados na Tab. 4.1.

As Figs. 4.2–4.7 ilustram o campo hiperfino CEP de impurezas 4, 5 e 6s- p em intermetálicos de $GdZn$ e $GdCd$. Os resultados estão de acordo com os dados experimentais [41], conduzindo sempre um campo hiperfino magnético negativo. São observadas discrepâncias sistemáticas no caso isoeletrônico Cu , Ag e Au . Isto porque essas

	$\lambda_c^{(GdZn)}$	$\lambda_c^{(GdCd)}$
$4s-p$	0,170	0,120
$5s-p$	0,175	0,130
$6s-p$	0,240	0,220

Tabela 4.1: Valores para o parâmetro λ_c utilizados para o cálculo dos momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas $4s-p$, $5s-p$ e $6s-p$ diluídas em matrizes de GdZn e GdCd.

impurezas não são elementos $s-p$ “verdadeiros” e assim, as camadas nd^{10} preenchidas podem criar, perto do nível de Fermi, uma ressonância d do tipo de Friedel-Anderson por conseguinte, originando uma significativa contribuição de polarização de caroço para o campo hiperfino [66]. As estimativas mostram que em todas as impurezas nobres o momento magnético local é da ordem de $0,3\mu_B$ antiparalela à magnetização da matriz intermetálica.

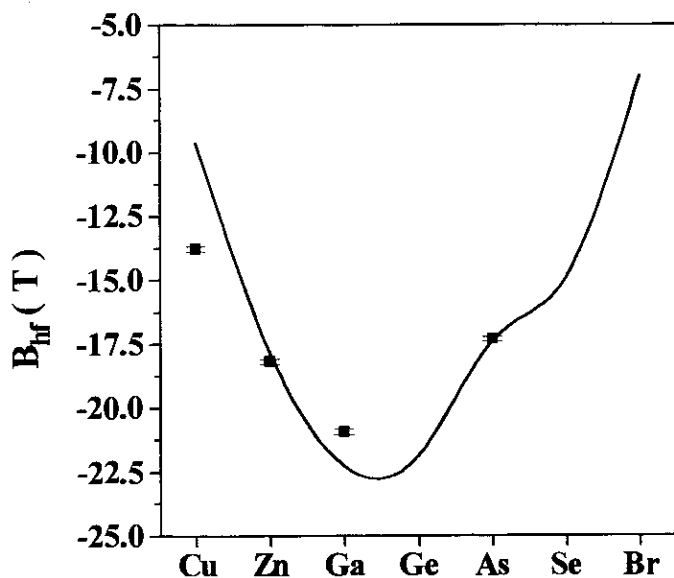


Figura 4.2: Campos hiperfinos para impurezas $4s-p$ em intermetálico de $GdZn$. Os quadrados representam os dados experimentais coletados da Ref. [41].

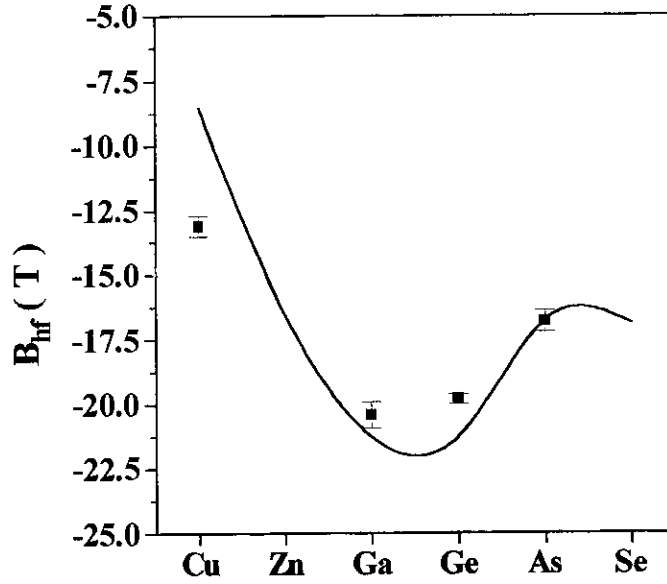


Figura 4.3: Campos hiperfinos para impurezas $4s-p$ em intermetálico de $GdCd$. Os quadradinhos representam os dados experimentais coletados da Ref. [41].

