

Tese de Doutorado

**Materiais de baixa dimensionalidade: estrutura
eletrônica, propriedades magnéticas e hiperfinas**

Javier Antonio Gómez Romero

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro, Agosto de 2001

Agradecimentos

Em primeiro lugar queria agradecer a Profa. Diana Guenzburger pelas sugestões dos temas, pela orientação e dedicação no desenvolvimento desta tese. A Profa. Diana sempre se preocupou do meu aprendizado dos conceitos teóricos da área na qual estou envolvido, desde que comecei a estudar teoria de grupos ela sempre foi um guia. Também na realização de meus trabalhos originais ela com muita dedicação discutia e corrigia meus erros.

Meu agradecimento ao Prof. Donald Ellis pela sugestão do tema do estudo da interface Sn/CdTe, também pela ajuda nas mudanças que fiz nos programas de nosso método de cálculo que me permitiu estudar interfaces em geral e pelas proveitosas discussões sobre os assuntos da minha tese.

Meu agradecimento à Profa. Joice Terra pela ajuda em qualquer problema computacional surgido e também pelas reuniões nos seminários do nosso grupo em conjunto com a Profa. Diana, com o qual foi possível estudar os temas do funcional da densidade, magnetismo e interações hiperfinas.

Meu agradecimento ao Centro de Supercomputação (CESUP) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul por permitir-me utilizar o Cray J90.

Meu agradecimento a FAPERJ pela ajuda financeira na compra de uma estação de trabalho Sun ultra 10 (Artemis), que me permitiu avançar meu trabalho mais rapidamente.

Meu agradecimento ao CNPq pela bolsa concedida que fez possível a realização desta tese.

Meu agradecimento ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pelas facilidades concedidas durante a realização desta tese.

Resumo

Nesta tese realizamos cálculos de estrutura eletrônica por métodos de primeiros princípios no espaço real, utilizando o Método Variacional Discreto (DVM) dentro da teoria do funcional de densidade. Os sólidos são representados por aglomerados de átomos inseridos no potencial de várias camadas de átomos externos (“embedding”). Para os sistemas magnéticos realizamos cálculos spin-polarizados. Consideramos os seguintes sistemas sólidos de baixa dimensionalidade:

- 1.- Pequenas partículas de cobalto em matriz de cobre,
- 2.- Filmes de 3, 4 e 5 monocamadas de Fe fcc sobre Cu(001), e
- 3.- Interface α -Sn/CdTe(001).

No primeiro tema, consideramos partículas de Co fcc de até 55 átomos rodeadas por cobre. Consideramos acoplamento ferromagnético entre todos os átomos de Co. Nestes aglomerados calculamos momentos magnéticos locais e contribuições ao campo hiperfino magnético.

No segundo tema, consideramos aglomerados que representam filmes de 3, 4 e 5 monocamadas de Fe fcc crescidas sobre Cu(001). Também construímos um aglomerado que modela uma interdifusão entre as duas camadas da interface Fe/Cu. Consideramos acoplamento ferromagnético, assim como várias configurações de spin antiferromagnéticas entre as camadas de Fe. Neste segundo tema calculamos momentos magnéticos locais, campos hiperfinos magnéticos e gradientes da campo elétrico.

Para investigar o terceiro tema, construímos um modelo para dois cristais semi-infinitos, para simular uma interface. Os cristais de α -Sn e CdTe têm estruturas cristalinas de diamante e zinc-blenda respectivamente. Consideramos dois tipos de configurações estruturais: uma com CdTe terminando numa camada de Cd, e outra numa camada de Te na interface. Para estas, realizamos cálculos de energia de dissociação para obter a configuração estrutural mais estável na interface.

Abstract

We performed electronic structure calculations by first-principles methods in real-space, employing the Discrete Variational Method (DVM) in the framework of density-functional theory. The solids are represented by a cluster of atoms embedded in the potential of several layers of external atoms. Spin-polarized calculations were performed for the magnetic systems. We have considered the following low-dimensional systems:

- 1.- Small cobalt particles in a copper matrix,
- 2.- 3, 4 and 5 γ -Fe monolayers on Cu(001), and
- 3.- α -Sn/CdTe(001) interface.

For the first system, particles of up to 55 Co atoms surrounded by copper have been considered. Ferromagnetic coupling was considered between the Co atoms. Local magnetic moments and magnetic hyperfine fields have been calculated.

For the second system, 3, 4 and 5 monolayers of γ -Fe grown on Cu(001) have been considered. A cluster simulating interdiffusion between the two layers at the Fe/Cu interface has also been constructed. Ferromagnetic, as well as several types of anti-ferromagnetic spin configurations between the iron layers were considered. For this system, local magnetic moments, magnetic hyperfine fields and electric field gradients were calculated.

To study the third system, a model for two semi-infinite crystals has been constructed, to simulate an interface. α -Sn and CdTe have diamond and zinc-blende crystalline structures respectively. Two types of structural configurations were considered: one with CdTe terminating with a Cd layer, and another with a Te layer at the interface. Dissociation energy calculations have been performed to obtain the most stable structural configuration at the interface.

Sumário

Dedicatória.....	II
Agradecimentos.....	III
Resumo.....	IV
Abstract.....	V
Sumário.....	VI
Lista de figuras.....	VIII
Lista de tabelas.....	XII
Capítulo 1 – Introdução.....	1
Capítulo 2 – Teoria do funcional da densidade.....	4
2.1- Introdução.....	4
2.2- Teorema de Hohenberg e Kohn.....	5
2.3- Formulação de Kohn-Sham.....	5
2.4- Aproximação da densidade local.....	7
2.5- Correções do gradiente ao funcional da energia de troca e correlação.....	8
Capítulo 3 – O Método Variacional Discreto (DVM).....	10
3.1- Aspectos gerais do DVM.....	10
3.2- Orbitais da base.....	11
3.3- Esquema de pontos no espaço tridimensional.....	12
3.4- Cálculo de cargas e momentos magnéticos.....	13
3.4.1- Análise populacional.....	13
3.4.2- Integração no volume atômico.....	15
3.5- Densidade modelo e potencial modelo.....	16
3.6- Densidade de estados parciais.....	17
3.7- Cálculo da energia de dissociação.....	18
3.8- Potenciais externos (“embedding”).....	19
3.8.1- “Embedding” tridimensional.....	19
3.8.2- “Embedding” bidimensional.....	21
3.8.2.1- Superfícies.....	21
3.8.2.2- Interfaces.....	24
Capítulo 4 – Interações hiperfinas.....	29
4.1- Interações hiperfinas elétricas.....	29

4.2- Interações hiperfinas magnéticas.....	32
Capítulo 5 – Pequenas partículas de cobalto em matriz de cobre.....	36
5.1- Introdução.....	36
5.2- Detalhes dos cálculos.....	37
5.3- Resultados e discussão.....	39
5.3.1- Cargas e momentos magnéticos locais.....	39
5.3.2- Densidades de estados locais.....	44
5.3.3- Mapas de contorno da densidade de spin.....	45
5.3.4- Contribuições ao campo hiperfino magnético.....	46
Capítulo 6 – Filmes de Fe fcc sobre Cu(001).....	64
6.1- Introdução.....	64
6.2- Detalhes dos cálculos.....	68
6.3- Resultados e discussão.....	70
6.3.1- Momentos magnéticos e populações de Mulliken dos orbitais de valência dos sistemas nFe/2Cu (n = 3, 4 e 5).....	72
6.3.2- Momentos magnéticos e campos hiperfinos dos sistemas nFe/2Cu (n = 3, 4 e 5).....	75
6.3.3- Gradiente de campo elétrico dos sistemas nFe/2Cu (n = 3, 4 e 5).....	80
6.3.4- Sistema 4Fe/2(FeCu)/1Cu.....	81
Capítulo 7 – Interface α-Sn/CdTe(001).....	101
7.1- Introdução.....	101
7.2- Detalhes dos cálculos.....	102
7.3- Resultados e discussão.....	107
7.3.1- Cristais de α -Sn e CdTe puros.....	107
7.3.2- Interfaces α -Sn/CdTe e α -Sn/TeCd.....	108
7.3.3- Configuração estrutural na interface.....	111
Capítulo 8 – Conclusões.....	118
8.1- Pequenas partículas de cobalto em matriz de cobre.....	118
8.2- Filmes de Fe fcc sobre Cu(001).....	118
8.3- Interface α -Sn/CdTe(001).....	120
8.4- Análise crítica.....	120
Referencias.....	123

Lista de Figuras

3.1- Representação de uma parte do cristal semi-infinito (aglomerado + “embedding”) num plano perpendicular a superfície.....	22
3.2- Representação de uma parte do bicristal (aglomerado + “embedding”) num plano perpendicular à interface.....	25
3.3- Representação de uma interface entre um cristal semi-infinito (cristal 1) e um cristal finito (cristal 2) truncado por uma superfície plana, vista desde um corte perpendicular à interface.....	27
5.1- Representação do aglomerado $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{66}$. Esferas cinzas são os átomos de Co na interface e a esfera negra é o átomo mais interno de Co.....	50
5.2- Momento magnético local para todos os sítios de Co para os aglomerados $\text{Co}_N\text{Cu}_{79-N}$ ($N = 1, 13, 19, 43$ e 55) e para Co_{79}	51
5.3- Densidades de estados locais (LDOS) para o aglomerado $\text{Co}_{55}\text{Cu}_{24}$ no sítio central (Co0) e interface (Co4) no grão de Co, e no sítio atômico de cobre na interface (Cu^I).....	52
5.4- LDOS no sítio central (Co0) para os aglomerados Co_{79} (representando o Co fcc puro) e $\text{Co}_1\text{Cu}_{78}$	53
5.5- Mapa de contorno da densidade de spin do aglomerado $\text{Co}_1\text{Cu}_{78}$ num plano contendo o átomo central e quatro de seus vizinhos mais próximos. Os átomos de Cu mais próximos à impureza são chamados Cu^I . Os contornos variam de -0.01 a $-0.0001 e/a_0^3$ com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} e/a_0^3$, e de 0.0001 a $0.01 e/a_0^3$ com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} e/a_0^3$. As linhas cheias são valores positivos.....	54
5.6- Mapa de contorno da densidade de spin do aglomerado $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{66}$ num plano contendo o átomo central e quatro de seus vizinhos mais próximos. Num dos átomos de Co do sítio Co1, as direções das componentes B_1^D e B_2^D da contribuição dipolar estão indicados por setas. Os átomos de Cu na interface e os mais próximos à interface são chamados Cu^I e Cu^{NNI} , respectivamente. As especificações dos contornos são as mesmas que na Fig. 5.5..	55
5.7- Mapa de contorno da densidade de spin do aglomerado $\text{Co}_{19}\text{Cu}_{60}$ num plano contendo o átomo central e quatro de seus vizinhos mais próximos. As especificações dos contornos são as mesmas que na Fig. 5.5.....	56
5.8- Mapa de contorno da densidade de spin do aglomerado $\text{Co}_{43}\text{Cu}_{36}$ num plano contendo o átomo central e quatro de seus vizinhos mais próximos. O sítio Co3 não está contido neste plano. Num dos átomos de Co do sítio Co2, as direções das componentes B_1^D e B_2^D da	

contribuição dipolar estão indicados por setas. Os átomos de Cu na interface e os mais próximos à interface são chamados Cu^I e Cu^{NNI} , respectivamente. As especificações dos contornos são as mesmas que na Fig. 5.5.....	57
5.9- Mapa de contorno da densidade de spin do aglomerado $\text{Co}_{55}\text{Cu}_{24}$ num plano contendo o átomo central e quatro de seus vizinhos mais próximos. O sítio Co3 não está contido neste plano. Os átomos de Cu na interface são chamados Cu^I . As especificações dos contornos são as mesmas que na Fig. 5.5.....	58
5.10- Campo hiperfino magnético de contato total para todos os sítios de Co para os aglomerados $\text{Co}_N\text{Cu}_{79-N}$ ($N = 1, 13, 19, 43$ e 55) e Co_{79}	59
5.11- Contribuição dos orbitais do caroço ao CHM de contato para todos os sítios de Co para os aglomerados $\text{Co}_N\text{Cu}_{79-N}$ ($N = 1, 13, 19, 43$ e 55) e Co_{79}	60
5.12- Contribuição dos orbitais de valência ao CHM de contato para todos os sítios de Co para os aglomerados $\text{Co}_N\text{Cu}_{79-N}$ ($N = 1, 13, 19, 43$ e 55) e Co_{79}	61
5.13- Contribuição dos orbitais do caroço ao CHM de contato em função do MML para os aglomerados $\text{Co}_N\text{Cu}_{79-N}$ ($N = 1, 13, 19, 43$ e 55) e Co_{79}	62
5.14- Mapa de contorno da densidade de spin do aglomerado $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{66}$ num plano perpendicular ao da Fig. 5.6, contendo a componente dipolar B_2^D . A seta com a notação B_3^D indica a terceira componente da contribuição dipolar num dos átomos de Co no sítio Co1. Os átomos de Cu na interface e os mais próximos à interface são chamados Cu^I e Cu^{NNI} , respectivamente. As especificações dos contornos são as mesmas que na Fig. 5.5.....	63
6.1- Representação do aglomerado $3\text{Fe}/2\text{Cu}$. As esferas escuras representam os átomos de Fe, as esferas mais claras representam os Cu.....	92
6.2- Densidades de estado locais (LDOS) dos orbitais de valência $3d + 4s + 4p$ do Fe nas camadas I, S - 2 e S dos sistema $5\text{Fe}/2\text{Cu}$ FM. A parte superior do gráfico é relativa aos estados de spin positivo.....	93
6.3- Gráfico representando a proporcionalidade do campo hiperfino de contato dos orbitais do caroço ($B_C^{\text{caroço}}$) vs momento magnético de volume (μ^V) tomados dos valores da tabela III (•). A linha reta é o resultado do ajuste destes valores, com uma constante de proporcionalidade de $-9.75 \text{ T}/\mu_B$	94
6.4- Mapa de contornos da densidade de spin num plano perpendicular às camadas do sistema $4\text{Fe-fct}/2\text{Cu}$ FM. Os contornos variam de -0.01 a -0.0001 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} e/a_0^3$, e de 0.0001 a 0.01 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} e/a_0^3$. As linhas cheias representam valores positivos.....	95

6.5- Mapa de contornos da densidade de spin num plano perpendicular às camadas do sistema 5Fe/2Cu com configuração de spin (—+++). Os contornos variam de -0.01 a -0.0001 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} e/a_0^3$, e de 0.0001 a 0.01 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} e/a_0^3$	96
6.6- Mapa de contornos da densidade de carga num plano perpendicular às camadas do sistema 3Fe/2Cu FM. Os contornos variam de 0.0 a 0.06 com intervalos de $2.00 \times 10^{-3} e/a_0^3$	97
6.7- Mapa de contornos da densidade de carga num plano perpendicular às camadas do sistema 4Fe/2Cu com configuração de spin (—++). Os contornos variam de 0.0 a 0.06 com intervalos de $2.00 \times 10^{-3} e/a_0^3$	98
6.8- Mapa de contornos da densidade de spin num plano que passa pelos sítios nucleares da camada I do sistema 4Fe/2(FeCu)/1Cu FM. Os contornos variam de -0.01 a -0.0001 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} e/a_0^3$, e de 0.0001 a 0.01 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} e/a_0^3$	99
6.9- Mapa de contornos da densidade de spin num plano que passa pelos sítios nucleares da camada I do sistema 4Fe/2(FeCu)/1Cu AFM. Os contornos variam de -0.01 a -0.0001 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} e/a_0^3$, e de 0.0001 a 0.01 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} e/a_0^3$	100
7.1- Mapa de contorno da densidade de carga eletrônica num plano perpendicular à interface do aglomerado α -Sn/CdTe. Os contornos variam de 0.0 a 0.1 e/a_0^3 com intervalos de $5.0 \times 10^{-3} e/a_0^3$	113
7.2- Mapa de contorno da densidade de carga eletrônica num plano perpendicular à interface do aglomerado α -Sn/TeCd. Os contornos variam de 0.0 a 0.1 e/a_0^3 com intervalos de $5.0 \times 10^{-3} e/a_0^3$	114
7.3- Mapa de contorno da diferença entre a densidade de carga eletrônica do aglomerado α -Sn/CdTe e as densidades de cargas eletrônica dos cristais puros de α -Sn na parte superior e CdTe (com Cd na interface) na parte inferior, num plano perpendicular à interface. Os contornos variam de -0.01 a -0.0001 e/a_0^3 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} e/a_0^3$ e de 0.0001 a 0.01 e/a_0^3 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} e/a_0^3$. As linhas cheias são valores positivos.....	115
7.4- Mapa de contorno da diferença entre a densidade de carga eletrônica do aglomerado α -Sn/TeCd e as densidades de carga eletrônica dos cristais puros de α -Sn na parte superior e CdTe (com Te na interface) na parte inferior, num plano perpendicular à interface. As especificações dos contornos são as mesmas que na Fig. 7.3.....	116

7.5- Gráfico da energia de dissociação vs. o comprimento da ligação Sn-Cd e Sn-Te na interface nos aglomerados α -Sn/CdTe e α -Sn/TeCd respectivamente.....117

Lista de Tabelas

5.1- Entorno dos sítios atômicos de Co.....	40
5.2- Contribuições dos orbitais de valência do Co ao MML (em μ_B).....	41
5.3- Populações de Mulliken e cargas Q^P nos sítios de Co.....	43
5.4- Componentes no sistema de eixos principais da contribuição dipolar ao CHM (em T).....	49
6.1- Momentos magnéticos de spin μ por orbital (em μ_B), populações e cargas Q^P e Q^V dos átomos de Fe nas MC. Q^P é definida como o número atômico Z menos a soma das populações. Q^V é obtida pela integração da densidade de carga eletrônica na célula de Wigner-Seitz. As notações das configurações de spin começam na superfície e terminam na interface, da esquerda para a direita. (*) Estado fundamental de spin teórico [96]-[98]. (†) Estado fundamental de spin experimental [85]. (††) Estado fundamental de spin experimental [76], [79], [85].....	86
6.2- Momentos magnéticos de spin μ por orbital (em μ_B), populações e cargas Q^P e Q^V dos átomos de Cu em MC adjacentes à interface de Fe nos sistemas $n\text{Fe}/2\text{Cu}$ ($n = 3, 4$ e 5), e nas camadas de interdifusão I – I e I do sistema $4\text{Fe}/2(\text{FeCu})/1\text{Cu}$. Q^P é definida como o número atômico Z menos a soma das populações. Q^V é obtida pela integração da densidade de carga eletrônica na célula de Wigner-Seitz.....	88
6.3- Momento magnético μ^P , momento magnético de volume μ^V (em μ_B), CHM de contato dos orbitais do caroço B_C^{core} , valência B_C^{valence} e total B_C (em T), componentes paralela B_{\parallel}^D e perpendicular B_{\perp}^D do CHM dipolar (em T) e componente principal do gradiente de campo elétrico V_{ZZ} (em 10^{17} V/cm ²) dos átomos de Fe nas MC. μ^P é definido como a soma dos momentos magnéticos dos orbitais de valência $3d$, $4s$ e $4p$ da Tabela 6.1. μ^V é definido como a integral da densidade de spin dentro de uma célula de Wigner-Seitz. (*) Estado fundamental de spin teórico [96]-[98]. (†) Estado fundamental de spin experimental [85]. (††) Estado fundamental de spin experimental [76], [79], [85].....	89
6.4- CHM de contato B_C , componentes perpendicular (\perp) e paralela (\parallel) do CHM dipolar B^D e CH total B (em T) nas camadas de superfície de Fe. (*) Estado fundamental de spin teórico [96]-[98]. (†) Estado fundamental de spin experimental [85]. (††) Estado fundamental de spin experimental [76], [79], [85].....	91
7.1- Distribuição dos átomos de Cd, Te e Sn nos aglomerados $\alpha\text{-Sn}/\text{CdTe}$ e $\alpha\text{-Sn}/\text{TeCd}$..	103
7.2- Distribuição dos átomos de Cd e Te nos aglomerados CdTe(I) e CdTe(II).....	105

7.3- Número de átomos e cargas em todos os aglomerados considerados.....	107
7.4- Populações de Mulliken nos orbitais de valência e carga Q^P nos átomos de Cd, Te e Sn dos aglomerados que representam os cristais puro.....	107
7.5- Populações de Mulliken nos orbitais de valência e carga Q^P nas camadas de interface e camadas próximas à interface do aglomerado α -Sn/CdTe.....	109
7.6- Populações de Mulliken nos orbitais de valência e carga Q^P nas camadas de interface e camadas próximas à interface do aglomerado α -Sn/TeCd.....	109

CAPÍTULO 1

Introdução

Nesta tese apresentamos resultados de cálculos de estrutura eletrônica por métodos de primeiros princípios, utilizando o Método Variacional Discreto (DVM) [1] no espaço real, dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT) [2]. Os sistemas abordados foram: sólidos metálicos magnéticos e semicondutores.

Para tratar um sistema sólido com o método DVM considera-se um grupo de átomos (50-100) representativos do sólido o qual é chamado de aglomerado (“cluster”), inserido no potencial total externo gerado pela densidade eletrônica e nuclear de 1500 a 3000 átomos; este esquema é chamado de “embedding”. Os sistemas considerados foram:

- 1) pequenas partículas de Co fcc em matriz de Cu [3], [4],
- 2) filmes de Fe fcc crescidos sobre Cu(001) [5], [6], e
- 3) interface semicondutor-semicondutor (α -Sn/CdTe).

Nossos cálculos no espaço real são indicados para sistemas que não possuem simetria tridimensional infinita. Este método de cálculo é apropriado para cálculos de propriedades locais tais como: momentos magnéticos locais, campos hiperfinos magnéticos e gradientes de campo elétrico.

Para o sistema (1) nosso modelo de cálculo o mais apropriado porque este realmente constrói aglomerados, o que é o objetivo para estudar as partículas de Co em matriz de Cu. Para este sistema, cálculos de bandas implicariam em construir uma supercélula muito grande, o que aumentaria em muito a complexidade dos cálculos, e portanto nunca foi feito.

Para os sistemas (2) e (3), o nosso método é uma das opções de cálculo apropriadas, já que nós estamos interessados em calcular grandezas locais nos átomos, escolhendo-se os átomos centrais em cada camada para evitar os efeitos espúrios provenientes do truncamento lateral do aglomerado. Outros métodos que podem ser utilizados para os sistemas (2) e (3) são cálculos de bandas em geometria de filmes (periodicidade bidimensional), e supercélulas com periodicidade tridimensional. Este último, no caso de filmes, deve incluir artificialmente camadas de vácuo sobre a superfície.

O primeiro sistema é muito interessante devido a que este possui o efeito de magnetoresistência gigante (GMR) e pode ser aplicado tecnologicamente na construção de dispositivos de gravação magnética, sensores, etc. Para estas partículas de Co em matriz de Cu, realizamos cálculos de estrutura eletrônica spin-polarizados para estudar as

propriedades magnéticas e hiperfinas. Consideramos acoplamento ferromagnético entre todos os átomos de Co. Calculamos os momentos magnéticos locais e campos hiperfinos magnéticos em todos os sítios dos átomos de Co. Nosso interesse é determinar como são as mudanças destas grandezas em todos os sítios de Co, com respeito ao átomo de Co no cristal puro com estrutura fcc, e também comparar os campos hiperfinos magnéticos calculados com medidas experimentais disponíveis de ressonância magnética nuclear do isótopo ^{59}Co em grãos de Co em matriz de Cu.