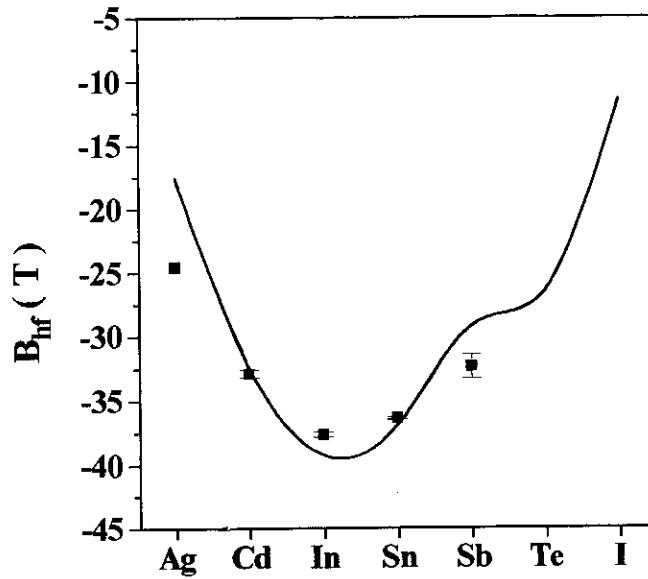


Figura 4.4: Campos hiperfinos para impurezas $5s-p$ em intermetálico de $GdZn$. Os quadradinhos representam os dados experimentais coletados da Ref. [41].

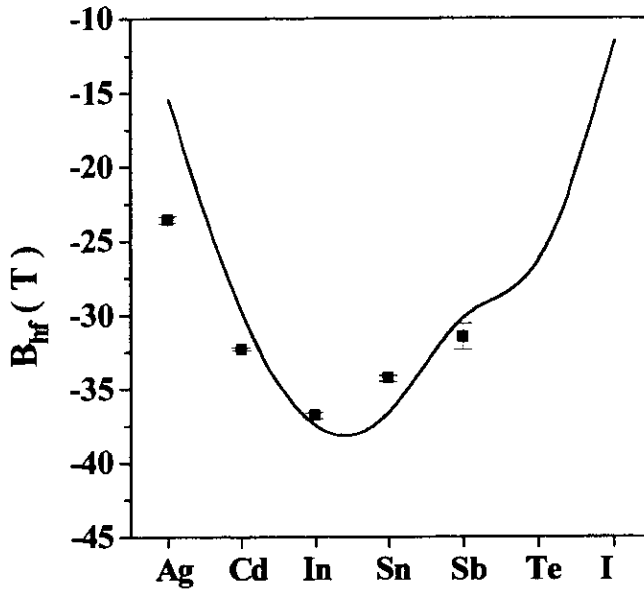


Figura 4.5: Campos hiperfinos para impurezas $5s-p$ em intermetálico de $GdCd$. Os quadradinhos representam os dados experimentais coletados da Ref. [41].

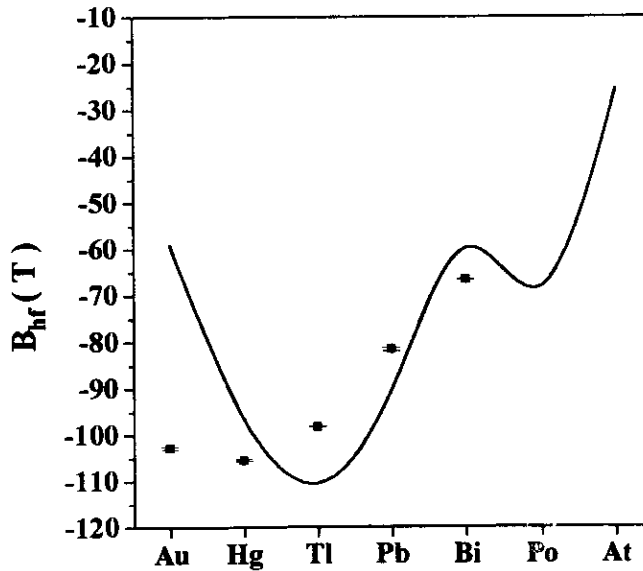


Figura 4.6: Campos hiperfinos para impurezas $6s-p$ em intermetálico de $GdZn$. Os quadradinhos representam os dados experimentais coletados da Ref. [41].

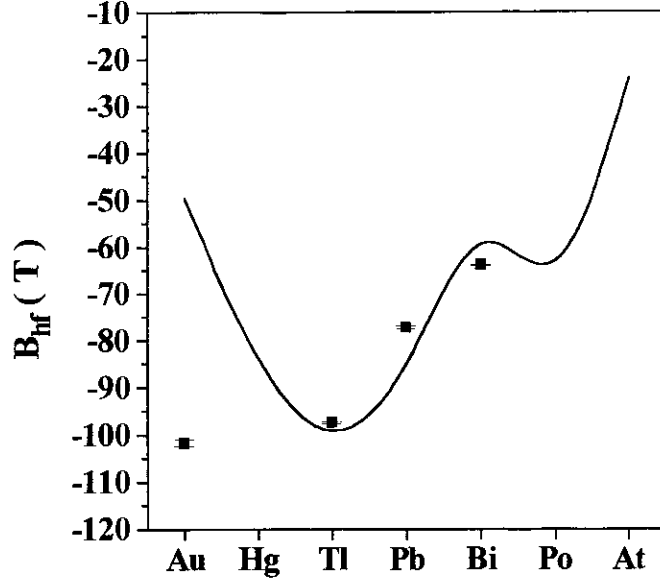


Figura 4.7: Campos hiperfinos para impurezas $6s-p$ em intermetálico de $GdCd$. Os quadrados representam os dados experimentais coletados da Ref. [41].