O segundo sistema é interessante porque tem-se produzido Fe fcc crescido sobre Cu e podemos estudar sua complexa estrutura magnética. Também é importante porque pode-se produzir filmes finos com eixo de fácil magnetização perpendicular às camadas, os quais podem ter aplicação tecnológica em dispositivos de gravação magneto-óptica. Para estes filmes finos de Fe sobre Cu(001) também realizamos cálculos spin-polarizados. Aqui consideramos configurações ferromagnéticas e algumas configurações antiferromagnéticas de spin entre as monocamadas de Fe. Calculamos momentos magnéticos locais, campos hiperfinos magnéticos e gradientes de campo elétrico em todas as monocamadas de Fe. Os cálculos dos momentos magnéticos locais serão comparados com medidas de dicroísmo circular magnético de raios X disponíveis, e os cálculos dos campos hiperfinos magnéticos e dos gradientes de campo elétrico serão comparados com medidas experimentais de espectroscopia Mössbauer do isótopo ^{57}Fe em filmes de Fe sobre Cu(001).

O terceiro sistema é bastante atraente, já que é conhecido que o cristal de $\alpha\text{-Sn}$ é um semicondutor de “gap” zero e este pode ser aberto quando os portadores de carga na hetero-junção $\alpha\text{-Sn}/\text{CdTe}$ estão confinados num poço de potencial unidimensional na região das camadas de Sn. Este pode ter aplicações tecnológicas na construção de microondas e detetores infravermelho. Para esta hetero-junção realizamos cálculos de estrutura eletrônica para duas classes de configurações estruturais: uma na qual o cristal de CdTe termina com uma camada de Cd na interface, e outra numa camada de Te na interface. Para comparação, também realizamos cálculos para os cristais puros de $\alpha\text{-Sn}$ e CdTe. Para as duas configurações estruturais consideradas para a hetero-junção $\alpha\text{-Sn}/\text{CdTe}$, estamos interessados em determinar como é a mudança da distribuição da densidade de carga eletrônica nas camadas perto da interface com respeito aos cristais puros de $\alpha\text{-Sn}$ e CdTe. Outro dos interesses nesta hetero-junção é determinar qual é a configuração estrutural mais estável na interface.

Como o objetivo principal desta tese é estudar sistemas de baixa dimensionalidade, uma parte importante do trabalho foi incorporar o programa DVM uma opção no “embedding” para a construção de dois cristais independente semi-infinitos, para poder modelar uma interface. O “embedding” também foi estendido para o caso de um dos cristais ser truncado por um plano, assim como monocamadas.

Esta tese está dividida da seguinte forma: no capítulo 2 resumiremos os principais fundamentos da DFT; no capítulo 3 resumiremos o método DVM, com especial ênfase à extensão do “embedding” para sistemas bidimensionais, que foi parte do trabalho desta tese; no capítulo 4 interações hiperfinas; no capítulo 5 apresentação e discussão dos resultados das pequenas partículas de Co em matriz de Cu; no capítulo 6 apresentação e discussão dos resultados dos filmes de Fe fcc sobre Cu(001); no capítulo 7 apresentação e discussão dos resultados da hetero-junção α -Sn/CdTe e no capítulo 8 daremos nossas conclusões incluindo uma análise crítica do método DVM e do formalismo DFT aplicados aos sistemas considerados nesta tese.

CAPÍTULO 2

Teoria do funcional da densidade

Neste capítulo trataremos de forma resumida dos principais fundamentos da teoria do funcional da densidade e algumas de suas aplicações. Mais detalhes podem ser encontrados na tese de doutorado da Profa. Joice Terra [7] e demais referências citadas.

2.1 Introdução

Pouco tempo após a formulação da mecânica quântica, a meados dos anos '20, Thomas (1927) e Fermi (1928) [2], introduziram a idéia de expressar a energia total de um sistema em função da densidade eletrônica. Neste modelo Thomas supôs que: “os elétrons estão distribuídos uniformemente no espaço de momentos e posições para o movimento de um elétron a uma razão de 2 para cada volume elementar h^3 do espaço de fases”, e que existe um campo efetivo potencial que “é determinado pela carga nuclear e esta distribuição de elétrons”. Como resultado do modelo de Thomas-Fermi (TF), obteve-se uma expressão para a energia total de um sistema com o termo de energia cinética como uma funcional da densidade de carga eletrônica, um termo de energia de atração eletrostática clássica elétron-núcleo e repulsão eletrostática elétron-elétron. Na expressão da energia total não se consideraram termos de troca e correlação. O termo de energia de troca foi incorporada ao modelo de TF por Dirac (1930) [2] e este também é um funcional da densidade de carga eletrônica. Este foi chamado de modelo de Thomas-Fermi-Dirac (TFD). Só nos anos '60 num trabalho teórico formulado por Hohenberg e Kohn (H-K) (1964) [8] se deram os fundamentos da chamada teoria do funcional da densidade (TFD), na qual se dá à densidade de carga eletrônica o carácter de variável básica e esta determina o potencial externo, que pode ser o potencial dos núcleos do sistema. Anteriormente Slater (1951) tinha desenvolvido um modelo prático para cálculos de estrutura eletrônica, que depois se converteria no método $X\alpha$ (1974) [9], o qual é uma aproximação estatística da teoria de Hartree-Fock para um gás de elétrons uniforme. Neste modelo, o potencial de troca tem dependência funcional da densidade de carga, com um fator α como parâmetro ajustável; este potencial é igual ao do modelo de TFD quando o fator $\alpha = 2/3$ [2],[9]. Kohn e Sham (K-S) (1965) [10] utilizaram a teoria de H-K, e a aplicaram para um sistema de elétrons não

interagentes. Em suas equações aparece o termo de troca e correlação, e para densidades que variam lentamente este é uma funcional somente da densidade de carga. Esta é a aproximação da densidade local (ADL). Após muitos anos fizeram-se correções à aproximação ADL, melhorando o funcional de troca e correlação, introduzindo correções de gradiente da densidade de carga (Perdew (1986) [11] e Becke (1988) [12]), chamadas aproximação do gradiente generalizado (AGG).

2.2 Teoremas de Hohenberg e Kohn

1º Teorema. A densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ determina o potencial externo do sistema $v(\mathbf{r})$ e o número de elétrons. Este teorema se prova por contradição, usando-se o princípio de mínima energia do estado fundamental. Desta demonstração se conclui que $v(\mathbf{r})$ é um único funcional de $\rho(\mathbf{r})$.

2º Teorema. Este proporciona o princípio variacional da energia do sistema. Permite escrever a condição de que a energia é estacionária com respeito às mudanças da densidade eletrônica, sujeita ao vínculo que a integral da densidade de carga no volume do sistema dá o número total de elétrons. O funcional de energia $E[\rho'(\mathbf{r})]$ com densidade de carga $\rho'(\mathbf{r})$ tem um mínimo na correta densidade de carga do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$ com respeito às variações da densidade $\rho'(\mathbf{r})$ mantendo o número de elétrons $N = \int \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$. A partir disto se deduz que: $E[\rho'(\mathbf{r})] > E[\rho(\mathbf{r})]$, para uma densidade tentativa $\rho'(\mathbf{r})$ do estado fundamental associado a um potencial externo $v'(\mathbf{r})$.

2.3 Formulação de Kohn-Sham

Kohn e Sham [10], [2] introduziram a idéia de considerar uma densidade de carga obtida de N elétrons não interagentes em N orbitais (funções a um elétron). Desta forma o termo do funcional da energia cinética de elétrons não interagentes $T_s[\rho]$ pode ser calculado de forma exata e as pequenas correções devidas à energia cinética do sistema de elétrons interagentes $T[\rho]$ podem ser manipuladas a parte. Considerando a energia total do sistema de elétrons interagentes temos:

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] = V_{ne}[\rho] + T_s[\rho] + T[\rho] - T_s[\rho] + J[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$

$$E[\rho]=V_{ne}[\rho]+T_s[\rho]+J[\rho]+E_{xc}[\rho], \quad E_{xc}[\rho]=T[\rho]-T_s[\rho]+V_{ce}[\rho]-J[\rho] \quad (2.1)$$

onde $V_{ee}[\rho]$ é a interação potencial elétron-elétron, $J[\rho]$ é a interação clássica elétron-elétron e $V_{ne}[\rho]$ é a interação do potencial externo com os elétrons. $E_{xc}[\rho]$ é o funcional de energia de troca e correlação, que contém também a correção à energia cinética $T-T_s$, e a parte não clássica do funcional de interação elétron-elétron $V_{ee}-J$.

Para obter as equações de K-S mono-eletrônicas, temos que fazer uso do princípio variacional da energia de H-K para os orbitais de K-S. O cálculo variacional sobre o funcional de energia é feito com o vínculo que os orbitais sejam ortonormais, ou seja que a integral da densidade carga eletrônica seja igual ao número N de elétrons do sistema. Os multiplicadores de Lagrange (ε_i) do vínculo deste cálculo variacional resultam ser as energias dos orbitais dos elétrons do sistema. As equações de K-S obtidas são (em unidades atômicas Hartrees):

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

com $i = 1, N$. v_{eff} é o potencial efetivo que depende de $\rho(\mathbf{r})$, v é o potencial externo e v_{xc} é o potencial de troca e correlação obtido por:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.3)$$

A densidade de carga para um sistema de elétrons não interagentes tem a seguinte expressão:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1} n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.4)$$

onde n_i é o número de ocupação do i -ésimo orbital e $\psi_i(\mathbf{r})$ é a solução da equação (2.2)

Já que v_{eff} depende de $\rho(\mathbf{r})$ as equações de K-S (2.2) devem ser resolvidas auto-consistentemente. Se começa com um valor inicial de $\rho(\mathbf{r})$, se constrói o potencial efetivo para esse $\rho(\mathbf{r})$, e se resolvem as equações de autovalores. Destas se obtém uma nova densidade $\rho(\mathbf{r})$, se gera um novo potencial efetivo e se repete o processo sucessivamente até o problema convergir.

Vemos que os orbitais de K-S são utilizados somente como variáveis auxiliares para poder calcular a energia cinética de forma exata. Devemos ressaltar que as equações de K-S são exatas em princípio. Se pudéssemos de algum modo calcular de forma exata o valor do potencial de troca e correlação v_{xc} , o problema estaria resolvido, mas isso não é possível

porque a dependência funcional de v_{xc} é desconhecida. O que se pode fazer são estimativas a este potencial; como se verá na seguinte seção, uma aproximação é considerar v_{xc} como uma função local da densidade de carga eletrônica.

2.4 Aproximação da densidade local

Da seção anterior vimos que com os orbitais de K-S para um sistema de elétrons não interagentes podemos calcular a energia cinética de forma exata, assim também a interação do potencial externo com $\rho(\mathbf{r})$ e a interação clássica elétron-elétron. Mas a dependência explícita do funcional E_{xc} é necessária para poder especificar as equações monoelétrônicas de K-S. Uma das propostas é usar a fórmula do gás de elétrons homogêneo para poder aproximar uma expressão para o funcional E_{xc} . Esta é a chamada ADL, na qual o funcional E_{xc} tem uma dependência explícita da densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ da forma [2], [10]:

$$E_{xc}^{ADL}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (2.5)$$

onde $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons uniforme com densidade $\rho(\mathbf{r})$. Esta energia de troca e correlação por elétron pode-se dividir em contribuições de troca e correlação. K-S [10] derivaram uma expressão para o potencial de troca de um gás de elétrons homogêneos da forma $v_x(\mathbf{r}) = -(1/\pi)[3\pi^2\rho(\mathbf{r})]^{1/3}$.

Muitos anos prévios à formulação dos trabalhos de H-K e K-S, Dirac [2] e Slater [9] desenvolveram expressões simples para o potencial somente de troca, usando a função de onda de um gás de elétrons uniforme, as quais resultam em funcionais locais da $\rho(\mathbf{r})$ e também proporcionais a $\rho^{1/3}$ porém com fatores diferentes (ver seção 2.1). O método $X\alpha$ de Slater foi usado por muitos anos para o estudo de átomos, moléculas e sólidos.

O seguinte nível de refinamento à ADL é calcular ε_{xc} , incluindo efeitos de troca e correlação, para um gás de elétrons homogêneos. Barth e Hedin [13], [14] e outros autores [14] obtiveram uma expressão parametrizada para a energia de correlação ε_c a partir de valores numéricos obtidos por cálculos RPA. No trabalho de Vosko, Wilk e Nusair (VWN) (1980) [14], [15] parametrizaram os resultados de Ceperley e Alder (C-A) [16], [17] obtidos de cálculo variacional Monte Carlo para um gás de elétrons uniforme, e que é a que nós usamos no método DVM (Capítulo 3) nesta tese para nossos cálculos auto-consistentes (SCF). C-A calcularam a energia total exata para um mar de elétrons finito nos estados paramagnético e ferromagnético. Para a contribuição da energia de troca ε_x considerou-se a

expressão de K-S para um gás de elétrons homogêneos. A energia de correlação se obtém subtraindo as contribuições de energia cinética e de troca à energia total. O resultado desta parametrização para a energia de correlação por elétron ε_c é expresso não em função da densidade eletrônica, senão em termos do raio do elétron $r_s = [3/(4\pi\rho)]^{1/3}$, pela relação a seguir:

$$\varepsilon_c(r_s) = A \left\{ \ln \frac{r_s}{X(r_s)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2\sqrt{r_s} + b} - \frac{bx_o}{X(x_o^2)} \left[\ln \frac{(\sqrt{r_s} - x_o)^2}{X(r_s)} + \frac{2(b + 2x_o)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2\sqrt{r_s} + b} \right] \right\} \quad (2.6)$$

onde $X(x)$ é um polinômio de segunda ordem da forma $X(x) = x^2 + bx + c$, $Q = (4c - b^2)^{-1/2}$, e os valores dos parâmetros A , b , c , x_o são parâmetros obtidos do ajuste da equação (2.6) com os resultados para energia de correlação ε_c de C-A.

2.5 Correções de gradiente ao funcional da energia de troca e correlação

Um dos problemas da ADL ao funcional de energia total é que não descreve corretamente o estado fundamental dos sistemas. A principal fonte de erro provem da ADL na energia de troca. Aproximações mais acuradas podem-se obter com uso de expansões de gradiente do funcional E_{xc} em termos da derivadas das densidade $\rho(\mathbf{r})$. Os principais gestores destas melhoras são Perdew e Becke. A correção do gradiente à ADL no funcional de energia de troca foi feito por Becke [12]. Com esta correção o funcional de energia de troca fica expressa como a seguir:

$$E_X = E_X^{ADL} - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{(1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma})} d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

onde E_X^{ADL} é a energia de troca com a aproximação ADL, σ denota o spin do elétron, $x_{\sigma} = |\nabla\rho_{\sigma}|/\rho_{\sigma}^{4/3}$ e $\beta = 0.0042$ a. u. As correções do gradiente à ADL na energia de correlação foi desenvolvida por Perdew [11] cuja proposta está expressa no seguinte funcional:

$$E_C[\rho] = E_C^{ADL} + \int d^{-1} e^{-\Phi} C(\rho) \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^{4/3}} d\mathbf{r} \quad (2.8)$$

onde Φ e $C(\rho)$ são funções da densidade ρ , e d é função das densidades ρ_{σ} ($\sigma = \text{spin up, spin down}$). Estas melhoras no funcional da energia de troca e correlação foram usadas para o cálculo de energia total nesta tese na qual $E_{XC} = E_X + E_C$. As expressões usadas para o cálculo de energia total foram:

$$\begin{aligned}
E[\rho] &= \sum_i \sum_\sigma n_{i\sigma} \int \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho, \nabla\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \\
&\quad \frac{1}{2} \sum_\mu \sum'_\nu \frac{Z_\mu Z_\nu}{R_{\mu\nu}} \\
&= \sum_i n_{i\sigma} \varepsilon_{i\sigma} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho, \nabla\rho] - \int v_{XC}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_\mu \sum'_\nu \frac{Z_\mu Z_\nu}{R_{\mu\nu}} \quad (2.9)
\end{aligned}$$

O último termo da expressão de energia total é a interação eletrostática entre os núcleos e o acento indica que não se considera termos de auto-interação. $n_{i\sigma}$ e $\varepsilon_{i\sigma}$ são o número de ocupação e a energia do orbital i com spin σ respectivamente. O potencial de troca e correlação v_{XC} se obtém pela derivada funcional de E_{XC} com respeito a densidade ρ .

Os funcionais das equações (2.7) e (2.8) não foram considerados nos cálculos SCF porque seus efeitos nas outras propriedades (que não a energia) ainda não foram bem estabelecidos.

CAPÍTULO 3

O Método Variacional Discreto (DVM)

3.1 Aspectos gerais do DVM

Este método de cálculo que foi desenvolvido por Ellis e Painter (1970) [1], [18] inicialmente para cálculo de bandas, foi posteriormente adaptado para cálculo de estrutura eletrônica no espaço real. No método DVM trata-se de resolver de forma auto-consistente o conjunto de equações mono-eletrônicas de Kohn-Sham, definido na Eq. (2.2) do Capítulo 2, com densidade de carga eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ definida como a soma dos módulos quadrados da função de onda $\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})$ mono-eletrônica da molécula ou aglomerado multiplicada pela ocupação $n_{i\sigma}$ deste orbital (Eq. (2.4), Cap. 2). No método DVM as funções de onda de um elétron são expandidas como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) numéricos da forma:

$$\psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu}^{\sigma} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

onde as funções χ_{μ} são obtidas por cálculos do íon ou átomo livre na aproximação da densidade local e com a mesma forma da energia de troca e correlação usada para o cálculo da função de onda $\psi_{i\sigma}$ da molécula ou aglomerado. No caso em que a molécula ou aglomerado possua alguma simetria pontual, as χ_{μ} se constroem como uma combinação linear dos orbitais atômicos centrados nos diferentes núcleos equivalentes por simetria. Estas são chamadas de funções de base simetrizadas [1], [19] e são da forma:

$$\chi_{\mu}^{\eta}(\mathbf{r}) = \sum_{q,m} W_{qm}^{\eta\mu l} R_{nl}(r_q) Y_l^m(\theta_q, \phi_q) \quad (3.2)$$

onde $\eta=(k,\lambda)$, e χ_{μ}^{η} são os orbitais simetrizados que se transformam de acordo com a λ -ésima coluna da representação irreduzível (RI) k do grupo de simetria pontual da molécula ou aglomerado. R_{nl} é componente radial da função de onda atômica da base no orbital nl , Y_l^m é o harmônico esférico real, e $W_{qm}^{\eta\mu l}$ são os coeficientes de simetrização obtidos através dos operadores de projeção da teoria de grupos [20].

Os coeficientes C_{μ}^{σ} da eq (3.1) são obtidos ao minimizar um funcional erro que está relacionado às soluções aproximadas da equação de K-S. Este funcional erro está definido por:

$$\begin{aligned}\Delta_{ij}^{\sigma} &= \left\langle \psi_{i\sigma} \left| (h^{\sigma} - \varepsilon) \right| \psi_{j\sigma} \right\rangle = \sum_k \varpi(\mathbf{r}_k) \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_k) (h^{\sigma} - \varepsilon) \psi_{j\sigma}(\mathbf{r}_k) \\ &= \sum_k \sum_{\mu, \nu} \varpi(\mathbf{r}_k) \left[C_{\mu i}^{\sigma*} \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}_k) (h^{\sigma} - \varepsilon) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_k) C_{\nu j}^{\sigma} \right]\end{aligned}\quad (3.3)$$

onde os elementos do funcional erro Δ_{ij}^{σ} estão representados por somas numéricas num conjunto de pontos discretos \mathbf{r}_k multiplicados por uma função de peso $\varpi(\mathbf{r}_k)$. Ao minimizar este funcional com respeito às variações das funções de onda $\psi_{i\sigma}$ somos conduzidos à condição de extremo, $\partial\Delta_{ij}^{\sigma} / \partial C_{\mu i}^{\sigma} = 0$, para todos os i, j e μ . Isto conduz a uma equação secular de forma matricial, similar ao método variacional de Rayleigh-Ritz:

$$[H][C] - [E][S][C] = [0] \quad (3.4)$$

O conjunto de equações (3.4) devem ser resolvidas auto-consistentemente, já que para construção da matriz hamiltoniana iniciamos com uma densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ tentativa, com a solução destas equações determinamos os autovalores ε e os coeficientes $C_{\mu i}^{\sigma}$ da função de onda (autofunções associadas a cada autovalor), com estes construímos uma nova densidade de carga e repetimos o processo até convergir. Os elementos da matriz hamiltoniana $[H]$ e da matriz de recobrimento $[S]$ são dados por integrais numéricas da forma:

$$H_{\mu\nu}^{\sigma} = \sum_k \varpi(\mathbf{r}_k) \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}_k) h^{\sigma}(\mathbf{r}_k) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_k) \quad (3.5)$$

$$S_{\mu\nu} = \sum_k \varpi(\mathbf{r}_k) \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}_k) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_k) \quad (3.6)$$

No caso em que a molécula ou aglomerado possua simetria, as χ_{μ} tomam a forma de uma função de base simetrizada dada pela equação (3.2). Neste casos os elementos da matriz hamiltoniana da equação (3.5) entre funções de base simetrizadas pertencendo a diferentes RI do grupo pontual são zero. Então estas equações seculares são separadas em blocos menores, os quais podem ser diagonalizados de forma independente. Isto representa uma grande vantagem porque métodos de diagonalização de matrizes crescem com N^3 , onde N é a dimensão da matriz.

3.2 Orbitais da base

Os orbitais da base são obtidos por cálculos com aproximação ADL [1], [19] nos átomos ou íons livres com o mesmo potencial de troca e correlação usado para o cálculo da

molécula ou aglomerado. Se resolve a equação de Kohn-Sham (2.2) para os orbitais do átomo ou íon livre, sobre uma rede logarítmica unidimensional de 300 pontos num intervalo de 60 unidades atômicas, para a parte radial do orbital atômico. A parte angular do orbital atômico são os harmônicos esféricos reais. A expressão para o orbital atômico fica sendo o produto das soluções radial e angular:

$$\chi_{nl}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.7)$$

A equação radial resolve-se numericamente por diferenças finitas ponto por ponto na rede unidimensional em dois processos independentes. Um processo começa na origem e outro muito longe da origem (a 60 unidades atômicas). Num ponto de encontro destes dois processos deve-se cumprir as condições de que a parte radial da função de onda deve ser contínua e derivável; isto determina os autovalores ε_{nl} . Para representar melhor os orbitais da base, utiliza-se a análise populacional de Mulliken dos orbitais atômicos, nos orbitais obtidos para o aglomerado, após uma série preliminar de iterações. Nos orbitais da base geralmente inclui-se os orbitais ocupados e alguns orbitais virtuais não ocupados. Se o átomo tem carga negativa ou os orbitais virtuais são difusos, o cálculo atômico pode ser feito na presença de um poço de potencial para contrair os orbitais de valência das funções da base, como é o caso em sistemas sólidos.

3.3 Esquema de pontos no espaço tridimensional

No método DVM existem três esquemas [1] para construir os pontos \mathbf{r}_k e as funções de peso $\varpi(\mathbf{r}_k)$. Estes são:

- Esquema pseudo aleatório ou método diophantine [21-23],
- Regras do produto [1], e
- Regras de partição.

Nesta tese utilizamos os dois primeiros esquemas de geração de pontos, que descreveremos brevemente a seguir.

O esquema pseudo aleatório de pontos foi criado para poder calcular integrais multidimensionais de funções periódicas f , onde o vetor de pontos multidimensionais \mathbf{r} , nos quais é definida a função $f(\mathbf{r})$, é gerado pseudo aleatoriamente da forma $\mathbf{r} = m\mathbf{L}(\alpha_1, \alpha_2, \dots) = m\mathbf{L}\vec{\alpha}$ [21], onde L é o período da função f e as componentes do vetor $\vec{\alpha}$ são números irracionais linearmente independentes. No DVM este método foi adaptado para funções não periódicas e é utilizado para calcular integrais numéricas [23], como por exemplo: as

componentes das matrizes $H_{\mu\nu}$, $S_{\mu\nu}$, valores esperados, etc. no espaço tridimensional. Este esquema de pontos é adequado para as regiões intersticiais, onde a função de onda não apresenta grandes oscilações. Para tal efeito, as coordenadas esféricas ($0 \leq r < \infty$, $0 \leq \theta < \pi$, $0 \leq \phi < 2\pi$) centradas nos núcleos são usadas como variáveis de integração, e mediante uma apropriada transformação de coordenadas [1] estas devem se mapear em outras variáveis periódicas no intervalo $[0,1]$ ($0 \leq \alpha < 1$, $0 \leq \beta < 1$, $0 \leq \gamma < 1$). Nesta transformação os intervalos das coordenadas esféricas r , θ e ϕ mapeam-se nos intervalos das variáveis α , β e γ respectivamente. Esta transformação é feita de modo a produzir uma maior densidade de pontos perto dos núcleos. A função de peso $w(\mathbf{r})$ utilizada na integração numérica está dada pelo inverso de $ND(\mathbf{r})$, onde N é o número total de pontos utilizados para a integração e $D(\mathbf{r})$ é o Wronskiano da transformação.

O método da regra do produto [1] consiste em gerar os pontos tridimensionais com uma sistemática definida. Este esquema de geração de pontos é utilizado quando se requer maior precisão, geralmente na região do caroço onde a função de onda tem muitas oscilações, e para cálculos de parâmetros hiperfinos. Consiste em colocar esferas de raio R_0 ao redor dos núcleos dos átomos onde se precise de uma integração numérica mais acurada. Este método de geração de pontos contém duas coordenadas: radial e angular. Os pontos na coordenada radial são gerados segundo a lei $R_l = R_0 \exp(-(N-l)/H)$, onde N é o número total de pontos utilizados na coordenada radial, $l = 1, N$ e H é o intervalo logarítmico da rede radial. Com este esquema de geração dos pontos radiais se obtém uma maior densidade de pontos perto do núcleo. Para cada um dos pontos radiais R_l se constróem redes angulares de N' pontos, os quais são dados por N' direções homoganeamente distribuídas sobre as superfícies esféricas com raios R_l . O método DVM permite gerar 6, 12, 24, 32, 50, 74 e 110 pontos angulares. A integração radial é feita por uma regra de Simpson modificada.

3.4 Cálculo de cargas e momentos magnéticos

3.4.1 Análise populacional

Para fazer uma análise da distribuição eletrônica nas moléculas ou aglomerados utilizamos o conceito de população de Mulliken [24], ou seja, analisamos as populações (ou ocupações eletrônicas) obtidas nos orbitais atômicos da base. Estas populações estão baseados nos coeficientes da combinação LCAO (Eq. (3.1)).

A densidade de carga eletrônica com spin σ de um sistema é dada por:

$$\rho^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i=1} n_{i\sigma} |\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.8)$$

Inserindo na Eq. (3.8) a expressão para $\psi_{i\sigma}$ da Eq. (3.1) e integrando sobre todo o espaço obtemos o número total de elétrons com spin σ do sistema [7], [19],

$$P^\sigma = \sum_i n_{i\sigma} \sum_\mu \sum_\nu C_{i\mu}^\sigma C_{i\nu}^\sigma \int \chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_\mu \sum_\nu \left[\sum_i n_{i\sigma} C_{i\mu}^\sigma C_{i\nu}^\sigma \right] S_{\mu\nu} \quad (3.9)$$

onde $S_{\mu\nu}$ é a matriz de recobrimento entre os orbitais de base χ_μ e χ_ν . Esta expressão para P^σ pode ser separada em termos diagonais e não diagonais. Os termos diagonais representam a população “própria” dos orbitais da base (χ_μ) e os termos não diagonais representam a população de recobrimento entre estes orbitais. Para simplificar a notação vamos supor que os orbitais de base χ_μ são normalizados, então podemos expressar P^σ como:

$$P^\sigma = \sum_\mu \sum_i n_{i\sigma} |C_{i\mu}^\sigma|^2 + 2 \sum_\mu \sum_{\nu < \mu} \left[\sum_i n_{i\sigma} C_{i\mu}^\sigma C_{i\nu}^\sigma \right] S_{\mu\nu} . \quad (3.10)$$

A população “própria” do orbital χ_μ com spin σ é $\sum_i n_{i\sigma} |C_{i\mu}^\sigma|^2$, e a população de recobrimento entre os orbitais de base χ_μ e χ_ν é $2 \sum_i n_{i\sigma} C_{i\mu}^\sigma C_{i\nu}^\sigma S_{\mu\nu}$. O número de elétrons e spin total do sistema será a soma e diferença das populações P^σ com spin up e down respectivamente.

No esquema original de Mulliken as populações de recobrimento são simplesmente divididas igualmente entre os orbitais de base contribuintes, o que conduz à seguinte população com spin σ para o orbital de base χ_μ do sistema:

$$P_\mu^\sigma = \sum_\nu \left[\sum_i n_{i\sigma} C_{i\mu}^\sigma C_{i\nu}^\sigma \right] S_{\mu\nu} = \sum_i n_{i\sigma} |C_{i\mu}^\sigma|^2 + \sum_{\nu \neq \mu} \left[\sum_i n_{i\sigma} C_{i\mu}^\sigma C_{i\nu}^\sigma \right] S_{\mu\nu} \quad (3.11)$$

No método DVM utiliza-se um esquema em que as populações de recobrimento são divididas proporcionalmente aos elementos diagonais [1], [7], [19], o que conduz à seguinte população para o orbital χ_μ :

$$P_\mu^\sigma = \sum_i n_{i\sigma} |C_{i\mu}^\sigma|^2 + \sum_{\nu \neq \mu} \left[\sum_i \frac{2 |C_{i\mu}^\sigma|^2}{|C_{i\mu}^\sigma|^2 + |C_{i\nu}^\sigma|^2} n_{i\sigma} C_{i\mu}^\sigma C_{i\nu}^\sigma \right] S_{\mu\nu} . \quad (3.12)$$

Este esquema de Mulliken modificado tem a vantagem que as populações de todos os orbitais são positivas.

No orbital de base $\chi_\mu(\mathbf{r})$ definido na Eq. (3.7), o índice inferior especifica três variáveis: $\mu = \mu(n, l, q)$, onde nl são números quânticos que designam o orbital atômico e q o sítio. Isto permite considerar a P_μ^σ como a população com spin σ do orbital atômico nl do q -ésimo átomo denotado por $P_{nl,q}^\sigma$, assim:

$$P_\mu^\sigma \equiv P_{nl,q}^\sigma \quad (3.13)$$

No caso que os χ_μ sejam funções de base simetrizadas, como definidas na Eq. (3.2), a população com spin σ do orbital nl do q -ésimo átomo é obtida somando-se sobre todos os χ_μ^n que tenham o mesmo orbital nl e dividindo o resultado pelo número de átomos equivalentes por simetria ao q -ésimo átomo, já que χ_μ^n é uma combinação linear destes.

A população e o momento μ do orbital nl de q -ésimo átomo podem ser facilmente definidos como,

$$P_{nl,q}^\sigma = \sum_{\sigma} P_{nl,q}^\sigma = P_{nl,q}^\uparrow + P_{nl,q}^\downarrow \quad \text{e} \quad \mu_{nl,q} = P_{nl,q}^\uparrow - P_{nl,q}^\downarrow \quad (3.14)$$

respectivamente. A seguir podemos definir a carga e momento total do q -ésimo átomo, respectivamente por:

$$Q_q^P = Z_q - \sum_{n,l} P_{nl,q} \quad \text{e} \quad \mu_q^P = \sum_q \mu_{nl,q} \quad (3.15)$$

onde a soma é feita sobre todos os orbitais nl e Z_q é o número atômico do q -ésimo átomo. Sobre a carga e momento atômico colocamos o índice superior P para indicar que foram obtidos por análise populacional.

3.4.2 Integração no volume atômico

Um modo alternativo [1] de obter a carga dos átomos do sistema é integrando a densidade de carga eletrônica $\rho(\mathbf{r}) = \rho^\uparrow(\mathbf{r}) + \rho^\downarrow(\mathbf{r})$ dentro do volume da célula de Wigner-Seitz (WS). Isto se obtém pela seguinte expressão:

$$Q_q^V = Z_q - \sum_{k \in WS} \omega(\mathbf{r}_k) \rho(\mathbf{r}_k) \quad (3.16)$$

onde os \mathbf{r}_k são os vetores de posição dos pontos tridimensionais onde se efetivará a integração numérica dentro de uma célula de WS que encerra o q -ésimo átomo, e $\omega(\mathbf{r}_k)$ é o peso em cada ponto \mathbf{r}_k (ver seção 3.3).

Para calcular o momento magnético do q -ésimo átomo se procede de maneira semelhante [1], fazendo a integração numérica dentro da célula de WS da diferença das densidades com spin up e spin down:

$$\mu_q^V = \sum_{k \in WS} \omega(\mathbf{r}_k) [\rho^\uparrow(\mathbf{r}_k) - \rho^\downarrow(\mathbf{r}_k)] \quad (3.17)$$

3.5 Densidade modelo e potencial modelo

Para calcular as componentes da matriz hamiltoniana da Eq. (3.5), o termo que representa o maior problema é a repulsão Coulombiana elétron-elétron, devido a que este é uma integral numérica de seis variáveis. Este problema pode ser resolvido se o potencial Coulombiano eletrônico (terceiro termo da esquerda da Eq. (2.2)) for calculado em uma dimensão somente. Para isto devemos modelar a densidade de carga [1], [25] como uma expansão multipolar de vários centros da forma:

$$\rho_{\text{modelo}}(\mathbf{r}) = \sum_j d_j \rho_j(\mathbf{r}) = \sum_j d_j \sum_q^I \sum_m^N C_{lq}^{\gamma m} R_N(r_q) Y_l^m(\theta_q, \phi_q) \quad (3.18)$$

onde o índice j representa a função de base da densidade de carga ρ_j , $j = (I, l, \gamma, N)$ denota o conjunto de átomos equivalentes por simetria (I), o caráter particular da função de onda (l, γ), e o grau de liberdade radial (N). Aqui $\mathbf{r}_q = \mathbf{r} - \mathbf{t}_q$ é a coordenada local com respeito ao sítio \mathbf{t}_q , a soma em q é sobre todos os átomos equivalentes por simetria, e os Y_l^m são os harmônicos esféricos reais. Os coeficiente de simetria $C_{lq}^{\gamma m}$ são obtidos por meio de técnicas de teoria de grupos para obter funções que pertençam à representação totalmente simétrica do grupo pontual, à qual $\rho_{\text{modelo}}(\mathbf{r})$ deve pertencer.

O conjunto de base $\{\rho_j\}$ é dividido em dois subconjuntos. O primeiro contem densidades atômicas simetricamente esféricas. Em muitos casos este conjunto é suficiente para descrever uma densidade de carga bastante acurada, especialmente para metais de estrutura compacta. O segundo subconjunto está dado por funções radiais R_N , as quais são localizadas numa faixa radial $r_N < r < r_{N+1}$. Estas funções radiais R_N são formados por funções parabólicas contínuas por partes; cada função parabólica é da forma $(a + br + cr^2)/r^2$. Na prática o potencial converge suficientemente bem com ~ 7 destas funções radiais para cada conjunto l, γ .

Os coeficientes d_j são obtidos por ajuste de mínimos quadrados à verdadeira densidade de carga. Esta minimização é feita com o vínculo que a integral da densidade modelo no espaço dá o número total de elétrons do sistema.

Obtidos os coeficientes d_j , podemos construir o potencial Coulombiano (eletrônico e nuclear) com a seguinte expressão:

$$V_{Coul}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho_{\text{modelo}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \sum_q \frac{Z_q}{r_q}. \quad (3.19)$$

Inserindo o resultado da densidade modelo (3.18), expandindo $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ em função dos harmônicos esféricos reais Y_l^m e considerando as propriedades de ortogonalidade destes, obtemos:

$$V_{Coul}(\mathbf{r}) = \sum_j d_j \sum_q \sum_m C_{lq}^{jm} V_{Nlm}(\mathbf{r}_q) - \sum_q \frac{Z_q}{r_q} \quad (3.20a)$$

onde:

$$V_{Nlm}(\mathbf{r}_q) = \frac{4\pi}{2l+1} Y_l^m(\theta_q, \phi_q) \left[\frac{1}{r^{l+1}} \int_0^{r_q} r'^{l+2} R_N(r') dr' + r^l \int_{r_q}^{\infty} \frac{1}{r'^{l-1}} R_N(r') dr' \right]. \quad (3.20b)$$

Das Eqs. (3.20) vemos que a integral do potencial Coulombiano eletrônico é calculada numa dimensão só.

3.6 Densidade de estados parciais

A densidade de estados parcial (PDOS) está baseada nas populações de Mulliken dos orbitais atômicos nl do sistema. Estas PDOS [26] são obtidas pelo alargamento dos níveis de energia discretos por Lorentzianas. A PDOS do orbital nl do átomo q com spin σ está definida pela seguinte expressão:

$$D_{nl,q}^{\sigma}(E) = \sum_i P_{nl,q}^{\sigma,i} \frac{\delta / \pi}{(E - \varepsilon_{i\sigma}) + \delta^2} \quad (3.21)$$

onde $P_{nl,q}^{\sigma,i}$ é a população do orbital atômico χ_{nl} do átomo q com spin σ no orbital i , δ é a largura da Lorentziana a meia altura e $\varepsilon_{i\sigma}$ é a energia associada ao i -ésimo nível de energia da molécula ou do aglomerado. A densidade de estados total (DOS) com spin σ é dada por:

$$D^{\sigma}(E) = \sum_{q,n,l} D_{nl,q}^{\sigma}(E) \quad (3.22)$$

3.7 Cálculo da energia de dissociação

O cálculo de energia total foi feito em sistemas nos quais queríamos obter distancias inter-atômicas e ângulos de equilíbrio. Para isto utilizamos as equações (2.9) uma vez obtidos os autovalores e autovetores no cálculo SCF. Da Eq. (2.9) observa-se que utilizamos para os funcionais de energia de troca e correlação as correções de gradiente à ALD definidas pelas Eqs. (2.7) e (2.8) respectivamente. O número de pontos de integração na rede tridimensional utilizado para o cálculo da energia total foi um pouco mais que dobrado em comparação aos pontos utilizados no cálculo SCF. Os valores da energia total são geralmente da ordem de 10^5 eV e não são determinados com precisão suficiente devido a erro numérico, principalmente proveniente dos orbitais do caroço. Para ter um controle deste erro, o cálculo da energia total é feito com respeito a um sistema de referência de átomos não interagentes (NI) [1], [26], [27], centrados nos núcleos atômicos do sistema, sendo feita por uma subtração ponto por ponto numa rede de integração tridimensional. Desse modo cancela-se o erro numérico e podemos obter energias de ligação (“binding energy”) bastante acuradas da forma:

$$\Delta E_{\Omega} = E_{\Omega} - E_{\Omega}^{NI} = \left\langle \varepsilon(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_q\}) - \varepsilon^{NI}(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_q\}) \right\rangle_{\Omega} \quad (3.23)$$

onde $\langle \rangle$ denota integração numérica, ε^{NI} é a densidade de energia do sistema de referencia de átomos não interagentes, $\{\mathbf{R}_q\}$ indica as posições nucleares e Ω o volume total de integração.

A densidade de energia é definida como:

$$\varepsilon(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_q\}) = \sum_{\sigma} \left[\sum_i n_{i\sigma} \varepsilon_{i\sigma} |\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{2} \left[\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) + \sum_q Z_q \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_q) \right] V_{Coul}(\mathbf{r}) + \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) [\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) - v_{xc,\sigma}(\mathbf{r})] \right] \quad (3.24)$$

onde V_{Coul} é o potencial Coulombiano eletrônico e nuclear da equação (3.20a) obtido usando a densidade modelo da equação (3.18) e o somatório em funções delta δ restringe contribuições nos sítios nucleares. O terceiro termo são as contribuições da energia de troca e correlação por partícula ε_{xc} , e o potencial de troca e correlação $v_{xc,\sigma}$, definidos nas Eqs. (2.5) e (2.3) do capítulo 2, respectivamente.

3.8 Potenciais externos (“embedding”)

Para simular a interação de um cristal infinito com os átomos do aglomerado, estes últimos foram inseridos dentro de várias camadas de átomos externos. A forma de gerar estes átomos externos depende da física que se quer estudar. Nesta tese consideramos duas geometrias para gerar os átomos externos (“embedding”): “embedding” tridimensional e bidimensional, as quais descreveremos a seguir.

3.8.1 “Embedding” tridimensional

O “embedding” tridimensional é usado nos casos que queremos construir cristais que tenham simetria de translação tridimensional. Para gerar os átomos externos de forma tridimensional, temos que definir as coordenadas de um grupo de átomos que formam a célula unitária e designar-lhes uma carga nuclear, uma densidade de carga eletrônica esféricamente simétrica e densidade de spin (se for para cálculos spin-polarizados). Esta estrutura unitária é repetida passo a passo pelos vetores de translação fundamentais da rede, em todas as direções até um raio R_{\max} com respeito a uma origem. Na geração destes átomos externos não se incluem os átomos do aglomerado. Para formar o potencial, temos que definir a densidade de carga do sólido em cada ponto da rede de integração \mathbf{r}_k . A densidade de carga do sólido é formada pela soma da densidade de carga do aglomerado mais a densidade de carga produzido pelos átomos externos. A densidade dos átomos externos é também obtida por cálculos atômicos dentro da aproximação ADL. As cargas e spins nos orbitais dos átomos externos foram fixados em todas as iterações do calculo SCF. Para representar melhor estas cargas e spins dos orbitais dos átomos externos, consideramos as populações de Mulliken dos átomos do aglomerado, após uma série preliminar de iterações. Com esta densidade do sólido pode-se calcular o potencial total composto pelo potencial de Coulomb e o potencial de troca e correlação. Para evitar que parte da carga eletrônica do aglomerado passe para os átomos externos, truncamos o potencial atrativo dos átomos externos a um valor V_f com um raio R_f centrado nos átomos externos, para simular o principio de exclusão de Pauli.

No caso em que os átomos externos sejam íons com cargas negativas ou positivas, para a construção do potencial considera-se também o método de soma de Ewald [28] para obter o potencial de Coulomb (potencial de Madelung), devido a que a esta interação é de longo alcance e o valor do potencial converge devagar. No método de soma de Ewald se

introduzem cargas Gaussianas centrados nos sítios atômicos dos cristal (aglomerado + “embedding”), da forma:

$$\rho_q(\mathbf{r}) = \frac{Q_q}{(\pi^{1/2}a)^3} e^{-r^2/a^2} \quad (3.25)$$

onde a é o parâmetros de convergência e Q_q é a carga do sítio q ; esta carga é fixada durante todo o processo SCF e é escolhida igual a carga do seu correspondente sítio q considerado para a construção de célula unitária. O potencial Coulombiano correspondente a esta densidade de carga a um raio r do centro do sítio q é dado por:

$$U_q^G(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \int_0^r \rho_q(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \int_r^\infty \frac{\rho_q(\mathbf{r}')}{r'} d\mathbf{r}' = \frac{Q_q}{r} \text{erf}(r/a), \quad \lim_{r \rightarrow \infty} U_q^G(\mathbf{r}) = \frac{Q_q}{r} \quad (3.26)$$

onde $\text{erf}(x)$ é a função de erro.

No método de Ewald podemos obter o potencial Coulombiano total devido a todas as carga Gaussianas num ponto \mathbf{r} (da rede de integração tridimensional) com uma expansão de Fourier no espaço \mathbf{k} para um cristal infinito em três dimensões na qual a célula unitária se repete periodicamente em todas as direções do espaço. A expressão para este potencial Coulombiano é:

$$V_{tri}^G(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{V_C} \sum_{\mathbf{k}} \sum_q Q_q e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_q} \frac{e^{-a^2 k^2}}{k^2} \quad (3.27)$$

onde V_C é o volume da célula unitária, a é o parâmetro de convergência e $\mathbf{r}_q = \mathbf{r} - \mathbf{R}_q$ onde \mathbf{R}_q é a posição do sítio atômico q . O índice inferior *tri* indica que é uma expansão de Fourier no espaço \mathbf{k} em três dimensões. O potencial Coulombiano total devido a estas cargas Gaussianas e as cargas reais é dado pela seguinte expressão:

$$V_{tri}(\mathbf{r}) = V_{tri}^G(\mathbf{r}) + \sum_q [U_q^{coul}(\mathbf{r}) - U_q^G(\mathbf{r})] \quad (3.28)$$

onde $U_q^G(\mathbf{r})$ é o potencial Coulombiano produzido por uma carga Gaussiana no ponto \mathbf{r} e expressa pela Eq. (3.26), $U_q^{coul}(\mathbf{r})$ é o potencial coulombiano do sítio atômico q produzido pela densidade de carga real (variável em cada iteração do calculo SCF se for átomo do aglomerado e fixa se for átomo do “embedding”) e a soma em q é sobre todos as posições atômicas do cristal (aglomerado + “embedding”).

3.8.2 “Embedding” bidimensional

Esta forma de gerar a rede cristalina é apropriada para estudar sistemas com interfaces e superfícies. Inicialmente o programa DVM tinha opção para gerar somente superfícies ou seja gerar um cristal semi-infinito truncado por uma superfície plana. Uma parte do trabalho desta tese foi incorporar no programa DVM uma opção para poder estudar também interfaces, ou seja, que o programa possa gerar a construção de dois cristais semi-infinitos. A seguir descreveremos primeiro como se gera o “embedding” de um cristal semi-infinito para o estudo de superfícies, depois descreveremos como podemos generaliza-lo para a construção de bi-cristais para estudar interfaces de dois cristais semi-infinitos, assim como interfaces entre um cristal semi-infinito e outro truncado por uma superfície.

O “embedding” bidimensional pode ser utilizado também no caso de monocamadas como descrito para o sistema nFe/Cu no Cap. 6.

3.8.2.1 Superfícies

Na seção 3.8.1 vimos que a geração dos átomos do “embedding” tridimensional estava limitada a uma esfera de raio R_{\max} . Por outro lado, a geometria apropriada para gerar o “embedding” bidimensional é da forma de um cilindro de altura H_{tot} e raio das bases R_{cut} que são dados de entrada, no qual monocamadas de átomos vão se orientar em paralelo às bases. Para gerar as posições dos átomos externos o procedimento é similar ao “embedding” tridimensional: temos que definir as coordenadas de um grupo de átomos que formam a célula unitária, designar-lhes uma carga nuclear, uma densidade de carga eletrônica e de spin, e repetir esta estrutura unitária passo a passo pelos vetores de translação fundamental da rede, em todas as direções. O truncamento deste cristal será distinto ao do caso de “embedding” tridimensional, como descreveremos a seguir. Na Fig. 3.1 se mostra uma parte do cristal semi-infinito (aglomerado + “embedding”) num plano perpendicular à superfície. As linhas sólidas indicam a região que limita os átomos do aglomerado e as setas tracejadas indicam que a região dos átomos externos ainda continua.

Para limitar a região dos átomos externos nesta geometria primeiro deve-se designar um vetor unitário \mathbf{n} na direção perpendicular ao plano da superfície e com sentido apontando fora do cristal, como mostra a Fig. 3.1. Este vetor unitário é muito importante porque na direção deste a geometria do “embedding” vai se orientar. As camadas vão se gerar perpendicularmente a este vetor. O cristal semi-infinito vai se truncar a uma altura

H_{sup} pelo plano L_{sup} , medida desde o plano L_o , perpendicular ao vetor \mathbf{n} , que passa pela origem O do sistema. Pela parte inferior se designa o valor de outra altura denominada H_{inf} , medida também desde o plano L_o , que é a altura da base inferior que limita a região dos átomos externos. Para limitar a região dos átomos externos lateralmente se considera um raio R_{cut} definido desde a origem O perpendicularmente à direção do vetor \mathbf{n} . O volume da região total do cristal (“embedding” + aglomerado) é $(H_{sup}+H_{inf})\cdot\pi^2\cdot R_{cut} = H_{tot}\cdot\pi^2\cdot R_{cut}$.