4.2.2 Impurezas nd

O campo hiperfino para as impurezas nd nestes intermetálicos apresenta uma contribuição proveniente dos elétrons de condução e uma contribuição proveniente dos elétrons d do caroço. De forma análoga ao desenvolvimento do capítulo anterior, será adotado um modelo a duas subbandas, no qual uma parte da diferença de carga ΔZ introduzida pela impureza é blindada pelos elétrons $s-p$ e a outra parte é blindada pelos elétrons d . Na aproximação do Gd efetivo, o Hamiltoniano para descrever os estados $s-p$ e d da matriz, desprezando os tunelamento interbanda é:

$$H_0 = \sum_{j,l,\sigma} t_{jl\sigma}^{cc} c_{j\sigma}^\dagger c_{l\sigma} + \sum_{j,\sigma} \epsilon_{c\sigma}^h c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{j,l,\sigma} t_{jl\sigma}^{dd} d_{j\sigma}^\dagger d_{l\sigma} + \sum_{j,\sigma} \epsilon_{d\sigma}^h d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + U_d^h \sum_j n_{j\uparrow}^d n_{j\downarrow}^d \quad , \quad (4.7)$$

onde $c_{j\sigma}^\dagger$ ($c_{j\sigma}$) é o operador de criação (aniquilação) de elétrons s - p de spin σ no sítio j , $d_{j\sigma}^\dagger$ ($d_{j\sigma}$) é o operador de criação (aniquilação) de elétrons d de spin σ no sítio j ; $t_{jl\sigma}^{cc}$ ($t_{jl\sigma}^{dd}$) é o tunelamento entre os elétrons s - p (d) envolvendo os sítios j e l ; $\varepsilon_{c\sigma}^h$ é o centro da banda s - p com spin σ , ε_d^h é o centro da banda d com spin σ ; $n_{j\sigma}^d$ é o operador número ($n_{j\sigma}^d = d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma}$) e U_d^h é o parâmetro de interação Coulombiana.

O problema de impurezas de transição nd introduzidas num sítio do Gd efetivo, foi tratado em uma aproximação considerando apenas os potenciais efetivos intrabanda s - $p \rightleftharpoons s$ - p e $d \rightleftharpoons d$ [25]. Desta forma, tem-se dois problemas Koster-Slater independentes: um Daniel-Friedel estendido e um problema Wolff-Clogston estendido [36, 39], determinado pelos potenciais $V_{0\sigma}^c$ e $V_{0\sigma}^d$.

$$V_{0\sigma}^c = \sum_{\sigma} \{ \Delta\varepsilon_c - \sigma\varepsilon_0 \} c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \quad (4.8a)$$

$$V_{0\sigma}^d = \sum_{\sigma} \left(\Delta\varepsilon + \Delta U \langle n_{-\sigma} \rangle + U^I \delta \langle n_{0-\sigma} \rangle - \sigma (\bar{h}_d^f - h_d^f) \right) d_{0\sigma}^\dagger d_{0\sigma} \quad . \quad (4.8b)$$

Neste caso, o sinal e a magnitude os campos magnéticos hiperfinos são determinados por uma combinação de contribuições: polarização dos elétrons de condução (CEP) e a polarização de caroço (CP). A contribuição CEP é obtida de forma análoga ao ítem anterior. A contribuição do CP é obtida por

$$B_{hf}^{(CP)} = A_{cp}^{(d)} m_{0d} \quad , \quad (4.9)$$

onde $A_{cp}^{(d)}$ é um parâmetro de acoplamento [13] e m_{0d} é o momento magnético d no sítio

da impureza dado por:

$$m_{0d} = 5 \left(n_{0d}^{\uparrow} - n_{0d}^{\downarrow} \right) \quad , \quad (4.10)$$

onde o fator 5 representa a degenerescência dos estados d e n_{0d}^{σ} é o número de ocupação de elétrons d no sítio da impureza calculado por

$$n_{0d}^{\sigma} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} \text{Im} \frac{g_{00\sigma}^{dd}(z)}{\alpha_d^2 - g_{00\sigma}^{dd}(z) \left[(\alpha_c^2 - 1) (z - \varepsilon_{h\sigma}^d) + V_{0d}^{\sigma} \right]} dz \quad .$$