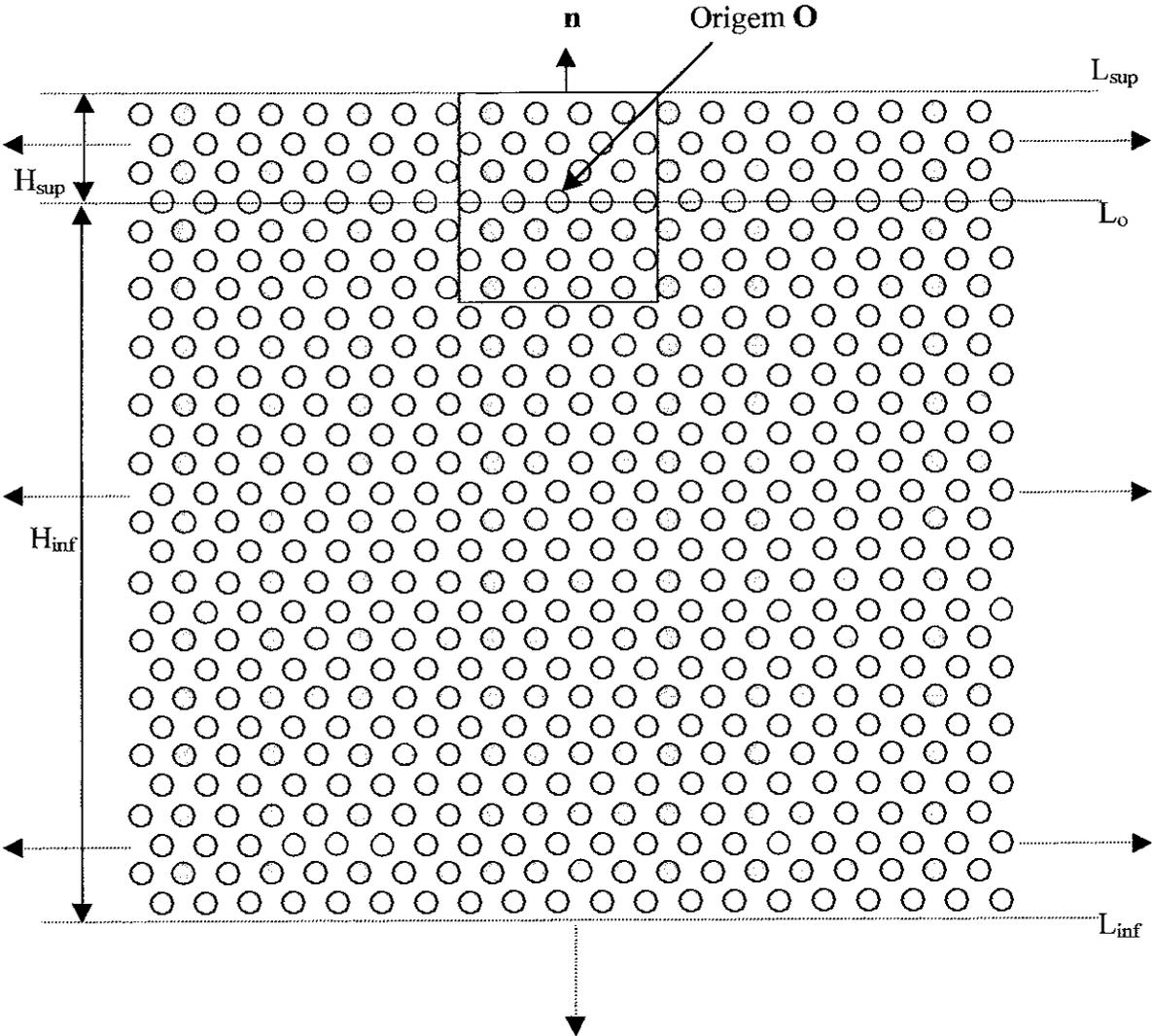


Fig. 3.1 Representação de uma parte do cristal semi-infinito (aglomerado + “embedding”) num plano perpendicular a superfície.

Neste caso, como na construção do “embedding” tridimensional, truncamos o potencial atrativo dos átomos externos a um valor V_f para simular o princípio de exclusão de Pauli, com um raio R_f centrado nos átomos externos.

No caso de cristais iônicos, utilizamos um método de Ewald adaptado para o espaço bidimensional [29]. Vamos descrever resumidamente este método de Ewald adaptado baseado na referência [29]. Primeiro devemos definir um grupo de átomos que formam a célula unitária, de tal forma que esta tenha uma carga neutra (geralmente em sistemas de camadas polares deve-se selecionar um número de camadas tal que a célula unitária tenha carga neutra).

Vimos na seção anterior, que no método de Ewald se introduzem densidades de carga de Gaussianas (Eq. (3.25)) nas posições dos átomos (“embedding” + aglomerado) nos sítios q . No “embedding” bidimensional esta carga também é fixa durante todo o processo SCF e é escolhida igual a carga do seu correspondente sítio q considerado para a construção da célula unitária. O potencial Coulombiano desta densidade de carga Gaussiana está dado pela expressão (3.26). No potencial Coulombiano total da Eq. (3.28) gerado pelas densidades de cargas Gaussianas e reais, existem dois termos. O primeiro termo é uma expansão de Fourier em três dimensões sobre os vetores da rede recíproca \mathbf{k} , e o segundo termo é uma soma sobre os vetores da rede do espaço cristalino (coordenadas dos átomos).

No “embedding” bidimensional nós não temos mais a simetria de translação tridimensional porque o cristal é truncado por uma superfície plana, então o cálculo do potencial Coulombiano devido às cargas Gaussianas na expansão de Fourier (segundo termo da Eq. (3.28)) fica mais complexo. Se consideramos que o eixo z é perpendicular à superfície, podemos aproveitar ainda a simetria em planos paralelos à superfície com eixos x e y (simetria bidimensional). Utilizaremos a solução deste problema proposta no trabalho de Parry [30], [31]. O resultado é uma expansão de Fourier em duas dimensões em planos paralelos à superfície para o cálculo do potencial Coulombiano, com cargas Gaussianas dadas pela Eq. (3.25) nos sítios iônicos. Esta expressão tem a forma:

$$V_{bi}^G(\mathbf{r}) = \frac{\pi}{A} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_q \frac{Q_q}{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_q} \left[e^{kz_q} \operatorname{erfc}\left(\frac{ka}{2} + \frac{z_q}{a}\right) + e^{-kz_q} \operatorname{erfc}\left(\frac{ka}{2} - \frac{z_q}{a}\right) \right] + V_0^G(\mathbf{r}) \quad (3.29)$$

onde A é a área da célula unitária em duas dimensões, a é o parâmetro de convergência, ρ_q e z_q são as projeções paralelas e perpendicular aos planos das superfícies do vetor $\mathbf{r} - \mathbf{R}_q$, onde \mathbf{R}_q é a coordenada do sítio atômico q , e $\operatorname{erfc}(x)$ é a função de erro complementar. O subíndice bi indica que é uma expansão de Fourier no espaço \mathbf{k} em duas dimensões. O primeiro termo de Eq. (3.29) é uma soma em \mathbf{k} diferente de zero. O segundo termo que é somente para a contribuição em \mathbf{k} igual a zero no ponto \mathbf{r} , é denotado por $V_0^G(\mathbf{r})$. No método de Ewald tridimensional a contribuição da expansão de Fourier em $\mathbf{k}=0$ ao potencial

Coulombiano é zero. Mas nesta expansão de Fourier bidimensional a contribuição ao potencial Coulombiano em $\mathbf{k}=0$ é diferente de zero [30],[31]. Esta é uma das principais componentes para o caso de superfícies polares [29], [30], [31]. A expressão para a contribuição do potencial coulombiano em $\mathbf{k}=0$ é

$$V_0^G(\mathbf{r}) = \frac{2\pi a}{A} \sum_q Q_q \left(-\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-(z_q/a)^2} + \frac{z_q}{a} \operatorname{erfc}(z_q/a) \right) \quad (3.30)$$

O comportamento assintótico para a expressão (3.29) quando $z \rightarrow \infty$, ou seja para distancias muito longe da superfície no vácuo, é dado pela seguinte expressão:

$$V_{bi}^G(\mathbf{r}) = \frac{2\pi}{A} \sum_{k \neq 0} \sum_q \frac{Q_q}{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_q - kz_q} \quad (3.31)$$

Com estas expressões para o potencial Coulombiano devido às cargas Gaussianas podemos expressar o potencial Coulombiano total para esta superfície no ponto \mathbf{r} de forma similar ao caso do “embedding” tridimensional:

$$V_{bi}(\mathbf{r}) = V_{bi}^G(\mathbf{r}) + \sum_q [U_q^{coul}(\mathbf{r}) - U_q^G(\mathbf{r})] \quad (3.32)$$

onde $U_q^G(\mathbf{r})$ é o potencial Coulombiano produzido por uma carga Gaussiana no ponto \mathbf{r} , dada pela Eq. (3.26), $U_q^{coul}(\mathbf{r})$ é o potencial Coulombiano do sítio atômico q produzido pela densidade de carga real (variável em cada iteração do calculo SCF se for átomo do aglomerado e fixa se for átomo do “embedding”) e a soma em q é sobre todos as posições atômicas do cristal semi-infinito (aglomerado + “embedding”). Vemos que a única coisa diferente entre as Eqs. (3.28) e (3.32) é a forma de calcular o primeiro termo, que é devido ao potencial Coulombiano gerado pelas cargas Gaussianas.

3.8.2.2 Interfaces

Esta é uma opção incorporada ao programa DVM como parte do trabalho desta tese, para poder-se construir dois cristais independentes semi-infinitos para estudar uma interface, como também uma interface entre um cristal semi-infinito e outro cristal finito truncado por uma superfície. Na Fig. 3.2 está representada de forma esquemática a idéia da construção deste bicristal. Com linhas solidas está representada a região que limita os átomos do aglomerado. As setas tracejadas indicam que a região dos átomos externos ainda continua. Como temos agora dois cristais independentes, temos que definir variáveis também independentes no programa para poder gerar os átomos externos ao aglomerado.

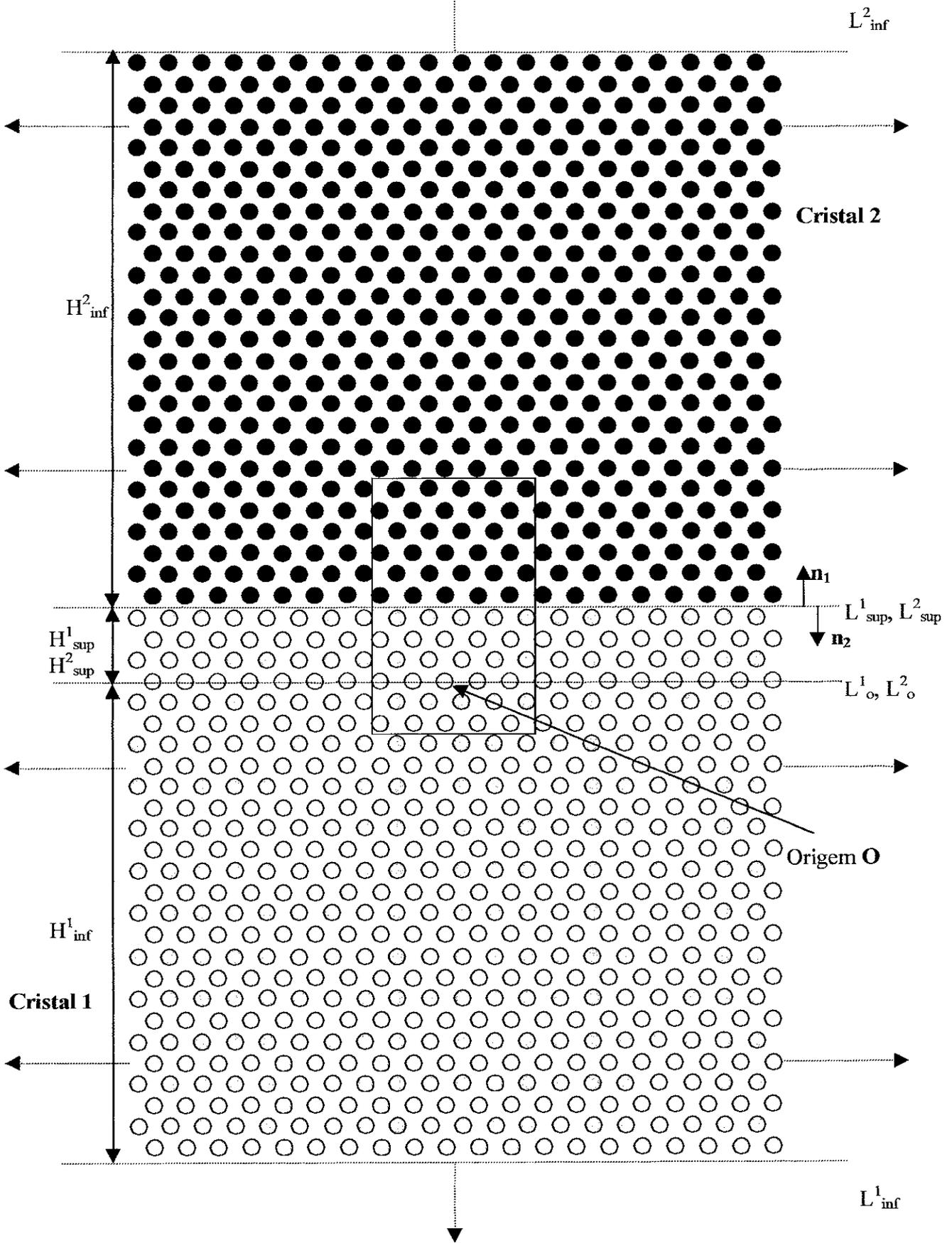


Fig. 3.2 Representação de uma parte do bicristal (aglomerado + "embedding") num plano perpendicular à interface.

Para cada cristal temos que definir as coordenadas de um grupo de átomos que formam a célula unitária, designar-lhes uma carga nuclear, uma densidade de carga eletrônica e de spin, e repetir esta estrutura unitária passo a passo pelos vetores de translação fundamental da rede. Estas células unitárias e vetores de translação fundamental em geral podem ser completamente diferentes para cada cristal, ou seja, que podem ter diferentes estruturas cristalinas, parâmetros de rede, tipos e número de átomos na célula unitária, cargas, spins, etc.

Para limitar a região dos átomos externos temos que definir desta vez dois vetores unitários \mathbf{n}_1 e \mathbf{n}_2 , um para cada cristal, com direções perpendiculares ao plano da interface entre os dois cristais e com sentidos opostos tal como se mostra na Fig. 3.2.

Como no caso de superfícies, as geometrias destes cristais vão se orientar nas direções destes vetores unitários. Aqui vamos considerar uma única origem \mathbf{O} para os dois cristais, os demais parâmetros para limitar as regiões dos átomos externos para ambos os cristais vão ser independentes para cada um.

Para o cristal 1 os parâmetros usados para limitar a região de seus átomos externos terão um índice superior 1, e para o cristal 2 um índice superior 2. Da Fig. 3.2 observamos que, como temos uma única origem \mathbf{O} para os cristais 1 e 2, os planos L^1_o e L^2_o que passam pela origem paralelos à interface coincidem. O cristal 1 vai se truncar a uma altura H^1_{sup} pelo plano L^1_{sup} medido desde o plano L^1_o que passa pela origem \mathbf{O} e perpendicular ao vetor \mathbf{n}_1 . Correspondentemente, o cristal 2 vai se truncar a uma altura H^2_{sup} pelo plano L^2_{sup} medido desde o plano L^2_o que passa pela origem \mathbf{O} e perpendicular ao vetor \mathbf{n}_2 . Para que os planos L^1_{sup} e L^2_{sup} que limitam os cristais 1 e 2 coincidam devemos considerar que $H^2_{sup} = -H^1_{sup}$. Esta última condição não é estritamente necessário se cumprir, podemos simplesmente considerar alturas H^1_{sup} e H^2_{sup} tais que os planos que limitam os cristais se encontrem na região entre as camadas de átomos na interface entre os dois cristais. Também temos que designar alturas H^1_{inf} e H^2_{inf} para limitar as regiões dos cristais nos extremos opostos à região da interface (mostradas na Fig. 3.2). Para limitar a regiões destes cristais lateralmente se designam raios R^1_{cut} e R^2_{cut} para os cristais 1 e 2, medidos desde a origem e perpendiculares aos vetores \mathbf{n}_1 e \mathbf{n}_2 .

Nos casos em que tratamos cristais iônicos podemos utilizar as expressões obtidas para o caso de somente superfícies, ou seja a Eq. (3.32), mas devemos tomar alguns cuidados. Como aqui estamos considerando dois cristais que podem ter distintas cargas nos íons, número de átomos na célula unitária, etc., todo o esforço está concentrado em se obter a contribuição ao potencial Coulombiano devida às cargas Gaussianas (primeiro termo na

Eq. (3.32)) para cada um dos cristais, já que cada cristal vai ter uma expressão distinta para a expansão de Fourier bidimensional. Para o segundo termo da Eq. (3.32) a coisa é mais simples, porque podemos considerar as contribuições dos dois cristais em conjunto num ponto \mathbf{r} da rede de integração tridimensional. A expressão para calcular o potencial Coulombiano para esta interface é:

$$V(\mathbf{r}) = V_{bi}^{G,1}(\mathbf{r}) + V_{bi}^{G,2}(\mathbf{r}) + \sum_q [U_q^{coul}(\mathbf{r}) - U_q^G(\mathbf{r})] \quad (3.33)$$

onde a soma sobre q é sobre todas as posições atômicas para ambos os cristais 1 e 2, e as contribuições V_{bi}^G se obtém por separado para cada cristal.

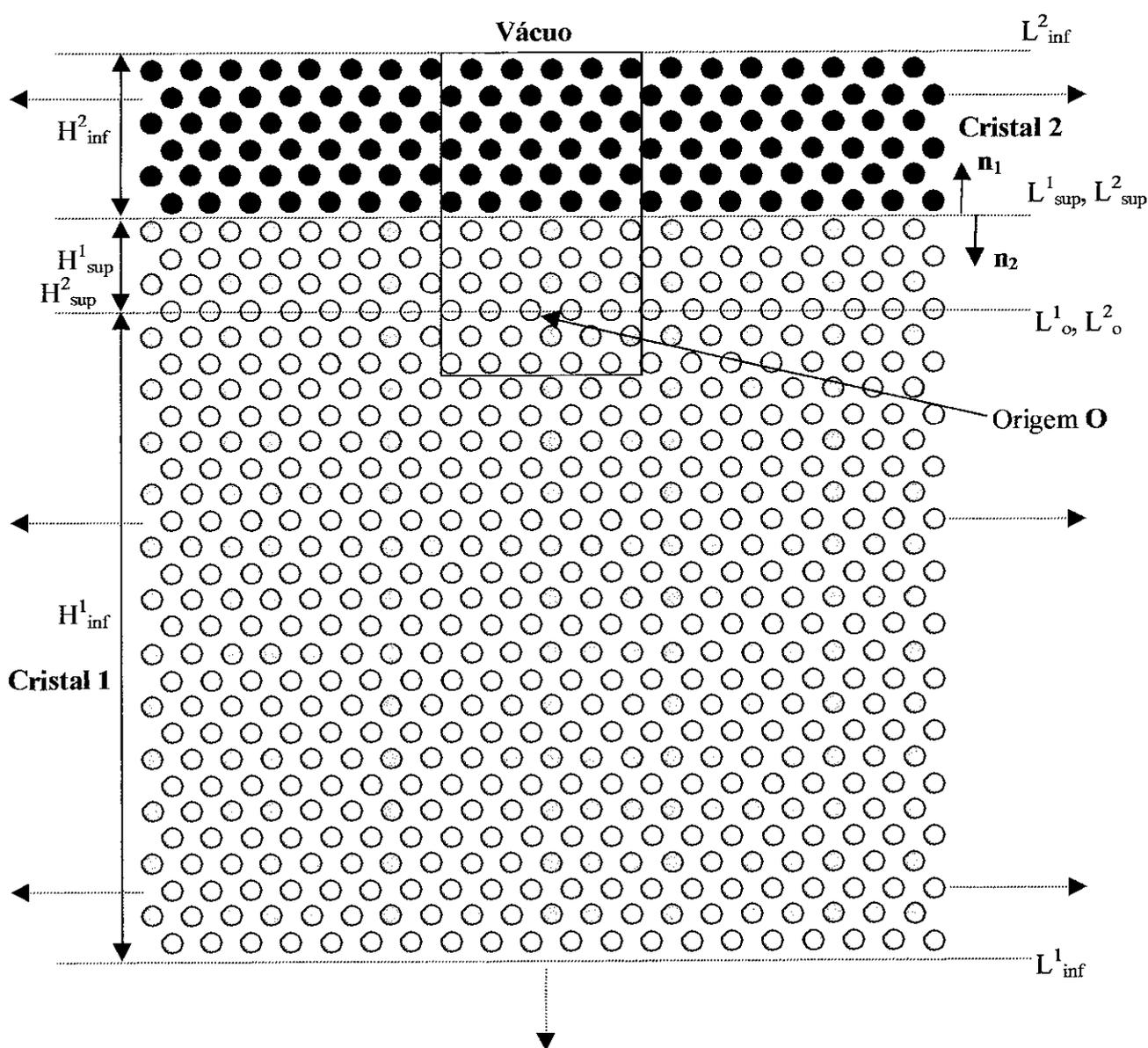


Fig. 3.3 Representação de uma interface entre um cristal semi-infinito (cristal 1) e um cristal finito (cristal 2) truncado por uma superfície plana, vista desde um corte perpendicular à interface.

No caso de termos uma interface entre um cristal semi-infinito e outro cristal finito, truncado por uma superfície plana, procedemos exatamente de mesma forma como foi detalhada nesta seção nos parágrafos acima, só temos que levar em conta alguns pequenos detalhes.

Na Fig. 3.3 mostramos detalhadamente este caso. As linhas sólidas limitam a região dos átomos do aglomerado e as setas tracejadas indicam que a região dos átomos externos ainda continua. Observe-se que o cristal 2 tem uma altura pequena (truncado pelo plano L^2_{inf}) em comparação com a altura do cristal 1. Isto porque consideramos para o cristal 2 uma altura que coincida aproximadamente com a altura dos átomos do aglomerado correspondentes a este cristal, já que temos controle dos parâmetros que limitam a região dos átomos do “embedding” para ambos os cristais. Então o plano que trunca o crescimento dos átomos externos é considerado uma superfície, acima dessa altura (H^2_{inf}) é considerado o vácuo. Este esquema de “embedding” foi útil para poder estudar monocamadas de Fe sobre o Cu(001) (Cap. 6).

No caso de cristais iônicos podemos calcular o potencial Coulombiano utilizando a expressão da Eq. (3.33), como no caso de dois cristais semi-infinitos.

CAPÍTULO 4

Interações hiperfinas

Uma importante parte desta tese está dedicado ao cálculo de parâmetros hiperfinos, em todos os sistemas considerados. Nossos cálculos são comparados com resultados experimentais de diferentes técnicas de medidas como espectroscopia Mössbauer, ressonância magnética nuclear (NMR) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

4.1 Interações hiperfinas elétricas

Nossos cálculos de interações hiperfinas elétricas foram comparados com medidas de espectroscopia Mössbauer disponíveis, nos sistemas estudados nesta tese. Na dedução dos parâmetros hiperfinos deduzidos nesta seção, nos referiremos sempre a esta técnica de medida para sua descrição.

Consideremos a interação eletrostática clássica entre a densidades de carga nuclear $\rho_n(\mathbf{r}_n)$ e eletrônica $\rho_e(\mathbf{r}_e)$ [32], [33],

$$W_E = \iint \frac{\rho_e(\mathbf{r}_e)\rho_n(\mathbf{r}_n)}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e|} d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_n; \quad (4.1)$$

colocando o fator $1/|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e|$ como uma expansão em função dos harmônicos esféricos reais e considerando que a penetração da densidade de carga eletrônica $\rho_e(\mathbf{r}_e)$ dentro do núcleo e desprezível, podemos expressar W_E como a expansão:

$$W_E = \sum_{l,m} A_l^m B_l^m *$$

com

$$A_l^m = \sqrt{\left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)} \int \rho_n(\mathbf{r}_n) r_n^l Y_l^m(\theta_n, \phi_n) d\mathbf{r}_n \text{ e } B_l^m = \sqrt{\left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)} \int \rho_e(\mathbf{r}_e) r_e^{-(l+1)} Y_l^m(\theta_e, \phi_e) d\mathbf{r}_e \quad (4.2)$$

onde A_l^m e B_l^m são os multipolos de ordem l nuclear e eletrônico respectivamente. O índice inferior e (n) denota as coordenadas eletrônicas (nucleares).

O termo desta expansão com $l = 0$ é a interação monopolar da densidade de carga nuclear com a densidade de carga eletrônica que tem uma probabilidade finita de ser encontrada na região nuclear e dará origem ao deslocamento isomérico. Este termo não foi

considerado dentro dos parâmetros hiperfinos calculados nesta tese, pelo qual não será feita uma discussão do mesmo.

O termo com $l = 1$ é a interação do momento dipolar nuclear com o campo elétrico dos elétrons, que é igual a zero devido a que os núcleos não possuem momento de dipolo elétrico permanente. Em geral momentos de multipolo nuclear de ordem ímpar são nulos.

O termo com $l = 2$ é a interação do momento quadrupolar nuclear com o gradiente de campo elétrico dos elétrons que dará origem ao desdobramento quadrupolar (desdobramento da degeneração dos níveis nucleares). Nós fizemos cálculos deste parâmetro hiperfino nos sistemas considerados nesta tese, que podem ser medidos com a espectroscopia Mössbauer, da qual deduziremos as expressões que utilizamos para os cálculos. Momentos de ordem $l > 2$ não podem ser detectados por esta técnica.

Consideremos o termo com $l = 2$,

$$W_E^2 = \sum_m A_2^m B_2^{m*} = \sum_m \langle \psi_n | \hat{A}_2^m | \psi_n \rangle \langle \psi_e | \hat{B}_2^{m*} | \psi_e \rangle = \langle \hat{H}_2 \rangle \quad (4.3)$$

onde \hat{A}_2^m é o operador dos momentos quadrupolares das cargas nucleares e A_2^m é seu valor esperado com a função de onda ψ_n com as coordenadas dos núcleos; \hat{B}_2^m é o operador de gradiente de campo elétrico (GCE) dos elétrons e B_2^m é seu valor esperado com a função de onda ψ_e com as coordenadas dos elétrons.

As componentes do operador do momento quadrupolar nuclear \hat{A}_2^m podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} \hat{A}_2^{\pm 2} &= \frac{\sqrt{6}}{4} \sum_i e_i (x_{ni} \pm iy_{ni})^2, \\ \hat{A}_2^{\pm 1} &= \frac{\sqrt{6}}{2} \sum_i e_i z_{ni} (x_{ni} \pm iy_{ni}), \\ \hat{A}_2^0 &= \frac{1}{2} \sum_i e_i (3z_{ni}^2 - r_{ni}^2) \end{aligned} \quad (4.4)$$

onde $e_i = e$ para os próton e zero para os neutrons. Podemos rescrever estes operadores em função dos operadores de spin nuclear se as coordenadas das cargas nucleares são substituídas pelas coordenadas de spin nuclear. Este é o método de operadores equivalentes [34], que consiste em substituir x por I_x , y por I_y , e assim sucessivamente, considerando as apropriadas regras de comutação. Os operadores \hat{A}_2^m ficam rescritos como:

$$\hat{A}_2^{\pm 2} = \alpha(\sqrt{6}/4)(\hat{I}_{\pm})^2, \quad \hat{A}_2^{\pm 1} = \alpha(\sqrt{6}/4)(\hat{I}_z \hat{I}_{\pm} + \hat{I}_{\pm} \hat{I}_z), \quad \hat{A}_2^0 = \alpha(1/2)(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) \quad (4.5)$$

com $\alpha = eQ/[I(2I-1)]$, onde Q é o momento quadrupolar nuclear e $\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$.

As componentes do operador \hat{B}_2^m podem ser escritas em função das coordenadas dos elétrons de forma similar como na Eq. (4.4) feita para o operador \hat{A}_2^m ,

$$\begin{aligned}\hat{B}_2^{\pm 2} &= -\frac{\sqrt{6}}{4} e \sum_i \frac{(x_{ei} \pm iy_{ei})^2}{r_{ei}^5} = \frac{1}{2\sqrt{6}} (\hat{V}_{xx} - \hat{V}_{yy} \pm 2i\hat{V}_{xy}), \\ \hat{B}_2^{\pm 1} &= -\frac{\sqrt{6}}{2} e \sum_i \frac{z_{ei}(x_{ei} \pm iy_{ei})}{r_{ei}^5} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\hat{V}_{xz} \pm i\hat{V}_{yz}), \\ \hat{B}_2^0 &= -\frac{1}{2} e \sum_i \frac{(3z_{ei}^2 - r_{ei}^2)}{r_{ei}^5} = \frac{1}{2} \hat{V}_{zz}\end{aligned}\quad (4.6)$$

onde \hat{V} é o operador potencial eletrostático produzido pelos elétrons no ponto (x, y, z) e

$\hat{V}_{ij} = \frac{\partial^2 \hat{V}}{\partial x_i \partial x_j}$ são as componentes do operador gradiente de campo elétrico. Os valores

esperados dos operadores \hat{B}_2^m são dados por $\langle \psi_e | \hat{B}_2^m | \psi_e \rangle$ (Eq. (4.3)) onde ψ_e é a função de onda do elétron, em unidades atômicas ($e = 1$):

$$\begin{aligned}B_2^0 &= \langle \psi_e | \hat{B}_2^0 | \psi_e \rangle = \frac{1}{2} \langle \psi_e | \hat{V}_{zz} | \psi_e \rangle = \frac{1}{2} V_{zz} = -\frac{1}{2} \int \rho_e(\mathbf{r}_e) \frac{(3z_e^2 - r_e^2)}{r_e^5} d\mathbf{r}_e \\ B_2^{\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (V_{xz} \pm iV_{yz}) = -\frac{1}{\sqrt{6}} \int \rho_e(\mathbf{r}_e) \frac{3(x_e z_e \pm iy_e z_e)}{r_e^5} d\mathbf{r}_e, \\ B_2^{\pm 2} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} (V_{xx} - V_{yy} \pm 2iV_{xy}) = -\frac{1}{2\sqrt{6}} \int \rho_e(\mathbf{r}_e) \frac{3(x_e^2 - y_e^2 \pm i2x_e y_e)}{r_e^5} d\mathbf{r}_e\end{aligned}\quad (4.7)$$

Se escolhermos o sistema de eixos principais do tensor simétrico V_{ij} , ou seja se $V_{xy}=V_{xz}=V_{yz}=0$, com os elementos diagonais redefinidos de acordo com a convenção $|V_{zz}| > |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ e definindo $eq=V_{zz}$, a hamiltoniana de interação do operador quadrupolar nuclear com o GCE dos elétrons fica:

$$\hat{H}_Q = \langle \psi_e | \hat{H}_2 | \psi_e \rangle = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{1}{2}\eta(\hat{I}_+ + \hat{I}_-)] \quad (4.8)$$

onde $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ (chamado parâmetro de assimetria) e Q é o momento do quadrupolo nuclear. Como resultado da definição encontramos que $0 \leq \eta \leq 1$.

Soluções exatas somente podem ser dadas para núcleos com spin $I = 3/2$ que são os casos que nós consideramos nesta tese. Para tal efeito, calculando-se os elementos de matriz do operador \hat{H}_Q [35] para os diferentes níveis I_z do estado $I = 3/2$, se obtém a seguinte matriz:

$$H_{\varrho} = \frac{e^2 q Q}{4} \begin{pmatrix} 3/2 & 1/2 & -1/2 & -3/2 \\ 1 & 0 & \eta/\sqrt{3} & 0 \\ 0 & -1 & 0 & \eta/\sqrt{3} \\ \eta/\sqrt{3} & 0 & -1 & 0 \\ 0 & \eta/\sqrt{3} & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.9)$$

Utilizando as propriedades de matrizes de transpor filas e colunas, podemos escrever esta matriz como:

$$H_{\varrho} = \frac{e^2 q Q}{4} \begin{pmatrix} 3/2 & -1/2 & -3/2 & 1/2 \\ 1 & \eta/\sqrt{3} & 0 & 0 \\ \eta/\sqrt{3} & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \eta/\sqrt{3} \\ 0 & 0 & \eta/\sqrt{3} & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.10)$$

Vemos que esta é uma matriz diagonal por blocos, e cada sub-matriz é igual, com o que teremos dois estados duplamente degenerados. As energias destes estados se obtêm diagonalizando qualquer uma destas sub-matrizes, obtendo-se os seguintes autovalores:

$$E_1 = \frac{e^2 q Q}{4} (1 + \eta^2 / 3)^{1/2}, \quad E_2 = -\frac{e^2 q Q}{4} (1 + \eta^2 / 3)^{1/2} \quad (4.11)$$

correspondendo a um desdobramento quadrupolar de:

$$\Delta E_{\varrho} = \frac{e^2 q Q}{2} (1 + \eta^2 / 3)^{1/2} \equiv \frac{e V_{zz} Q}{2} (1 + \eta^2 / 3)^{1/2} \quad (4.12)$$

No método DVM [1] as componentes do tensor de gradiente de campo elétrico V_{ij} são definidas (em unidades atômicas) por:

$$V_{ij} = - \int \rho(\mathbf{r}) \frac{(3x_i x_j - \delta_{ij} r^2)}{r^5} d\mathbf{r} + \sum_q Z_q^e \frac{(3x_{qi} x_{qj} - \delta_{ij} r_q^2)}{r_q^5} \quad (4.13)$$

onde o primeiro termo é a componente eletrônica e o segundo termo a contribuição das cargas pontuais dos núcleos em volta com carga efetiva Z_q^e (carga nuclear blindada pelos elétrons do caroço).

4.2 Interações hiperfinas magnéticas

De forma similar ao caso eletrostático, aqui consideramos a interação magnética clássica, desta vez entre as densidades de corrente nuclear e eletrônica [32]. Na expansão define-se para as coordenadas nucleares operadores de multipolo magnético de ordem l . A

diferença do caso eletrostático, aqui os termos multipolares que não contribuem para a interação magnética são os multipolos de ordem par, pela suposição de uma paridade definida dos estados de energia nuclear. Assim o primeiro multipolo que não contribui é o termo da interação de monopolo magnético com as correntes geradas pelos elétrons. O primeiro multipolo nuclear diferente de zero é o dipolo magnético, o seguinte seria o octopolo magnético, etc. O octopolo magnético não é resolvido pelas técnicas experimentais de medidas que nós utilizamos para comparar nossos resultados. Assim o termo importante para deduzir o operador de interação magnética hiperfina será o termo dipolar.

Deduziremos a expressão da interação magnética entre o dipolo magnético do elétron $\mu_e = -g_e\mu_B\mathbf{S}$ e o campo magnético \mathbf{H}_n produzido pelo dipolo magnético nuclear $\mu_n = g_N\mu_N\mathbf{I}$, onde μ_B é o magneton de Bohr, μ_N é o magneton nuclear, g_e e g_N são as razões giromagnéticas do elétron e nuclear respectivamente, \mathbf{I} é o spin nuclear e \mathbf{S} o spin do elétron.

A hamiltoniana na descrição não relativística do elétron na presença do campo gerado pelo dipolo magnético nuclear é,

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 - \mu_e \cdot \mathbf{H}_n \quad (4.14)$$

onde \mathbf{p} é o momento do elétron, \mathbf{A} é o potencial vetorial produzido pelo dipolo magnético nuclear definido por $\mathbf{A} = \vec{\nabla} \times (\mu_n / r)$, e \mathbf{H}_n é o campo magnético definido por $\mathbf{H}_n = \vec{\nabla} \times \mathbf{A}$.

Manipulando os operadores vetoriais na Eq. (4.14) e considerando termos lineares em \mathbf{A} (perturbação de primeira ordem), obtemos a seguinte expressão para a hamiltoniana:

$$\hat{H} = 2\mu_B \frac{\mathbf{l} \cdot \mu_n}{r^3} + \left[-(\mu_e \cdot \vec{\nabla})(\mu_n \cdot \vec{\nabla}) + \frac{1}{3}(\mu_e \cdot \mu_n)\nabla^2 \right] \left[\frac{1}{r} \right] + \frac{2}{3}(\mu_e \cdot \mu_n)\nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) \quad (4.15)$$

onde \mathbf{l} é o momento orbital do elétron definido por $\hbar\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$. O primeiro termo é a contribuição orbital à interação hiperfina magnética, a qual não consideramos nesta tese. O segundo e terceiro termos são as contribuições do spin do elétron à interação hiperfina, os quais consideraremos a seguir e denominaremos \hat{H}_S .

A energia de interação magnética W_M^S entre o momento nuclear e o spin do elétron se obtém por:

$$W_M^S = \int \psi_e^*(\mathbf{r}) \hat{H}_S \psi_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.16)$$

Para $r \neq 0$ o último termo da Eq. (4.15) é zero devido a que este satisfaz a equação de Laplace, e o segundo termo é uma função regular e igual à interação dipolar entre o elétron

e o núcleo separados uma distancia r . Para $r = 0$ o segundo termo da Eq. (4.15) tende a zero, e o último termo, segundo a teoria de potenciais Coulombianos, é proporcional a uma delta de Dirac $\delta(\mathbf{r})$ pela relação: $\nabla^2(1/r) = -4\pi\delta(\mathbf{r})$. A hamiltoniana \hat{H}_S fica expressa por:

$$\hat{H}_S = \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_n \cdot \boldsymbol{\mu}_e}{r^3} - 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_e \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right] - \frac{8}{3}\pi \boldsymbol{\mu}_n \cdot \boldsymbol{\mu}_e \delta(\mathbf{r}) \quad (4.17)$$

A partir da expressão (4.17) podemos obter o operador de campo hiperfino produzido pelos elétrons no núcleo com a expressão $\hat{H}_S = -\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{B}_e$. Assim,

$$\mathbf{B}_e = -\frac{\boldsymbol{\mu}_e}{r^3} + 3 \frac{\mathbf{r}(\boldsymbol{\mu}_e \cdot \mathbf{r})}{r^5} + \frac{8}{3}\pi \boldsymbol{\mu}_e \delta(\mathbf{r}) = -2\mu_B \left[\frac{3\mathbf{r}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\mathbf{S}}{r^3} \right] - \frac{16\pi}{3} \mu_B \mathbf{S} \delta(\mathbf{r}). \quad (4.18)$$

Na Eq. (4.18) considerou-se o fator giromagnético eletrônico g_e igual a 2.0. Para obter o valor esperado do campo hiperfino magnético temos que obter o valor médio de \mathbf{B}_e sobre a função de onda eletrônica espacial e de spin. Assim obtemos o seguinte resultado (em unidades atômicas, $e = 1$):

$$\left\langle \hat{B}_e \right\rangle_{r=0} = B_C = \frac{8\pi}{3} \mu_B [\rho_{\uparrow}(0) - \rho_{\downarrow}(0)] \quad (4.19a)$$

$$\left\langle \hat{B}_e \right\rangle_{i,j} \Big|_{r \neq 0} = B_{ij}^D = \mu_B \int [\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] \frac{(3x_i x_j - \delta_{ij} r^2)}{r^5} d^3 r \quad (4.19b)$$

onde $x_i, x_j = x, y, z$. A Eq. (4.19a) é a contribuição ao campo hiperfino magnético chamado termo de contato ou de Fermi, que é um termo isotrópico. A Eq. (4.19b) são as componentes do tensor da contribuição dipolar ao campo hiperfino magnético. Estas são as equações que utilizaremos para calcular as contribuições ao campo hiperfino nos sítios nucleares.

O cálculo do tensor de acoplamento hiperfino magnético utilizado para comparar com medidas de EPR pode ser deduzido a partir da Eq. (4.17) [36], [37], substituindo os valores de $\boldsymbol{\mu}_e$ e $\boldsymbol{\mu}_n$ em função dos operadores de spin do elétron e nuclear respectivamente, obtendo:

$$\hat{H}_S = g_e \mu_B g_N \mu_N \left[\frac{3(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}}{r^3} \right] + \frac{8\pi}{3} g_e \mu_B g_N \mu_N \delta(\mathbf{r}) \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (4.20)$$

Tomando o valor médio deste operador sobre a densidade eletrônica (ou seja, integrando sobre as coordenadas espaciais) [36] obtemos:

$$\hat{H}_S = \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} = \mathbf{S} \cdot (A_0 \mathbf{1}_3 + \mathbf{A}^D) \cdot \mathbf{I} \quad (4.21)$$

onde A_0 é o acoplamento hiperfino isotrópico, $\mathbf{1}_3$ é a matriz unitária 3x3, \mathbf{A}^D é o tensor da contribuição dipolar (parte anisotrópica). Estas contribuições são expressas por:

$$A_0 = \frac{8\pi}{3} g_e \mu_B g_N \mu_N [\rho_\uparrow(0) - \rho_\downarrow(0)] \quad (4.22a)$$

e

$$A_{ij}^D = g_e \mu_B g_N \mu_N \int [\rho_\uparrow(\mathbf{r}) - \rho_\downarrow(\mathbf{r})] \frac{(3x_i x_j - \delta_{ij} r^2)}{r^5} d\mathbf{r} \quad (4.22b)$$

onde A_{ij}^D são as componentes da matriz \mathbf{A}^D . Após diagonalizar \mathbf{A}^D , as componentes diagonais do tensor \mathbf{A} são:

$$A_{ii} = A_0 + A_{ii}^D \quad (4.23)$$

Embora as componentes do tensor A_{ij} são dadas em unidades de energia, em trabalhos publicados de medidas de EPR, a unidade freqüentemente utilizada é Gauss para o tensor de campo hiperfino, dividindo as componentes do tensor \mathbf{A} por $g_e \mu_B$.

CAPÍTULO 5

Pequenas partículas de cobalto em matriz de cobre

5.1 Introdução

Desde a descoberta da Magnetoresistência Gigante (GMR) em sistemas magnéticos granulares [38], [39] produzidos pela técnica de “Sputtering”, o interesse na pesquisa nesses tipos de materiais tem aumentado muito devido às potenciais aplicações tecnológicas, tais como: discos de gravação magnética, sensores, etc. O sistema que tem sido mais amplamente investigado é grãos de cobalto em matriz de cobre. Trabalhos experimentais reportados neste sistema mostram o efeito de GMR e caracterizam suas propriedades estruturais, magnéticas e de transporte [40-46]. Cálculos de estrutura eletrônica são úteis para o entendimento do magnetismo local nestes sistemas, devido ao papel especial que desempenham as bandas dos orbitais d parcialmente cheias nos metais de transição [47]. Do ponto de vista experimental, existem técnicas que medem o campo hiperfino magnético em metais de transição, as quais são: espectroscopia Mössbauer e NMR. Para o sistema granular Co-Cu, campos hiperfinos magnéticos têm sido medidos por NMR, em ligas preparadas por moagem mecânica [48] e “melt spinning” [49], [50]. Outra técnica útil para estudar o magnetismo local em metais é o dicroísmo circular magnético de raios-X (XMCD); usando “regras de soma” [51] é possível calcular as contribuições de spin e orbital ao momento magnético local (MML). Para o sistema Co-Cu, esta técnica tem sido utilizada para medir o momento magnético principalmente em multicamadas magnéticas de Co sobre substrato de cobre [52-55]. Segundo nosso conhecimento, só existe um trabalho experimental reportando medidas de MML usando esta técnica em partículas de Co na matriz de cobre [56].

Existem somente três trabalhos na literatura [3], [57], [58] que utilizam cálculos de estrutura eletrônica por métodos de primeiros princípios, para grãos de átomos de cobalto em matriz de cobre; outros se dedicam ao estudo de “clusters” (aglomerados) de cobalto livres [59-61]. Isto é devido ao fato que cálculos de estrutura de bandas somente podem ser aplicados a sistemas com periodicidade, e por conseguinte a perda de periodicidade introduzida pela presença dos grãos nos hospedeiros aumenta a complexidade do cálculo. No entanto, com o uso de métodos de aglomerados no espaço real é possível realizar cálculos de estrutura eletrônica para esses sistemas.

Nogueira e Petrilli [57] realizaram cálculos de estrutura eletrônica para grãos de até 135 átomos de cobalto na matriz de cobre, usando o método LMTO (“linear muffin tin orbital”) no espaço real na aproximação ASA (“atomic sphere approximation”). Os autores encontraram que ambos o momento magnético local e o campo hiperfino magnético têm tendência a diminuir nos sítios atômicos do Co perto da interface dos grãos. Chuanyun e colaboradores [58] realizaram cálculos de estrutura eletrônica para aglomerados livres de Co e grãos de Co de até 43 átomos na matriz de Cu, utilizando um método variacional discreto. Eles obtiveram uma tendência oposta para o cálculo do MML com respeito a ref. [57]. Eles encontraram que o momento magnético total dos aglomerados livres de Co é maior do que para os grãos de Co em Cu, com incremento do MML na direção da interface dos aglomerados.

Neste capítulo reportaremos cálculos de estrutura eletrônica, utilizando o método DVM [1], [18], [23], (Cap. 3) dentro do formalismo da teoria do funcional de densidade [2] (Cap. 2) e a aproximação da densidade local de spin (LSDA), em aglomerados de 79 átomos, para simular grãos de até 55 átomos de cobalto na matriz de cobre [3], [4]. Reportaremos resultados de momentos magnéticos locais e campos hiperfinos magnéticos nos sítios de cobalto. Para o campo hiperfino magnético (Cap. 4), consideramos a contribuição de contato para todos os sítios de cobalto. Além da contribuição de contato, consideraremos a contribuição dipolar nos sítios de cobalto perto e na fronteiras dos grãos.

5.2 Detalhes dos cálculos

Consideramos aglomerados de 79 átomos com simetria octaedral, ou seja, $\text{Co}_N\text{Cu}_{79-N}$ ($N = 1, 13, 19, 43, 55$), que consistem de um átomo central de Co e de camadas sucessivas de forma esférica de átomos de Co, com as camadas mais externas consistem de átomos de Cu, numa estrutura fcc. O parâmetro de rede utilizado para os cálculos foi o do Cu fcc (3.61 Å). Esses aglomerados foram inseridos no potencial gerado pela densidade eletrônica e as cargas nucleares de aproximadamente 1500 átomos externos de Cu (“embedding”) para representar a matriz. A densidade eletrônica dos átomos externos se obteve por cálculos atômicos utilizando o formalismo da TFD [1]. Para comparar os resultados dos MML e campos hiperfinos dos grãos de Co em Cu com o Co fcc puro, realizamos também cálculos para um aglomerado de 79 átomos de cobalto com parâmetro de rede do Co fcc, inseridos no potencial gerado por átomos externos de Co.

Devido a que utilizamos um método de cálculo auto-consistente, o critério de convergência considerado foi de uma diferença menor que 10^{-3} para a densidade de carga e de spin entre duas iterações sucessivas. A rede de integração tridimensional foi dividida em duas regiões: ao redor de cada átomo de cobalto foi colocada uma esfera de raio igual a 2.00 unidades atômicas, onde se precisa de uma integração polinomial mais acurada; fora dessas esferas um esquema pseudo-aleatório (diophantine) [21], [22], (Cap. 4) foi utilizado para gerar os pontos. O número de pontos utilizados nos cálculos dependem do número de átomos de Co no aglomerado: 5000 pontos foram usados dentro de cada esfera nos átomos de cobalto e ~400 pontos diophantine fora; ao redor de cada átomo de Cu ~1600 pontos diophantine foram utilizados.