O campo hiperfino total no sítio da impureza é calculado por

$$\mathcal{H} = B_{hf}^{(CEP)} + B_{hf}^{(CP)} = A(Z_{imp})m_{0c} + A_{cp}^{(d)}m_{0d} \quad . \quad (4.11)$$

Os resultados numéricos mostram que o momento magnético total local para a impureza Sc é $m_{Sc} \approx 0,01\mu_B$, enquanto que para impureza Ni o valor é $m_{Ni} \approx 0,1\mu_B$. No caso das impurezas Mn e Fe obtém-se valores de $-1,1\mu_B$ e $-0,8\mu_B$. Desta forma, todos os momentos magnéticos nos sítios das impurezas $3d$ são negativos, com exceção do Sc que é positivo e próximo de zero. A Fig. 4.8 mostra as contribuições CEP e CP para o campo hiperfino para impurezas $3d$ para o $GdZn$. Apesar da simplicidade do modelo utilizado neste capítulo os resultados obtidos mostram uma boa tendência dos dados experimentais para os campos hiperfinos de impurezas $s-p$ e nd em intermetálicos de $GdZn$ e $GdCd$ [67]. Um modelo mais elaborado baseado em duas subredes, será desenvolvido em trabalhos futuros.

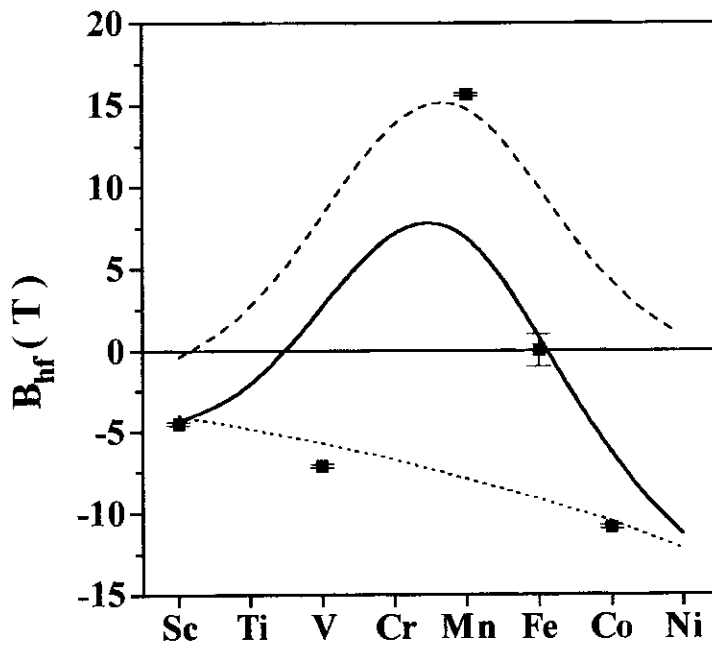


Figura 4.8: Campos hiperfinos para impurezas $3d$ em $GdZn$. A linha pontilhada representa a contribuição CEP, a linha tracejada representa a contribuição CP e a linha cheia representa o campo hiperfino total. Os quadrados são os dados experimentais coletados da Ref. [42].

Conclusões

Nesta tese, através da inclusão da diferença de tunelamento envolvendo o sítio da impureza, foram estendidos os modelos usuais de Daniel-Friedel e Clogston-Wolff utilizados na literatura para estudar os momentos magnéticos e campos hiperfinos de impurezas diluídas em matrizes metálicas ferromagnéticas. Em linhas gerais, os resultados obtidos nesta tese reproduzem a tendência dos dados experimentais para os campos hiperfinos. Algumas discrepâncias foram encontradas para as impurezas nobres introduzidas nos intermetálicos de *GdZn* e *GdCd*.

Como continuação deste trabalho de tese pretende-se estudar os seguintes problemas:

(i) Incluir a contribuição orbital para campos hiperfinos de impurezas de terras-raras em matrizes de *Fe*, *Co* e *Ni*.

(ii) Fazer um tratamento para impurezas *s-p* e de transição diluídas em intermetálicos *GdCd* e *GdZn*, utilizando um modelo a duas subredes.

Os trabalhos desenvolvidos nesta tese geraram as seguintes publicações:

- *Local magnetization and hyperfine field systematics of s-p and noble impurities in Gd and Ni hosts*, A. L. de Oliveira, M. V. Tovar Costa, N. A. de Oliveira e A.

Troper, J. Appl. Phys. **81** (1997) 4215.

- *Study of magnetic and hyperfine field at diluted impurities in Fe and Ni: non orbital contribution*, A. L. de Oliveira, M. V. Tovar Costa, N. A. de Oliveira e A. Troper, J. Magn. Mag. Mat. **177–181** (1998) 1441.
- *Systematics of magnetic and hyperfine field at diluted impurities in ferromagnetic rare earth compounds GdX (X=Zn and Cd)*, A. L. de Oliveira, M. V. Tovar Costa, N. A. de Oliveira e A. Troper, J. Magn. Mag. Mat. **177–181** (1998) 1091.
- *Hyperfine fields and local magnetic moments of diluted Mössbauer impurities in Gd, Tb and Dy rare earth metals*, A. L. de Oliveira, M. V. Tovar Costa, N. A. de Oliveira e A. Troper, publicado em: *Essays on interdisciplinary topics in natural sciences (Memorabilia: Jacques Dannon)*, pg. 165 editado por R. B. Scorzelli, I. Souza Azevedo e E. B. Saitovitch, editions Frontières (1997).

Apêndice A

Parâmetro $A(Z_{imp})$

	Z_{imp}	$A(Z_{imp})$		Z_{imp}	$A(Z_{imp})$		Z_{imp}	$A(Z_{imp})$
3s	¹¹ Na	400	5s	³² Ge	5700	6s	⁵² Te	15000
	¹² Mg	620		³³ As	7100		⁵³ I	18000
	¹³ Al	870		³⁴ Se	8700		⁵⁴ Xe	22000
	¹⁴ Si	1240		³⁵ Br	10900		⁵⁵ Cs	2100
	¹⁵ P	1680		³⁶ Kr	13000		⁵⁶ Ba	2870
	¹⁶ S	2250		³⁷ Rb	1250		⁵⁷ La	3100
4s	¹⁷ Cl	2900		³⁸ Sr	1460		⁷¹ Lu	4800
	¹⁸ Ar	3750		³⁹ Y	1700		⁷² Hf	5900
	¹⁹ K	550		⁴⁰ Zr	2000		⁷³ Ta	7100
	²⁰ Ca	660		⁴¹ Nb	2300		⁷⁴ W	8400
	²¹ Sc	780		⁴² Mo	2700		⁷⁵ Re	10400
	²² Ti	940		⁴³ Tc	3100		⁷⁶ Os	12500
	²³ V	1110		⁴⁴ Ru	3500		⁷⁷ Ir	14700
	²⁴ Cr	1310		⁴⁵ Rh	4000		⁷⁸ Pt	16800
	²⁵ Mn	1540		⁴⁶ Pd	4500		⁷⁹ Au	19800
	²⁶ Fe	1780		⁴⁷ Ag	5000		⁸⁰ Hg	25000
	²⁷ Co	2050		⁴⁸ Cd	6500		⁸¹ Tl	33000
	²⁸ Ni	2370		⁴⁹ In	8200		⁸² Pb	40000
	²⁹ Cu	2700		⁵⁰ Sn	10100		⁸³ Bi	49000
	³⁰ Zn	3500		⁵¹ Sb	12800			
³¹ Ga	4500							

Tabela A.1: Parâmetros de acoplamento hiperfino

Os valores para o parâmetro $A(Z_{imp})$ estão em kOe por elétrons s e foram

extraídos da Ref. [13]. Os valores para o parâmetro $A(Z_{imp})$, para os elementos lantanídeos estão representados na Tab.A.2, estimados em kOe por elétrons s , a partir de uma interpolação linear entre o La e o Lu .

Z_{imp}	$A(Z_{imp})$	Z_{imp}	$A(Z_{imp})$	Z_{imp}	$A(Z_{imp})$
^{57}La	3100	^{62}Sm	3707	^{67}Ho	4314
^{58}Ce	3221	^{63}Eu	3829	^{68}Er	4436
^{59}Pr	3343	^{64}Gd	3950	^{69}Tm	4557
^{60}Nd	3464	^{65}Tb	4071	^{70}Yb	4679
^{61}Pm	3586	^{66}Dy	4193	^{71}Lu	4800

Tabela A.2: Parâmetros de acoplamento hiperfino para os lantanídeos

Bibliografia

- [1] Robert M. White, *Quantum theory of magnetism*, Spring series in solid states science — Vol. 32 (1983).
- [2] George T. Rado e Harry Suhl, *Magnetism: a treatise on modern theory and materials* — *Statistical models, magnetic symmetry, hyperfine interactions, and metals* – Vol. II part A, Academic Press (1966).
- [3] P. S. Allen, *Internal hyperfine fields in magnetic solids*, Contemp. Phys. **17** (1976) 387.
- [4] H. Akai, M. Akai, S. Blügel, B. Drittler, H. Ebert, K. Terakura, R. Zeller e P. H. Dederichs, *Theory of hyperfine interaction in metals*, Prog. Theor. Phys. Suppl. **101** (1990) 11.
- [5] P. H. Dederichs, R. Zeller, H. Akai e H. Ebert, *Ab initio calculation of the electronic structure of impurities and alloys of ferromagnetic transition metals*, J. Magn. Magn. Mater. **100** (1991) 241.
- [6] J. Friedel, *Metallic Alloys*, Nuovo Cim. Suppl. **7** (1958) 287.