Para obter a ocupação dos orbitais atômicos realizamos uma análise populacional tipo Mulliken [24] baseada na expansão LCAO (Eq. 3.1), na qual a população de recobrimento é distribuída proporcionalmente ao coeficiente do átomo no orbital do aglomerado. Para melhorar os orbitais da base, utilizamos o resultado das ocupações dos orbitais atômicos de várias iterações do cálculo do aglomerado. Esta configuração atômica é usada para gerar novas funções de base atômicas, mais adequada para o aglomerado. Este procedimento se repete até que a configuração atômica obtida seja aproximadamente igual à configuração atômica das bases. Os orbitais de valência considerados no cálculo variacional foram $3d$, $4s$ e $4p$ para ambos os átomos de Co e Cu; os orbitais do caroço mais internos foram congelados. Os orbitais de valência foram explicitamente ortogonalizados aos orbitais do caroço na primeira iteração. Para calcular os elementos de matriz do operador Hamiltoniano, a maior dificuldade encontra-se no termo de repulsão Coulombiana elétron-elétron (ver seção 3.5). Para que este termo possa ser manipulado mais facilmente, se constrói uma densidade de carga eletrônica modelo como uma expansão multipolar de vários centros, a qual é ajustada à densidade de carga “real” por mínimos quadrados [25]. No presente cálculo se incluíram na expansão multipolar todos os termos com $l=0$; termos de ordem superior não foram considerados devido a que em sistemas metálicos a distribuição de carga eletrônica em torno dos átomos é aproximadamente esférica.

Para estudar as propriedades magnéticas, calculamos o MML em cada sítio atômico, integrando a densidade de spin dentro de um volume igual a célula de Wigner-Seitz. Para todos os aglomerados, consideramos acoplamento ferromagnético entre todos os átomos de Co. Também calculamos as contribuições ao campo hiperfino magnético nos núcleos de Co. A contribuição de Fermi ou contato ao campo hiperfino magnético foi calculada utilizando a Eq. (4.19a) deduzida no Cap. 4. Somente a contribuição dos orbitais de valência se obteve

do cálculo variacional do aglomerado; a contribuição dos orbitais do caroço ($1s - 3s$) se obteve de cálculos atômicos dentro da TFD, utilizando para a configuração eletrônica do átomo a mesma que no aglomerado. A contribuição dipolar ao campo hiperfino magnético foi calculada somente nos sítios atômicos de Co nas fronteiras dos grãos, onde espera-se ter anisotropia da densidade de spin não desprezível. Para o cálculo da contribuição dipolar ao campo hiperfino magnético utilizamos a Eq. (4.19b) do Cap. 4.

As populações de Mulliken foram utilizadas para construir as densidades de estados parciais (seção 3.6).

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Cargas e momentos magnéticos locais

Na Fig. 5.1 está representado o aglomerado $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{66}$. Os aglomerados com um número maior de átomos de Co foram construídos de uma maneira similar substituindo as camadas de átomos de Cu por átomos de Co, numa estrutura fcc. Uma camada está definida como um conjunto de átomos à mesma distância do centro do aglomerado. Utilizaremos a seguinte notação: o átomo central de Co será chamado de Co0 e as camadas consecutivas com respeito ao átomo central serão chamadas de Co1, Co2, Co3 e Co4 para os primeiros, segundos, terceiros e quartos vizinhos, respectivamente. A Tabela 5.1 mostra o “entorno” dos sítios dos átomos de Co, o qual será útil para analisar os resultados. O termo “entorno” significa o número de átomos de Co e Cu que são vizinhos mais próximos a cada sítio atômico de Co. Para os sítios Co3 e Co4, o entorno (12 átomos com estrutura fcc) se completa com átomos de cobre pertencentes aos átomos externos (indicados com asterisco), os quais não são incluídos no cálculo variacional; por conseguinte, os resultados obtidos nesses sítios não serão tão acurados como em sítios mais internos. Com objetivo de fazer comparação, também fizemos cálculos de estrutura eletrônica para um aglomerado de 79 átomos de Co (Co_{79}) inseridos no potencial gerado por átomos externos de Co, o qual representará o Co fcc puro (“bulk”) com parâmetro de rede de cobalto (3.54 Å). Na Fig. 5.2 se mostra os MML calculados vs. os diferentes sítios atômicos de Co para os aglomerados considerados, obtidos integrando a densidade de spin dentro de um volume igual à célula de Wigner-Seitz pertencente ao sítio.

Tabela 5.1 Entorno dos sítios atômicos de Co

sítio	CoCu ₇₈	Co ₁₃ Cu ₆₆	Co ₁₉ Cu ₆₀	Co ₄₃ Cu ₃₆	Co ₅₅ Cu ₂₄
Co0	12 Cu	12 Co	12 Co	12 Co	12 Co
Co1		5 Co, 7 Cu	7 Co, 5 Cu	11 Co, 1 Cu	12 Co
Co2			4 Co, 8 Cu	8 Co, 4 Cu	8 Co, 4 Cu
Co3				5 Co, 4 Cu, 3 Cu*	7 Co, 2 Cu, 3 Cu*
Co4					5 Co, 2 Cu, 5 Cu*

* Átomos de cobre do “embedding”.

Os resultados para os grãos de até 43 átomos de Co mostram um comportamento oscilatório para o MML, mas com uma tendência a incrementar o valor desde o centro até a interface. No grão com 55 átomos de Co o valor do MML incrementa monotonicamente desde o centro do grão até a interface. Na figura também se mostra o MML para o aglomerado Co₇₉, calculado no átomo central de Co do aglomerado, já que o entorno deste átomo é o que melhor representa o Co “bulk”. O valor experimental do momento magnético de Co fcc é $1.75 \mu_B$ [62]. A correção feita na Ref. [63] para obter a contribuição somente de spin do momento magnético experimental (excluindo a contribuição orbital), usando um fator giromagnético g igual a 2.17, resultou num valor de $1.61 \mu_B$ para a componente de spin. Nosso valor calculado do MML para Co₇₉ é $1.52 \mu_B$, o qual é ligeiramente menor que o valor obtido na ref. [63]. Na Tabela 5.2 estão tabuladas as contribuições parciais dos orbitais de valência ao MML dos mesmos sítios que na Fig. 5.2, mas neste caso estas são obtidas da diferença entre as populações de Mulliken com spin-up e spin-down. Este procedimento resulta num momento total que pode ser ligeiramente diferente do MML mostrado na Fig. 5.2. Para a impureza de Co em Cu o resultado do cálculo indica a formação de momento magnético, o qual está em concordância com cálculos de primeiros princípios usando os métodos da função de Green – Koringa-Kohn-Rostoker (KKR-GF) [64,65] e RS-LMTO-ASA [57], mas com um valor um pouco maior. Cálculos prévios com o método KKR-GF [66] obtiveram que a impureza é não magnética. Embora o método usado seja o mesmo das referências [64-66], a diferença dos resultados é devida ao fato que no trabalho anterior reportado na Ref. [66] se utilizou uma aproximação de um sítio só

(“single-site”) para o potencial auto consistente. Um cálculo reportado para um aglomerado menor, utilizando um método variacional discreto, deu como resultado uma impureza não magnética [58]. Acreditamos que esta discrepância com o nosso resultado é devida ao tamanho menor do aglomerado, como também ao potencial modelo menos acurado (SCC) utilizado no cálculo na Ref. [58].

Tabela 5.2. Contribuições dos orbitais de valência do Co ao MML (em μ_B)

sítio		CoCu ₇₈	Co ₁₃ Cu ₆₆	Co ₁₉ Cu ₆₀	Co ₄₃ Cu ₃₆	Co ₅₅ Cu ₂₄	Co ₇₉ ^{a)}
Co0	3 <i>d</i>	1.449	1.324	1.074	1.182	1.509	1.557
	4 <i>s</i>	0.005	-0.033	-0.034	-0.028	-0.021	-0.017
	4 <i>p</i>	0.018	-0.057	-0.054	-0.041	-0.036	-0.081
Co1	3 <i>d</i>		1.822	1.795	1.869	1.716	
	4 <i>s</i>		0.021	0.019	0.011	-0.004	
	4 <i>p</i>		-0.006	-0.006	-0.036	-0.081	
Co2	3 <i>d</i>			1.614	1.750	1.688	
	4 <i>s</i>			0.006	-0.005	0.000	
	4 <i>p</i>			0.005	-0.022	-0.015	
Co3	3 <i>d</i>				1.801	1.811	
	4 <i>s</i>				0.019	0.020	
	4 <i>p</i>				0.024	-0.012	
Co4	3 <i>d</i>					1.867	
	4 <i>s</i>					0.030	
	4 <i>p</i>					-0.009	

^{a)} Para o parâmetro de rede do Co fcc ($a = 3.54 \text{ \AA}$)

Das Tabelas 5.1 e 5.2 observa-se que para os sítios atômicos de Co com uma coordenação de 12 átomos de Co, os momentos dos orbitais 4*s* e 4*p* estão alinhados antiparalelamente aos momentos 3*d*. Este tipo de alinhamento dos momentos dos orbitais de valência é similarmente encontrado em Co fcc puro, como se mostra na Tabela 5.2. Com o aumento do número de átomos de Cu como primeiros vizinhos aos sítios atômicos de Co, os momentos 4*s* e 4*p* em conjunto têm uma tendência a se alinharem paralelos aos momentos 3*d*. Pode-se observar das Tabelas 5.1 e 5.2 que os sítios atômicos de Co com um entorno

com 5 ou mais átomos de Cu como primeiros vizinhos têm seu momento ($4s + 4p$) em conjunto alinhados paralelos ao momento $3d$ de Co. Para todos os aglomerados considerados, os átomos de Cu na interface dos grãos do Co têm seus momentos $3d$ acoplados paralelamente aos $3d$ do Co, e os momentos dos orbitais $4s$ e $4p$ acoplados antiparalelamente. Embora os valores dos momentos $4s$ e $4p$ mudem e assim possam conduzir a um incremento do MML nos sítios atômicos de Co na direção da interface dos grãos, a principal contribuição responsável para o comportamento oscilatório (observado na Fig. 5.2) provem dos momentos $3d$, como pode ser visto na Tabela 5.2. Para os grãos de Co, o valor do momento $3d$ no sítio Co0 varia de 1.07 a 1.51 μ_B , no sítio Co1 o momento $3d$ aumenta e varia de 1.72 a 1.87 μ_B , no sítio Co2 o momento $3d$ decresce ligeiramente e varia de 1.61 a 1.75 μ_B , e nos sítios Co3 e Co4 o momento $3d$ aumenta a 1.81 e 1.87 μ_B , respectivamente. Resultados similares de comportamento oscilatório com uma tendência a incrementar o MML nos sítios perto e na interface dos grãos de Co se obtém na Ref. [58]. Na Ref. [57] usando o método RS-LMTO-ASA se obtém resultado diferente, no qual os valores do MML são maiores nos sítios internos dos grãos de Co. Da Tabela 5.2, também se observa que as contribuições dos orbitais de valência no sítio atômico Co0 para os aglomerados $Co_{55}Cu_{24}$ e Co_{79} são muito similares. Isto demonstra que quando o tamanho dos grãos de Co aumenta a contribuição dos orbitais de valência ao MML dos átomos internos converge rapidamente aos valores do Co fcc puro.

Na Tabela 5.3 apresentamos as populações de Mulliken, e as cargas Q^P e Q^V (ver definição de Q^P e Q^V nas seções 3.4.1 e 3.4.2 respectivamente) nos sítios do Co para todos os grãos considerados. Observa-se que existe uma considerável transferência de carga. No sítio Co0 observa-se um valor de carga Q^P positiva grande em todos os aglomerados, devido principalmente a valores pequenos da população eletrônica nos orbitais $4s$ e $4p$. O sinal da carga Q^P oscila dos sítios do átomo central à interface dos grãos de Co; o sítio Co0 tem uma carga Q^P positiva, o sítio Co1 tem carga negativa, e assim sucessivamente. Este comportamento oscilatório das cargas Q^P é devido à variação da população dos orbitais $4s$ e $4p$ e em menor proporção à população dos orbitais $3d$. É interessante observar estas oscilações tipo Friedel em sistemas de baixa dimensionalidade. As cargas Q^V mostradas na tabela são geralmente de menores magnitudes do que suas correspondentes cargas Q^P .

Neste ponto, vale a pena comparar um pouco mais detalhadamente nossos resultados com os obtidos na Ref. [58] já que se utilizou um método similar. Como mencionado anteriormente, na referencia [58] se encontrou que o momento magnético da impureza de

Co em Cu é completamente nulo, resultado que difere do nosso. Esta discrepância pode ser atribuída ao potencial modelo [“self-consistent charge” (SCC)] utilizado na Ref. [58], menos acurado, como também ao menor tamanho do aglomerado considerado (CoCu₄₂) representando o sistema da impureza de Co em cobre.

Tabela 5.3. Populações de Mulliken e cargas Q^P e Q^V nos sítios de Co^{a)}

site		CoCu ₇₈	Co ₁₃ Cu ₆₆	Co ₁₉ Cu ₆₀	Co ₄₃ Cu ₃₆	Co ₅₅ Cu ₂₄
Co0	3d	8.078	7.966	7.990	8.012	8.051
	4s	0.035	0.363	0.357	0.359	0.370
	4p	0.680	0.252	0.240	0.275	0.289
	Q^P	0.206	0.420	0.413	0.355	0.290
	Q^V	0.136	0.074	0.070	0.008	-0.029
Co1	3d		7.842	7.870	7.852	7.956
	4s		0.710	0.715	0.710	0.523
	4p		0.602	0.499	0.545	0.539
	Q^P		-0.155	-0.084	-0.107	-0.018
	Q^V		0.025	0.012	-0.035	0.002
Co2	3d			8.010	7.958	7.950
	4s			0.506	0.492	0.458
	4p			0.485	0.487	0.439
	Q^P			0.001	0.063	0.152
	Q^V			0.082	0.053	0.018
Co3	3d				7.914	7.919
	4s				0.602	0.701
	4p				0.463	0.531
	Q^P				0.021	-0.151
	Q^V				0.028	0.000
Co4	3d					7.911
	4s					0.642
	4p					0.273
	Q^P					0.173
	Q^V					0.060

^{a)} A carga Q^P está definida na seção 3.4.1 e a carga Q^V está definida na seção 3.4.2.

Para os grãos de Co em Cu, se encontrou na Ref. [58] a mesma tendência de aumento do momento magnético na direção da fronteira dos grãos. No entanto, os valores calculados dos momentos dos orbitais 3d do Co nos sítios da interface são maiores. Para o

aglomerado $\text{Co}_{43}\text{Cu}_{12}$, os momentos $3d$ calculados nos sítios Co_2 e Co_3 foram de 2.05 e 2.12 μ_B , respectivamente, os quais podem ser comparados com os presentes valores de 1.75 e 1.80 μ_B obtidos para $\text{Co}_{43}\text{Cu}_{36}$ (ver Tabela 5.2). Esta diferença pode ser devida ao menor tamanho dos aglomerados considerados na Ref. [58], com uma camada a menos que os nossos para representar os sistemas Co/Cu , já que o truncamento das ligações entre os átomos resultará num momento de spin do Co tendendo ao valor do átomo livre. Na Ref. [58] não são reportados cálculos de campo hiperfino magnético nem mapas de contornos da densidade de spin.

5.3.2 Densidades de estados locais

Na Fig. 5.3 se mostra a densidade de estados locais (LDOS) das bandas de valência para os sítios Co_0 e Co_4 , e para os átomos de cobre na interface dos grãos, para o aglomerado $\text{Co}_{55}\text{Cu}_{24}$. Nós denominamos “interface” aos átomos de Co da última camada nos grãos, embora átomos de Co em camadas mais internas também podem ter como primeiros vizinhos átomos de Cu (ver Tabela 5.1). Observa-se que as bandas com spin-up nos sítios de Co estão quase cheias até o nível de Fermi e as bandas com spin-down estão parcialmente cheias, dando lugar à formação de momento magnético. Para os sítios atômicos do cobre observa-se que ambas as bandas com spin-up e down estão quase totalmente cheias. Já que as bandas de spin-up do Co recobrem consideravelmente as bandas de spin-up do Cu , espera-se uma considerável hibridização (que não é o caso para as bandas de spin-down do Co). É interessante notar que para o sítio da interface (Co_4 para o aglomerado $\text{Co}_{55}\text{Cu}_{24}$), o nível de Fermi cruza a densidade de estados (DOS) das bandas de spin-down em seu pico máximo; para os sítios de Co nas camadas mais internas a DOS das bandas de spin-down é mais larga e mostra mais estrutura. Estas mesmas características também se obtiveram para os aglomerados $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{66}$, $\text{Co}_{19}\text{Cu}_{60}$ e $\text{Co}_{43}\text{Cu}_{36}$.

A Fig. 5.4 mostra as densidades de estados locais para os sítios centrais (Co_0) para a impureza de Co em Cu representada por $\text{Co}_1\text{Cu}_{78}$ e para Co_{79} representando o Co fcc puro. Observa-se que a densidade de estados local do sítio Co_0 para Co_{79} é bastante similar à densidade de estados local do sítio Co_0 para $\text{Co}_{55}\text{Cu}_{24}$ mostrado na Fig. 5.3; isto é consistente com a similaridade obtida para as contribuições dos orbitais de valência calculadas para o MML para esses sítios centrais, ressaltada na seção 5.3.1. Para o sítio da impureza, observa-se que a densidade de estados das bandas de spin-down apresenta um pico estreito, o qual é cruzado pelo nível de Fermi quase no seu máximo. Esta característica

também se observou para os sítios da interface dos grãos; isto indica que a impureza se comporta de forma similar aos sítios das fronteiras dos grãos de Co, o que pode ser entendido considerando que em ambos os casos os enlaces Co-Co são truncados.

5.3.3 Mapas de contorno da densidade de spin

Nas Figs. 5.5-5.9 se mostram os mapas de contorno da densidade de spin para os aglomerados $\text{Co}_1\text{Cu}_{78}$, $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{66}$, $\text{Co}_{19}\text{Cu}_{60}$, $\text{Co}_{43}\text{Cu}_{36}$ e $\text{Co}_{55}\text{Cu}_{24}$, respectivamente, num plano que contém o átomo central (Co0) e quatro dos vizinhos mais próximos (Co1). Na Fig. 5.5 pode-se observar a formação de momento de spin local da impureza de Co na matriz de cobre. Os átomos de cobre da interface (Cu^{I}) são spin-polarizados paralelamente ao orbital $3d$ do Co, com MML de $0.03 \mu_{\text{B}}$ (obtido por integração de volume). Na Fig. 5.6 observa-se claramente que existe uma anisotropia da densidade de spin no entorno dos átomos que pertencem ao sítio Co1. Num dos átomos que pertence ao sítio atômico Co1, a direção de duas das componentes do campo hiperfino dipolar (ver seção 5.3.4), no sistema de eixos principais, são indicadas por setas. Da Fig. 5.6 também se observa que os átomos Cu^{I} e os átomos de cobre mais próximos à interface (Cu^{NNI}) dos grãos são spin-polarizados paralelamente aos orbitais $3d$ do Co; seus MML são $0.04 \mu_{\text{B}}$. As linhas tracejadas entre os sítios Co1 e Co2 representam a contribuição negativa da densidade de spin, principalmente dos orbitais $4s$ e $4p$ do átomo central e dos átomos de cobre na interface.

Na Fig. 5.7 observa-se que os sítios Co1 e Co2 têm uma menor anisotropia da densidade de spin em comparação ao sítio Co1 da Fig. 5.6; os átomos de cobre na interface (não visualizados na figura) são spin-polarizados paralelamente aos orbitais $3d$ do Co, com MML de $0.03 \mu_{\text{B}}$. Na Fig. 5.8 observa-se que a densidade de spin no sítio Co2 tem uma anisotropia da densidade de spin ainda menor comparada com o sítio Co1 da Fig. 5.6. O Sítio Co3 também tem pequena anisotropia da densidade de spin (não visualizada na figura). Nesta figura também observa-se que os átomos nos sítios Cu^{I} e Cu^{NNI} têm polarização de spin paralelas aos orbitais $3d$ do Co com MML de 0.07 e $0.05 \mu_{\text{B}}$, respectivamente. Finalmente, na Fig. 5.9 observa-se que os sítios Co1 e Co2 têm pequenas anisotropias da densidade de spin. O mesmo observa-se para o sítio Co3 (este sítio não é visualizado na figura). Para o sítio da interface (Co4) observa-se uma maior anisotropia na densidade de spin; os átomos Cu^{I} têm ainda uma maior polarização de spin, paralela aos orbitais $3d$ do Co, com um MML de $0.08 \mu_{\text{B}}$. No entanto, este incremento nos momentos locais dos sítios

atômicos Cu^I e Cu^{NNI} para os grãos maiores de Co ($\text{Co}_{43}\text{Cu}_{36}$ e $\text{Co}_{55}\text{Cu}_{24}$) pode ser devido em parte a efeitos espúrios provenientes de truncamento de ligações, já que para esses sítios os átomos de Cu na interface estão na superfície dos aglomerados. Estas figuras serão muito úteis para interpretar os resultados do cálculo da contribuição dipolar ao campo hiperfino na seção 5.3.4.

5.3.4 Contribuições ao campo hiperfino magnético

Na Fig. 5.10 se mostram os resultados do cálculo da contribuição de contato total ao campo hiperfino magnético (CHM) para os sítios do Co, em todos os aglomerados considerados. Na aproximação não relativística, somente os elétrons s contribuem para o CHM de contato nos sítios nucleares. Da figura observa-se um comportamento oscilatório da magnitude do CHM de contato para os grãos de Co, mas com uma tendência a decrescer na direção da interface. A exceção é o aglomerado com 55 átomos de Co, na qual a magnitude do CHM de contato decresce continuamente do centro aos sítios da interface. O CHM de contato encontrado para o Co fcc puro foi de -23.1 T. O valor experimental do CHM para o Co fcc puro é de -21.5 T [67], o qual tem magnitude ligeiramente menor que nosso resultado, mas suficientemente próximo para dar confiança nos valores calculados para os grãos de Co. Nas Figs. 5.11 e 5.12 se mostram as contribuições dos orbitais do caroço e valência ao CHM de contato, respectivamente. A contribuição dos orbitais do caroço é devida à polarização dos orbitais $1s - 3s$ pelo momento $3d$ e é sempre negativa. A principal contribuição ao CHM de contato provém dos orbitais do caroço, e ambas as contribuições dos orbitais do caroço e valência mostram um comportamento oscilatório. Aqui o aglomerado $\text{Co}_{55}\text{Cu}_{24}$ também é a exceção, a contribuição dos orbitais de valência ao CHM de contato cresce continuamente desde valores negativos a positivos. É interessante observar que das Figs. 5.2 e 5.11 se pode inferir uma proporcionalidade entre as contribuições dos orbitais do caroço ao CHM de contato σ e MML. A constante de proporcionalidade derivada do ajuste linear na Fig. 5.13 é -9.3 T/ μ_B , a qual é muito similar a valores reportados previamente para átomos de Co [57], [68], [69] e Fe [68].

Como mencionado anteriormente, o MML tem tendência a aumentar nos sítios perto da interface; no entanto, a magnitude da contribuição de contato total ao CHM tem uma tendência oposta. Isto é devido ao seguinte: inferiu-se que a contribuição negativa dos orbitais do caroço ao CHM é proporcional ao MML, por conseguinte esta contribuição tem valores negativos maiores nos sítios perto da interface dos grãos de Co. Por outro lado,

como foi visto na Fig. 5.12, as contribuições dos orbitais de valência ao CHM têm valores negativos grandes nos sítios de Co internos à interface, e valores positivos ou negativos de menor magnitude nos sítios perto da interface; por conseguinte, ao somar essas duas contribuições obtém-se magnitudes maiores para o CHM total de contato nos sítios de Co mais internos. Para a impureza, o valor da contribuição de valência é grande e positiva (4.1 T); isto diminui o CHM de contato total a -10.9 T. Das Figs. 5.11 e 5.12 também observa-se que os valores das contribuições dos orbitais do caroço e valência ao CHM no sítio central (Co0) dos aglomerados $\text{Co}_{55}\text{Cu}_{24}$ e Co_{79} são similares. Na Ref. [57] os autores igualmente reportam um decréscimo contínuo da magnitude do CHM do sítio central à interface em grãos de até 135 átomos de Co em matriz de cobre.