- [7] E. Daniel et J. Friedel, *Sur la polarisation de spin des électrons de conductibilité dans les métaux ferromagnétiques*, J. Phys. Chem. Solids **24** (1963) 1601.
- [8] P. W. Anderson, *Localized magnetic states in metals*, Phys. Rev. **124** (1961) 41.
- [9] P. A. Wolff, *Localized moments in metals*, Phys. Rev. **124** (1961) 1030.
- [10] A. M. Clogston, B. T. Matthias, N. Peter, H. J. Williams, E. Orenzwit e R. J. Sherwood, *Local magnetic moment associated with an iron atom dissolved in various transition metal alloys*, Phys. Rev. **125** (1962) 541.
- [11] J. Kanamori, *Ferromagnetic dilute alloys*, J. Appl. Phys. **16** (1965) 929.
- [12] I. A. Campbell e A. A. Gomes, *Magnetic moments of impurities in ferromagnetic transition alloys*, Proc. Phys. Soc. (London) **91** (1967) 319.
- [13] I. A. Campbell, *Hyperfine fields on impurities in ferromagnetic metals*, J. Phys. C **2** (1969) 1338.
- [14] I. A. Campbell, *Indirect exchange for rare earths in metals*, J. Phys. **F 2** (1972) L47.
- [15] A. A. Gomes e H. Bernas, *Sign of hyperfine fields for rare-earth impurities in iron*, Physics Letters **39A** (1972) 202.
- [16] I. A. Campbell, W. D. Brewer, J. Flouquet, A. Benoit, B. W. Marsden e N. J. Stone, *Hyperfine fields and magnetic coupling in Gd metal*, Solid St. Commun. **15** (1974) 711.
- [17] W. D. Brewer e E. Wehmeier, *Hyperfine fields at transition-element impurities in Gd*, Phys. Rev. **B 12** (1975) 4608.

- [18] G. N. Rao e A. K. Singhvi, *Dilute impurity hyperfine fields*, Phys. Stat. Sol. (b) **84** (1977) 9.
- [19] B. Perscheid e M. Forker, *Investigation of magnetic hyperfine field at ^{197}Au impurities in the heavy rare earth metals*, Z. Phys. **B 31** (1978) 49.
- [20] M. Forker e K. Krusch, *Mössbauer study of the magnetic hyperfine field and the electric field gradient of ^{193}Ir in the ferromagnetic rare earth metals Tb, Dy, Ho and Er*, Hyp. Int. **9** (1981) 399.
- [21] M. Forker, R. Trzcinski e T. Merzhäuser, *Mössbauer study of the magnetic and electric hyperfine interaction of dilute ^{57}Fe impurities in rare earth metal hosts*, Hyp. Int. **15-16** (1983) 273.
- [22] J. Boysen, J. Grimm, A. Ketschau, W. D. Brewer e G. V. H. Wilson, *Hyperfine fields and local-moment formation at 3d-series impurities in terbium*, Phys. Rev. **B 35** (1987) 1500.
- [23] C. E. Leal, O. L. T. de Menezes e A. Troper, *Hyperfine field systematics of s-p impurities in Gd*, Solid State Commun. **50** (1984) 619.
- [24] C. E. Leal e A. Troper, *Local magnetization of noble and s-p impurities in Gd: period effects*, Solid State Commun. **61** (1987) 317.
- [25] C. E. Leal e A. Troper, *Hyperfine fields and local moment formation at impurities in Gd metal*, Química Nova **11** (1988) 112.