Da Tabela 5.2 e Fig. 5.12, podemos inferir uma correspondência entre o sinal dos momentos $4s$ e $4p$ e as contribuições dos orbitais de valência ao CHM de contato. Observa-se na Tabela 5.2 que no sítio Co0 para os aglomerados $\text{Co}_N\text{Cu}_{79-N}$ ($N = 13, 19, 43, 55$) e Co_{79} os valores dos momentos $4s$ são relativamente grandes e negativos; por conseguinte, isto dá por resultado valores negativos grandes da contribuição dos orbitais de valência ao CHM, como se mostra na Fig. 5.12. O momento $4s$ da impureza é positivo e isto origina um valor positivo grande da contribuição de valência ao CHM. Indo na direção dos sítios da interface, os momentos $4s$ tendem a alinhar-se aos momentos $3d$, e isto dá por resultado valores pequenos negativos ou positivos da contribuição dos orbitais de valência ao CHM. Por exemplo, nos sítios da interface para os aglomerados $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{66}$ e $\text{Co}_{55}\text{Cu}_{24}$ (Co1 e Co4 respectivamente), vemos grandes valores positivos para os momentos $4s$ (e pequenos valores negativos para os momentos $4p$) e isto dá por resultado valores positivos da contribuição dos orbitais de valência ao CHM de 1.4 e 1.6 T respectivamente.

Medidas de NMR para liga granular do sistema Co-Cu preparada pela técnica de “melt-spinning” [49] mostra espectros com uma distribuição de valores do CHM com dois picos principais. O pico mais alto tem uma magnitude média do CHM de 21.4 T, muito perto do Co fcc puro (21.6 T); o segundo pico é uma distribuição de CHM que varia de 14.9 a 20 T. O primeiro pico foi atribuído aos átomos de Co mais internos. O segundo pico é atribuído à liga $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$ com $x = 0.3 - 0.7$ formada perto e na interface dos grãos. Outro trabalho, Ref. [50], reporta medidas de NMR de grãos de Co na matriz de Cu, também preparados pela técnica de “melt-spinning”. Os autores encontraram linhas de frequências correspondentes a CHM de menor magnitude em comparação ao cobalto fcc puro. Cada pico estreito foi atribuído à substituição de átomos vizinhos de Co mais próximos por átomos de Cu, produzindo decréscimos discretos na magnitude do CHM, com uma razão de

aproximadamente -1.8 T/átomo por cada substituição do vizinho mais próximo. Apesar de que nossos aglomerados são pequenos em comparação com os obtidos em experimentos, os resultados que obtivemos concordam em geral com a tendência encontrada em medidas de NMR, em que os átomos de Co com um número grande de átomos de Cu como vizinhos mais próximos (tal como nos sítios atômicos na interface dos grãos) têm CHM de menor magnitude.

Além da contribuição de contato ao CHM considerado em todos os sítios, também levamos em conta a contribuição dipolar. Este termo dá uma estimativa da anisotropia da densidade de spin ao redor do átomo no qual está sendo calculado. Para o cálculo desta contribuição, consideramos os seguintes sítios: sítio Co1 no $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{66}$, sítios Co1 e Co2 no $\text{Co}_{19}\text{Cu}_{60}$, sítios Co2 e Co3 no $\text{Co}_{43}\text{Cu}_{36}$, e sítios Co2, Co3 e Co4 no $\text{Co}_{55}\text{Cu}_{24}$. Esses sítios foram considerados porque têm um entorno com quatro ou mais átomos de Cu e por conseguinte espera-se uma anisotropia da densidade de spin não desprezível, como foi explicado na seção 5.2. Os resultados são mostrados na Tabela 5.4. Os valores de B^D têm magnitudes muito menores que o CHM de contato, mas significativas. As componentes da contribuição dipolar são dadas nos sistemas de eixos principais. A orientação dos eixos principais é diferente para átomos da mesma camada, mas as componentes da contribuição dipolar ao CHM são as mesmas, já que os átomos são equivalentes por simetria. Por exemplo, analisemos o sítio Co1 do aglomerado $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{66}$ com a ajuda da Fig. 5.6 e da Tabela 5.4. Calculamos a contribuição dipolar no átomo, indicada pelas componentes B_1^D e B_2^D na figura. Da Tabela 5.4 observa-se que a componente com a maior magnitude é $B_2^D = -4.2$ T, isto é, a anisotropia da densidade de spin é maior nessa direção (como é visualizado na Fig. 5.6) e por conseguinte a magnitude do CHM aumenta nesta direção, pela soma do termo de contato com o termo dipolar. Na Fig. 5.14 se mostra o mapa de contornos da densidade de spin do aglomerado $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{66}$ num plano perpendicular ao da Fig. 5.6 que contem a componente B_2^D . O plano da Fig. 5.14 contem também a componente B_3^D com um valor de $+3.2$ T, além da componente B_2^D . Observa-se que a anisotropia da densidade de spin na direção de B_2^D é maior que na direção de B_3^D ; isto é consistente com os resultados tabulados na Tabela 5.4. Pequenas magnitudes da contribuição dipolar se obtiveram para os aglomerados $\text{Co}_{43}\text{Cu}_{36}$ nos sítios Co2 e Co3 com magnitudes de 0.5 e 0.3 T para as componentes principais, respectivamente. As magnitudes consideráveis das componentes de B^D nos sítios Co4 de $\text{Co}_{55}\text{Cu}_{24}$ provavelmente se devem, em parte, a efeitos espúrios de superfície do “cluster”.

Tabela 5.4. Componentes no sistema de eixos principais da contribuição dipolar ao CHM (em T)

aglomerado	sítio	B_1^D	B_2^D	B_3^D
Co ₁₃ Cu ₆₆	Co1	+1.0	-4.2	+3.2
Co ₁₉ Cu ₆₀	Co1	-1.4	+0.9	+0.5
	Co2	+2.3	-1.2	-1.1
Co ₄₃ Cu ₃₆	Co2	-0.5	+0.3	+0.2
	Co3	-0.3	0.0	+0.3
Co ₅₅ Cu ₂₄	Co2	-1.4	+0.8	+0.6
	Co3	-0.8	-0.9	+1.7
	Co4	-1.2	+3.6	-2.4

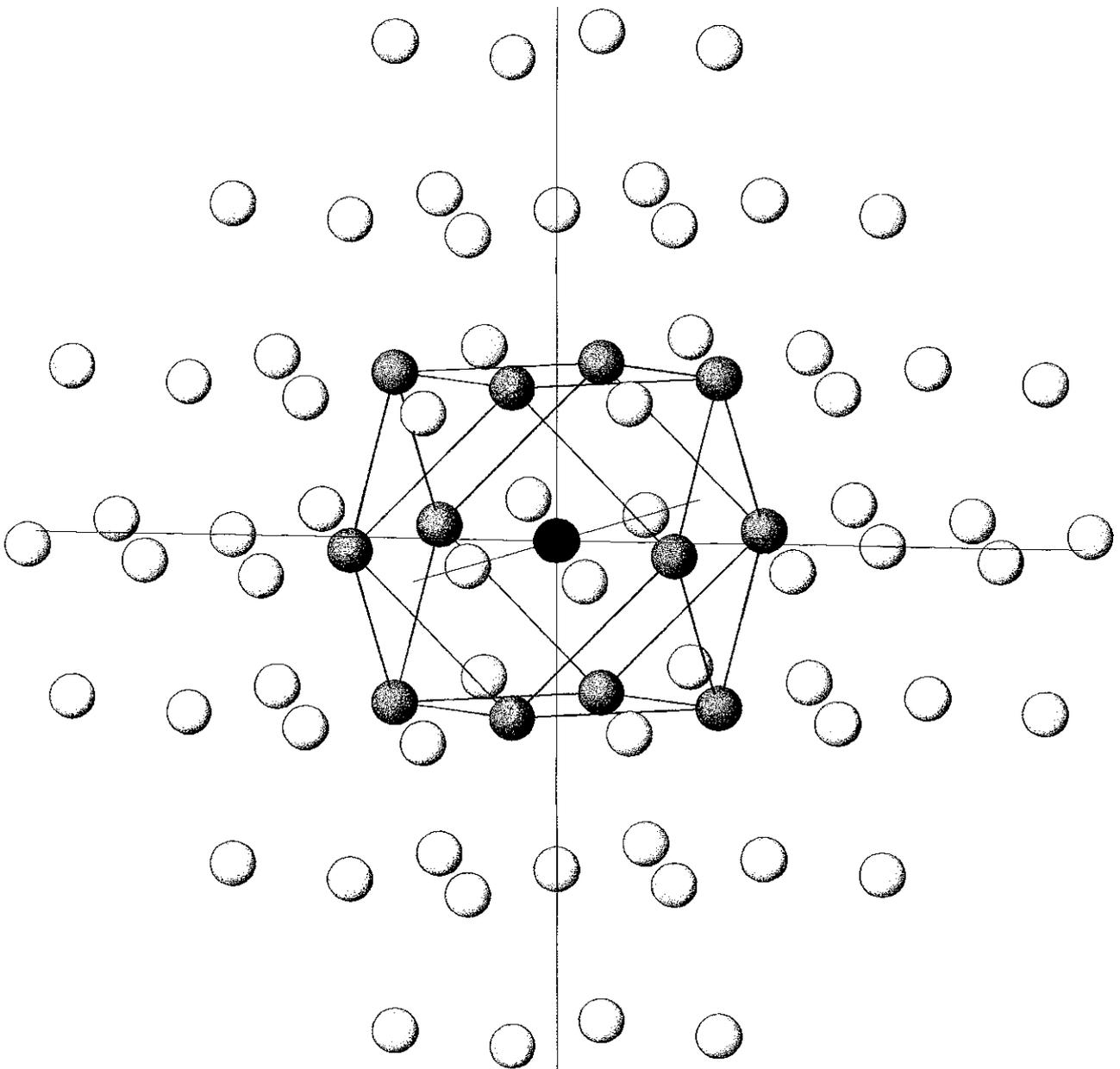


Fig. 5.1 Representação do aglomerado $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{66}$. Esferas cinzas são os átomos de Co na interface e a esfera negra é o átomo mais interno de Co.

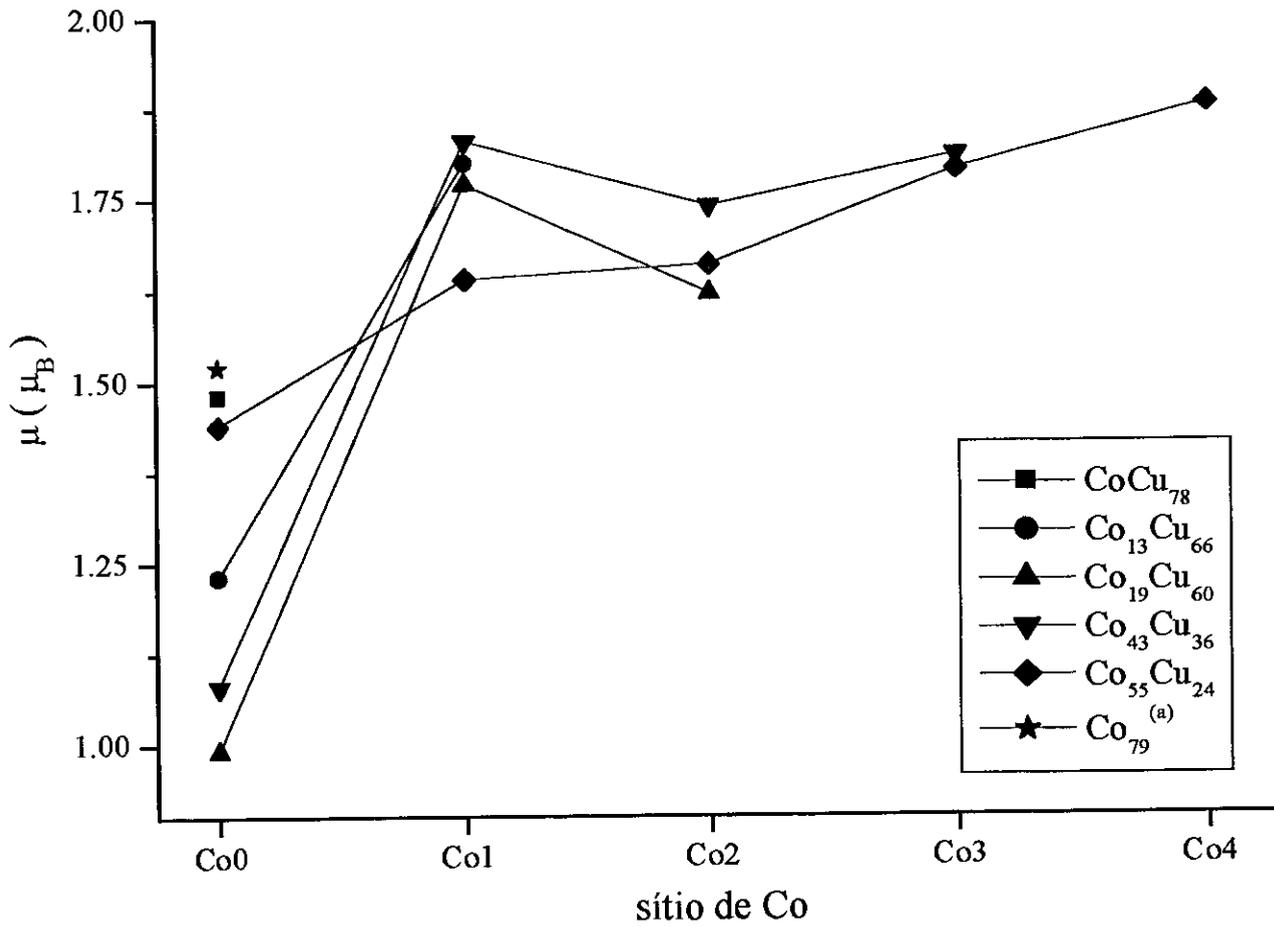


Fig. 5.2 Momento magnético local para todos os sítios de Co para os aglomerados $\text{Co}_N\text{Cu}_{79-N}$ ($N = 1, 13, 19, 43$ e 55) e para Co_{79} .

a) Para o parâmetro de rede do Co fcc

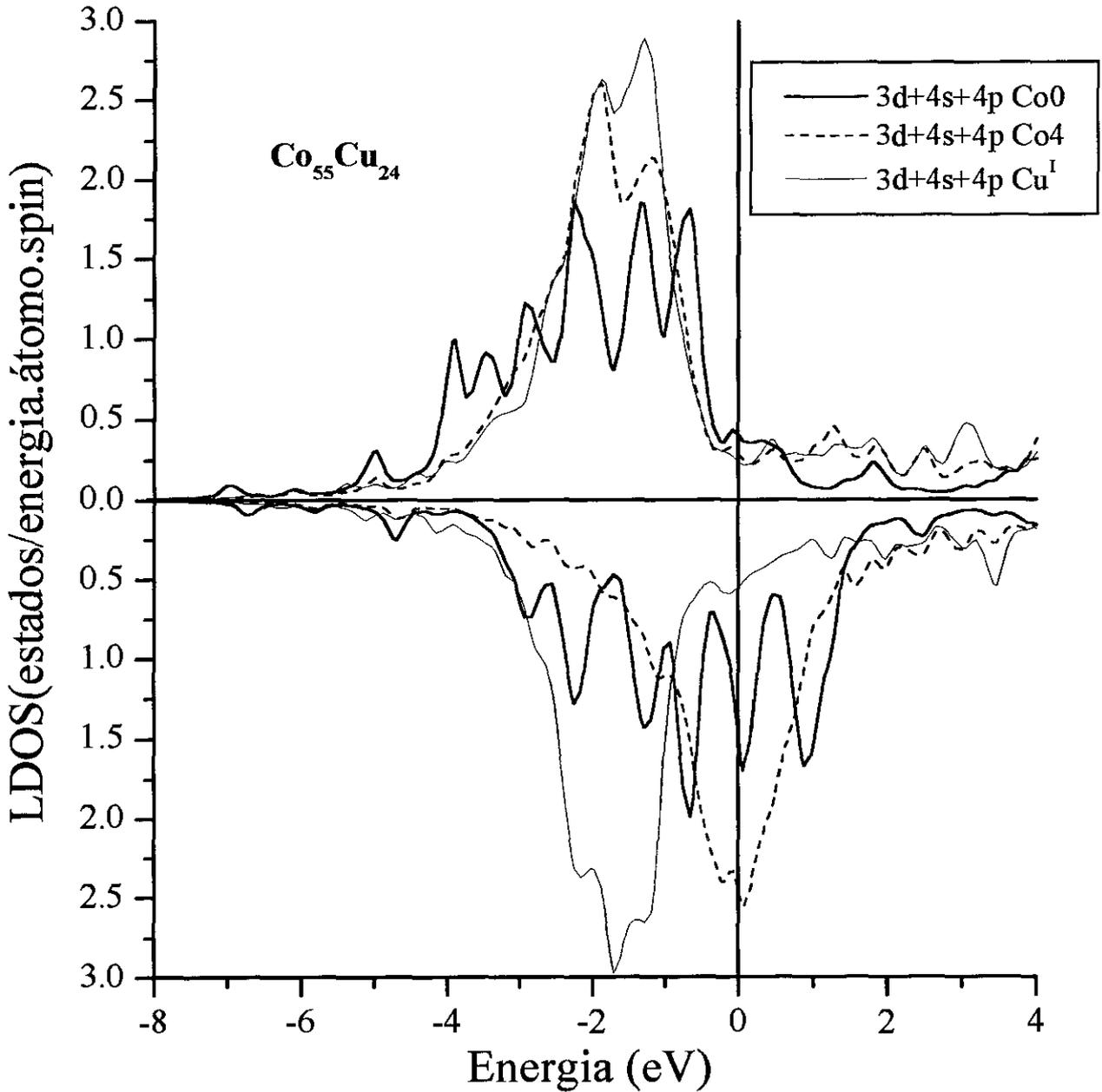


Fig. 5.3 Densidades de estados locais (LDOS) para o aglomerado $\text{Co}_{55}\text{Cu}_{24}$ no sítio central (Co0) e interface (Co4) no grão de Co, e no sítio atômico de cobre na interface (Cu^{I}). A parte superior da figura representa estados de spin positivo, a parte inferior representa spin negativo.

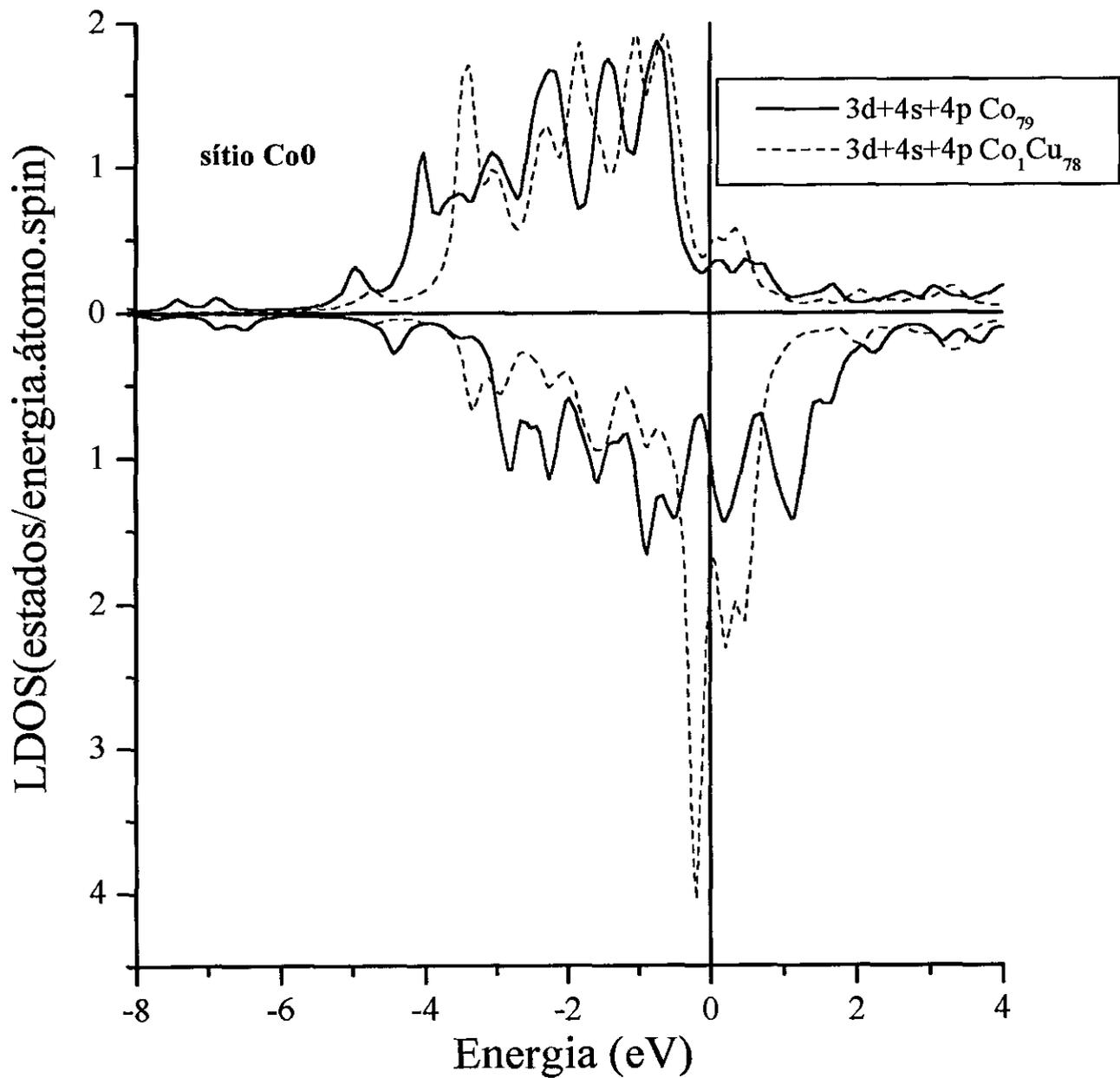


Fig. 5.4 LDOS no sítio central (Co0) para os aglomerados Co₇₉ (representando o Co fcc puro) e Co₁Cu₇₈.