- [26] C. E. Leal e A. Troper, *Temperature dependence of the hyperfine field of Ce impurities in Gd metal: a theoretical study*, J. Appl. Phys, 61 (1987) 4000.
- [27] C. E. Leal, O. L. T. de Menezes e A. Troper, *Hyperfine fields of d-impurities in Gadolinium*, Physica **130 B** (1985) 443.
- [28] C. E. Leal, O. L. T. de Menezes e A. Troper, *Hyperfine fields systematics of 5d-impurities in Gd*, Solid State Commun. **53** (1985) 35.
- [29] C. E. Leal e A. Troper, *Hyperfine fields systematics of 3d series in terbium*, Journal of Less Common Metals **149** (1989) 377.
- [30] C. E. Leal e A. Troper, *On local magnetic moments of transition-metal Mössbauer impurities in ferromagnetic rare earths*, J. Appl. Phys. **67** (1990) 5876.
- [31] M. Budzyński, P. Simecek, T. Lesner, P. Giżek, I. Prochazka, E. Simeckova, V. M. Tsupko-Sitnikov, L. Ehn e Z. Janout, *Hyperfine magnetic fields at rare-earth elements in ferromagnetic transition metals*, Hyp. Int. **34** (1987) 315.
- [32] H. M. Petrilli e S. Frota-Pessôa, *Theoretical investigation of substitutional Fe impurities in Gd*, Journ. Alloys and Compounds **225** (1995) 465.
- [33] W. D. Brewer, S. Hauf, D. Jones, S. Frota-Pessôa, J. Kapoor, Yi Li, A. Metz e D. Riegel, *Experimental and theoretical study of extremely dilute Sc and Fe impurities in Gd and Tb*, Phys. Rev. **B 51** (1995) 12595.
- [34] E. C. Passamani, E. Baggio Saitovich e H. Micklitz, *Magnetic hyperfine field at diluted ^{57}Fe in vapor quenched heavy rare earth films*, Phys. Rev. **B 55** (1997) 12382.

- [35] W. Speier, J. F. van Acker e R. Zeller, *Electronic structure of Z+1 impurities in metals*, Phys. Rev. **B 41** (1990) 2753.
- [36] J. F. van Acker, W. Speier e R. Zeller, *Local perturbation and induced magnetization originated from 3d impurities in Pd*, Phys. Rev. **B 43** (1991) 9558.
- [37] J. F. van Acker, W. Speier, J. C. Fuggle e R. Zeller, *Parametrization of the electronic structure of Z+1 impurities*, Phys. Rev. **B 43** (1991) 13916.
- [38] N. A. de Oliveira, A. A. Gomes e A. Troper, *Isoelectronic early n-d impurities in Fe: magnetic and hyperfine field properties*, J. Appl. Phys. **75** (1994) 6296.
- [39] N. A. de Oliveira, A. A. Gomes e A. Troper, *Transition-metal impurities in Fe: magnetic- and hyperfine-field properties*, Phys. Rev. **B 52** (1995) 9137.
- [40] Y. Kasamatsu, K. Kojima, T. Hihara e T. Kamigaichi, *Hyperfine fields at 3d impurities in ferromagnetic GdZn and GdCd*, Journal de Physique **12** (1988) c8-389.
- [41] Y. Kasamatsu, K. Kojima e T. Hihara, *Hyperfine fields at nonmagnetic impurities in ferromagnetic GdZn and GdCd*, Hyp. Interaction **51** (1989) 841.
- [42] Y. Kasamatsu, K. Kojima e T. Hihara, *Systematics of hyperfine fields at impurity nuclei in ferromagnetic rare earth compounds GdZn and GdCd*, J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 1508.
- [43] Y. Kasamatsu, K. Kojima e T. Hihara, *Hyperfine fields at 4d, 5d and 4f impurities in ferromagnetic GdZn and GdCd*, Jour. Mag. Mat. **140-144** (1995) 1149.

- [44] A. Kumar, N. Aggarwal, S.C. Bedi e H.S. Hans, *The hyperfine interaction of As in Gd metal*, Hyp. Int. **12** (1982) 39.
- [45] M. Manninen e R. M. Nieminen, *Hyperfine field at an impurity in a ferromagnetic host*, J. Phys. **F11** (1981) 1213.
- [46] W. D. Brewer, *Nuclear orientation and NMRON in rare earths*, Hyp. Int. **59** (1990) 201.
- [47] G. N. Rao, *Table of hyperfine fields for impurities in Fe, Co, Ni, Gd and Cr*, Hyp. Int. **24-26** (1985) 1119.
- [48] A. Troper, X. A. da Silva, A. P. Guimarães e A. A. Gomes, *Magnetic response of s-d hybridized systems: microscopic and phenomenological approaches*, J. Phys. **F 5** (1975) 160.
- [49] C. M. da Silva e A. Gidão Gomes, *Introduction to the physics of metallic systems*, Monografias do CBPF, CBPF-MO-001/94, maio (1994).
- [50] A. Troper, O. L. T. de Menezes, E. O. Fantine, D. Guenzburguer e A. A. Gomes, *Isomer shifts at rare-earth impurities*, J. Low. Temp. Phys. **37** (1979) 241.
- [51] J. Hubbard, *Magnetism of nickel*, Phys. Rev. **B23**(1981) 5974.
- [52] A. L. de Oliveira, M. V. Tovar Costa, N. A. de Oliveira, e A. Troper, *Local magnetization and hyperfine field systematics of s-p and noble impurities in Gd and Ni hosts*, J. Appl. Phys. **81** (1997) 4215.

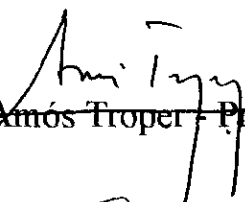
- [53] D. A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the band structure of elemental solids*, Plenum Press, New York (1986).
- [54] A. L. de Oliveira, M. V. Tovar Costa, N. A. de Oliveira e A. Troper, *Study of magnetic and hyperfine field at diluted impurities in Fe and Ni: non orbital contribution*, no J. Magn. Mag. Mat. **177–181** (1998) 1441.
- [55] B. Coqblin, *The electronic structure of rare earth metals and alloys: the magnetic heavy rare earths*, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1977.
- [56] J. O. Dimmock e A. J. Freeman, *Band structure and magnetism of gadolinium metal*, Phys. Rev. Lett. **13** (1964) 750.
- [57] B. N. Harmon e A. J. Freeman, *Spin-polarized energy-band structure, conduction-electron polarization, spin densities, and the neutron magnetic form factor of ferromagnetic gadolinium*, Phys. Rev. **B 10** (1974) 1979.
- [58] J. Sticht e J. Kübler, *Electronic structure of ferromagnetic Gd*, Solid State Commum. **53** (1985) 529.
- [59] C. Jackson, *Electronic structure of terbium using the relativistic augmented-plane-wave method* Phys. Rev. **178** (1969) 949.
- [60] S. C. Keeton e T. L. Loucks, *Electronic structure of rare-earth metals. I. Relativistic augmented-plane-wave calculations*, Phys. Rev. **168** (1969) 672.
- [61] M. Forker, *Rare earth hyperfine interactions studied by perturbed angular correlations*, Hyp. Int. **24–26** (1985) 907.

- [62] B. D. Dunlap, I. Nowik e P. M. Levy, *Orbital contributions to the transferred hyperfine fields in rare-earth compounds*, Phys. Rev. **B 7** (1973) 4232.
- [63] A. L. de Oliveira, M. V. Tovar Costa, N. A. de Oliveira e A. Troper, *Hyperfine fields and local magnetic moments of diluted Mössbauer impurities in Gd, Tb and Dy rare earth metals*, publicado em: *Essays on interdisciplinary topics in natural sciences (Memorabilia: Jacques Dannon)*, pg. 165 editado por R. B. Scorzelli, I. Souza Azevedo e E. B. Saitovitch, editions Frontières (1997).
- [64] N. A. de Oliveira, A. A. Gomes e A. Troper, *Spin fluctuations in $(U_{1-x}M_x)(Al_{1-y}Co_y)_2$ compounds*, Phys. Rev. **B 47** (1993) 11883.
- [65] A. Blandin e I. A. Campbell, *Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida spin polarization in a strongly perturbed medium and applications to hyperfine fields*, Phys. Rev. Lett. **31** (1973) 51.
- [66] A. Troper, O. L. T. de Menezes, P. Lederer e A. A. Gomes, *Self-polarization fields of rare-earth impurities in s-p hosts: a theoretical study*, Phys. Rev. **B 18** (1978) 3709.
- [67] A. L. de Oliveira, M. V. Tovar Costa, N. A. de Oliveira e A. Troper, *Systematics of magnetic and hyperfine field at diluted impurities in ferromagnetic rare earth compounds GdX (X = Zn and Cd)*, J. Magn. Mag. Mat. **177–181** (1998) 1091.

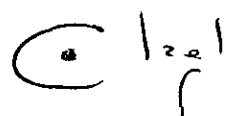
**“CAMPOS HIPERFINOS E MOMENTOS MAGNÉTICOS DE
IMPUREZAS EM SISTEMAS METÁLICOS”**

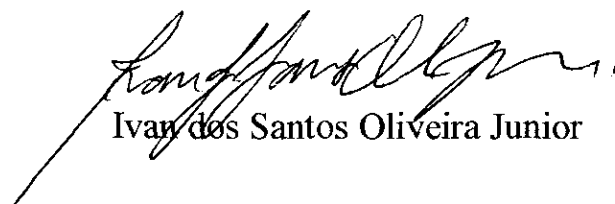
Alexandre Lopes de Oliveira

Tese de Mestrado apresentada no Cen-
tro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do
Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico, fazendo parte
da Banca Examinadora os seguintes
professores:


~~Amos Troper - Presidente~~


Nilson Antunes de Oliveira - Co-orientador


Carlos Eduardo dos Santos Leal


Ivan dos Santos Oliveira Junior

Rio de Janeiro, 20 de Março de 1998