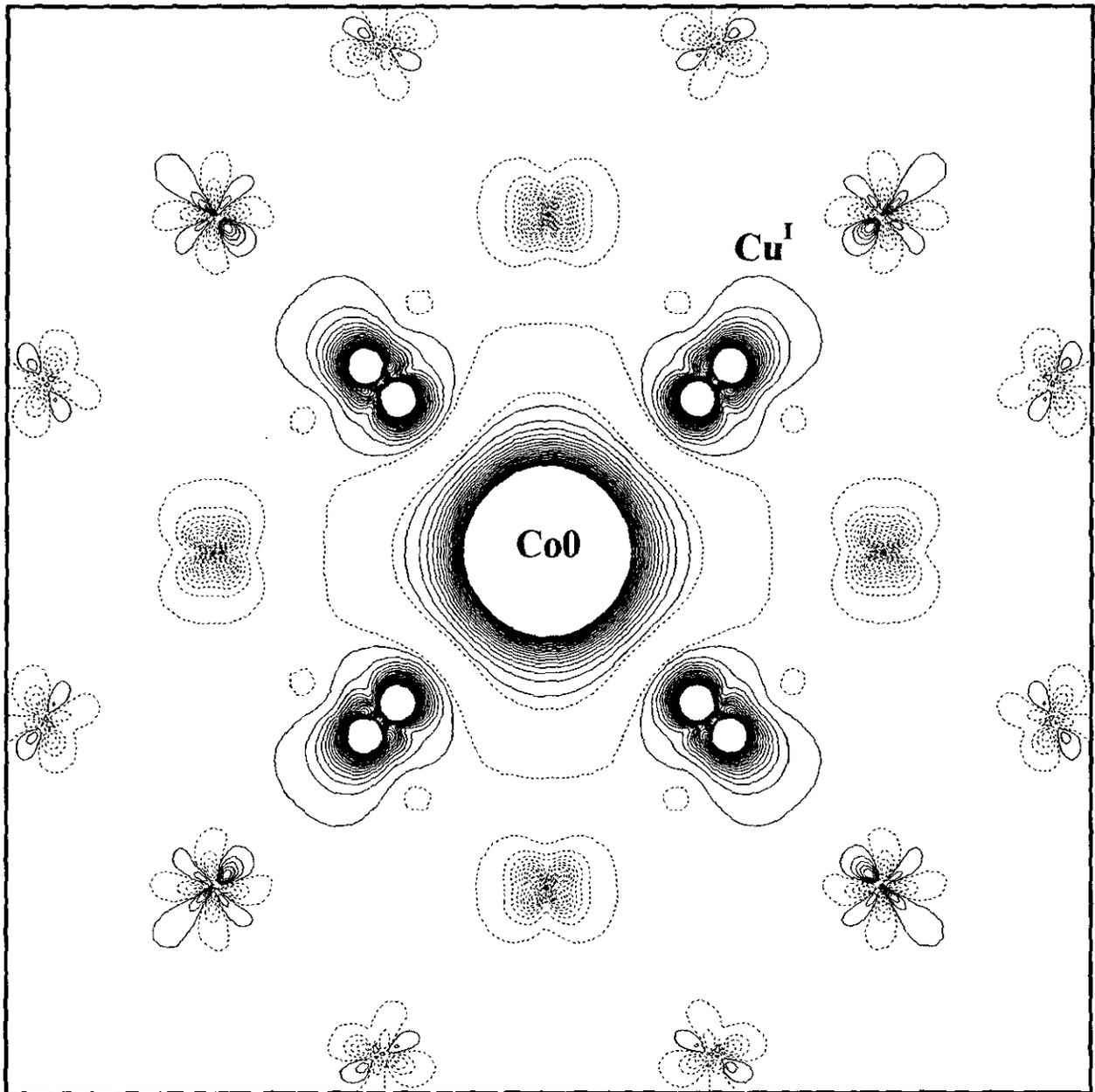


Fig. 5.5 Mapa de contorno da densidade de spin do aglomerado $\text{Co}_1\text{Cu}_{78}$ num plano contendo o átomo central e quatro de seus vizinhos mais próximos. Os átomos de Cu mais próximos à impureza são chamados Cu^I . Os contornos variam de -0.01 a -0.0001 e/a_0^3 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} \text{ e/a}_0^3$, e de 0.0001 a 0.01 e/a_0^3 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} \text{ e/a}_0^3$. As linhas cheias são valores positivos.

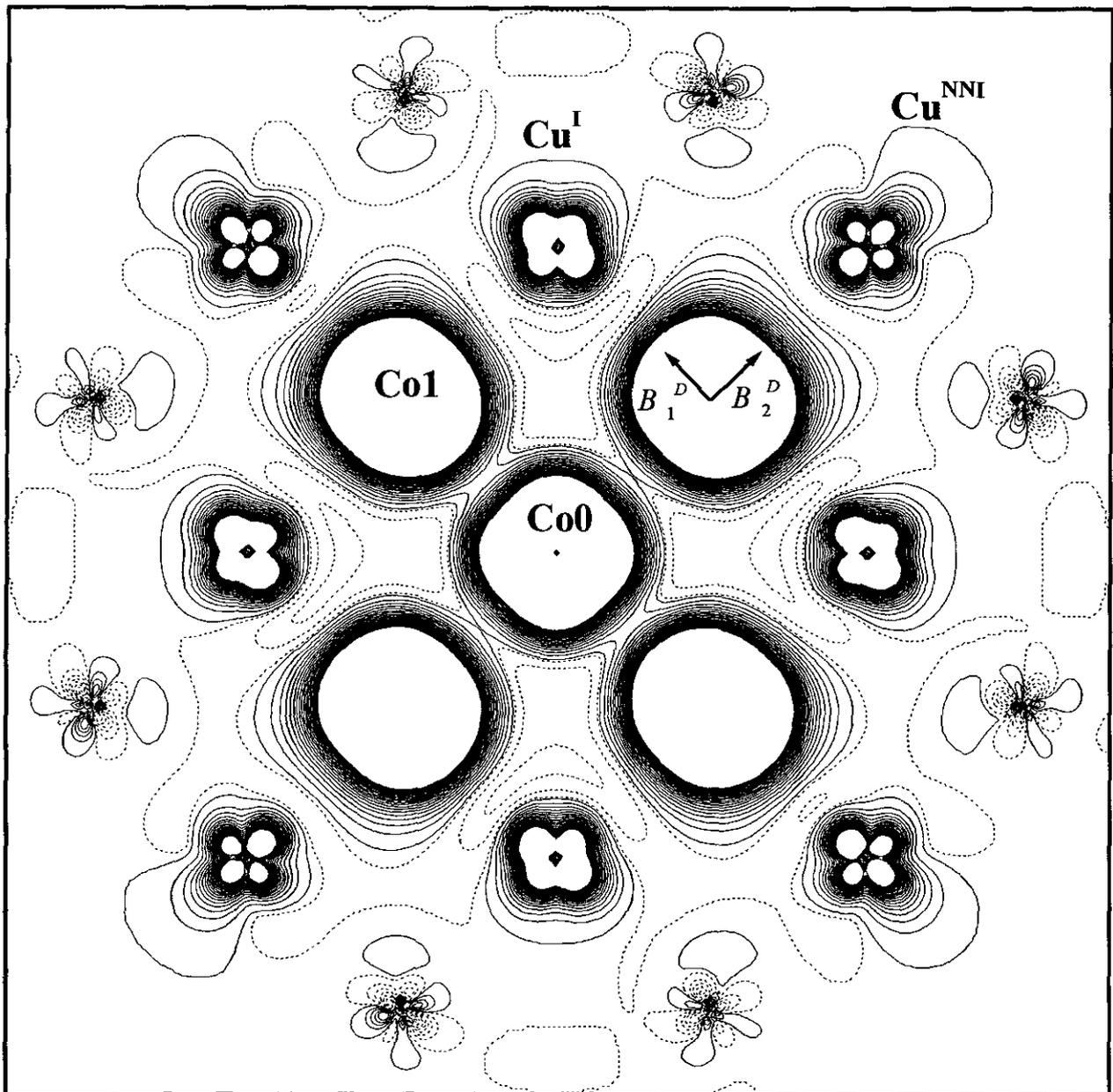


Fig. 5.6 Mapa de contorno da densidade de spin do aglomerado $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{66}$ num plano contendo o átomo central e quatro de seus vizinhos mais próximos. Num dos átomos de Co do sítio $\text{Co}1$, as direções das componentes B_1^D e B_2^D da contribuição dipolar estão indicados por setas. Os átomos de Cu na interface e os mais próximos à interface são chamados Cu^I e Cu^{NNI} , respectivamente. As especificações dos contornos são as mesmas que na Fig. 5.5.

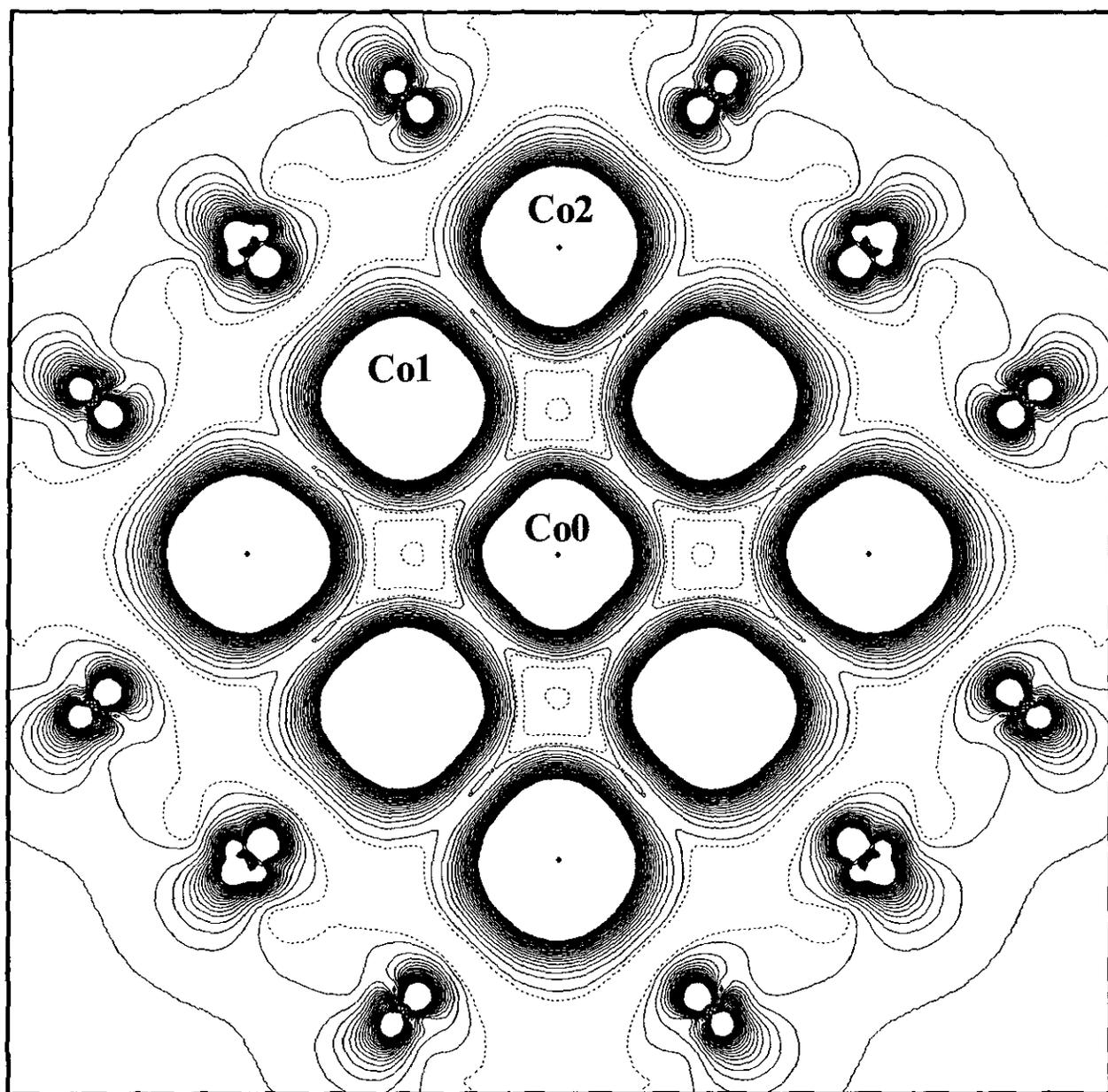


Fig. 5.7 Mapa de contorno da densidade de spin do aglomerado $\text{Co}_{19}\text{Cu}_{60}$ num plano contendo o átomo central e quatro de seus vizinhos mais próximos. As especificações dos contornos são as mesmas que na Fig. 5.5.

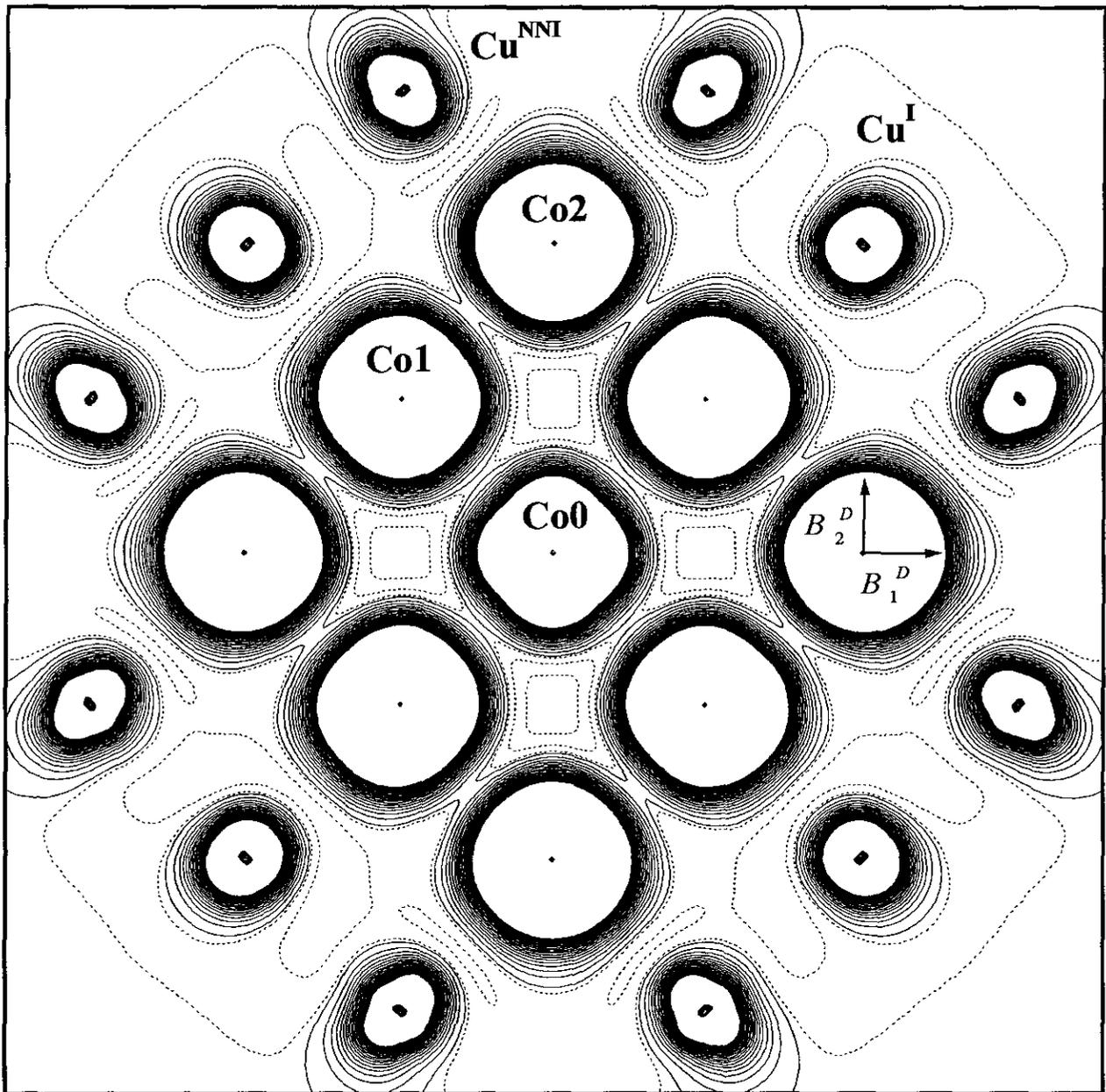


Fig. 5.8 Mapa de contorno da densidade de spin do aglomerado $\text{Co}_{43}\text{Cu}_{36}$ num plano contendo o átomo central e quatro de seus vizinhos mais próximos. O sítio Co3 não está contido neste plano. Num dos átomos de Co do sítio Co2, as direções das componentes B_1^D e B_2^D da contribuição dipolar estão indicados por setas. Os átomos de Cu na interface e os mais próximos à interface são chamados Cu^I e Cu^{NNI} , respectivamente. As especificações dos contornos são as mesmas que na Fig. 5.5.

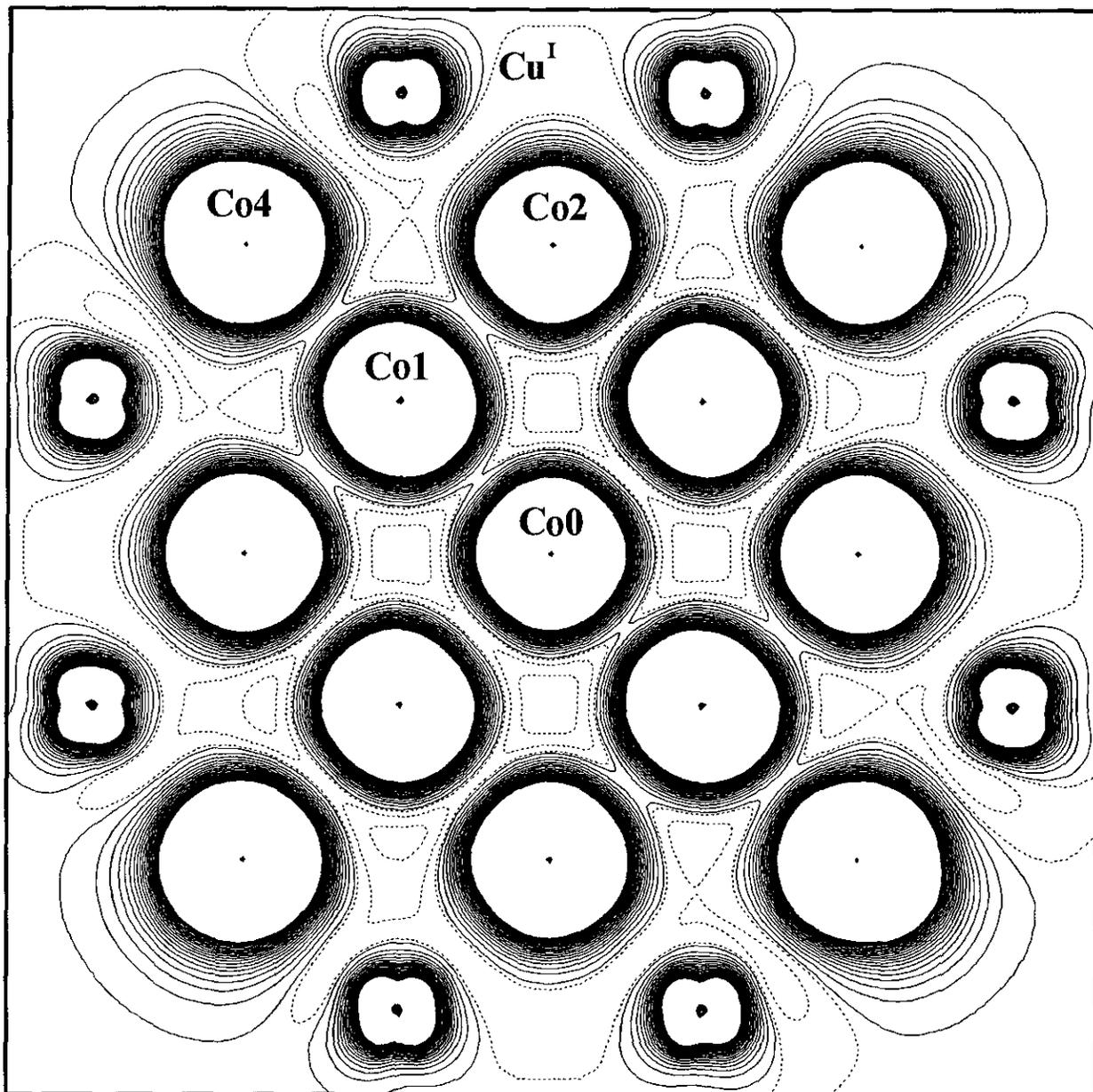


Fig. 5.9 Mapa de contorno da densidade de spin do aglomerado $\text{Co}_{55}\text{Cu}_{24}$ num plano contendo o átomo central e quatro de seus vizinhos mais próximos. O sítio Co3 não está contido neste plano. Os átomos de Cu na interface são chamados Cu^{I} . As especificações dos contornos são as mesmas que na Fig. 5.5.

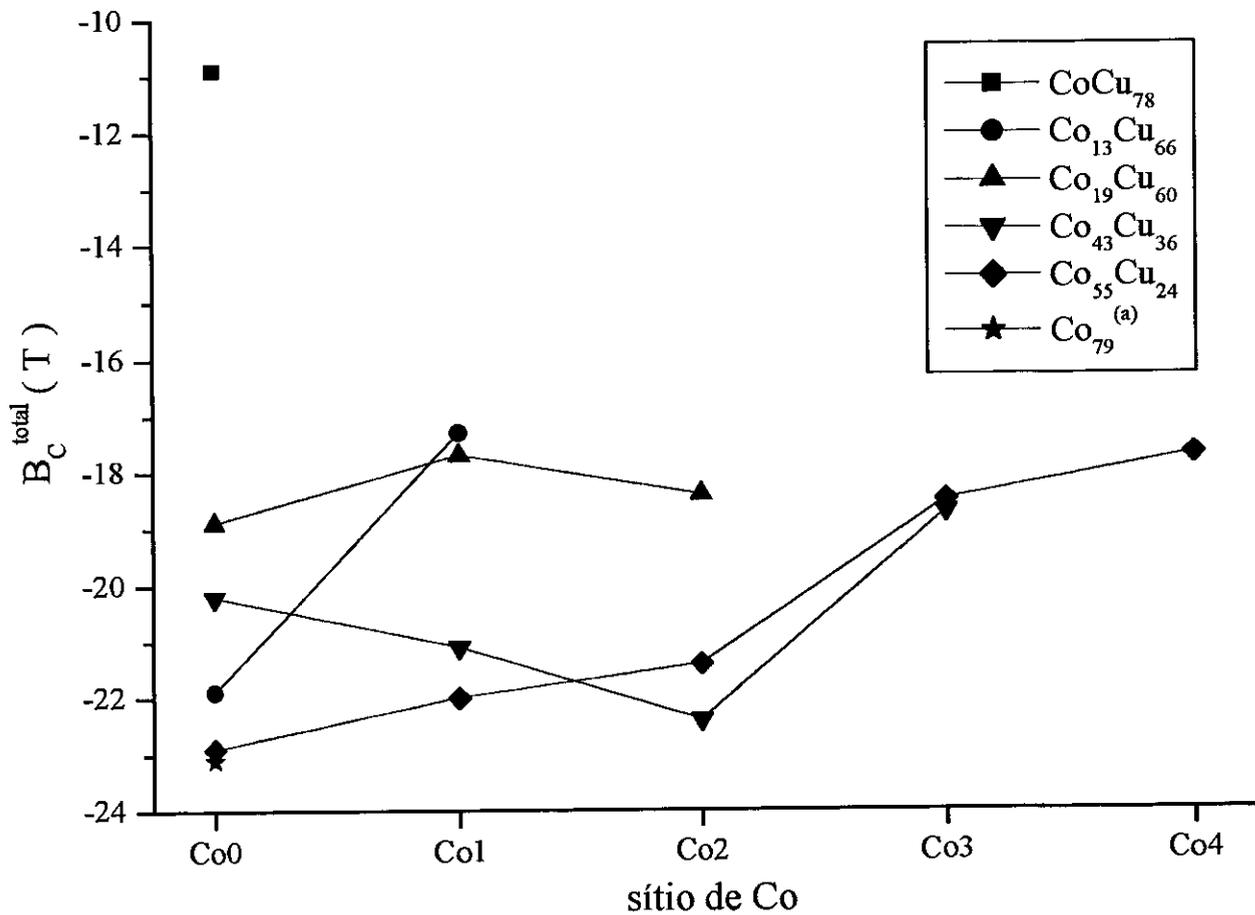


Fig. 5.10 Campo hiperfino magnético de contato total para todos os sítios de Co para os aglomerados $\text{Co}_N\text{Cu}_{79-N}$ ($N = 1, 13, 19, 43$ e 55) e Co_{79} .

^{a)} Para o parâmetro de rede do Co fcc

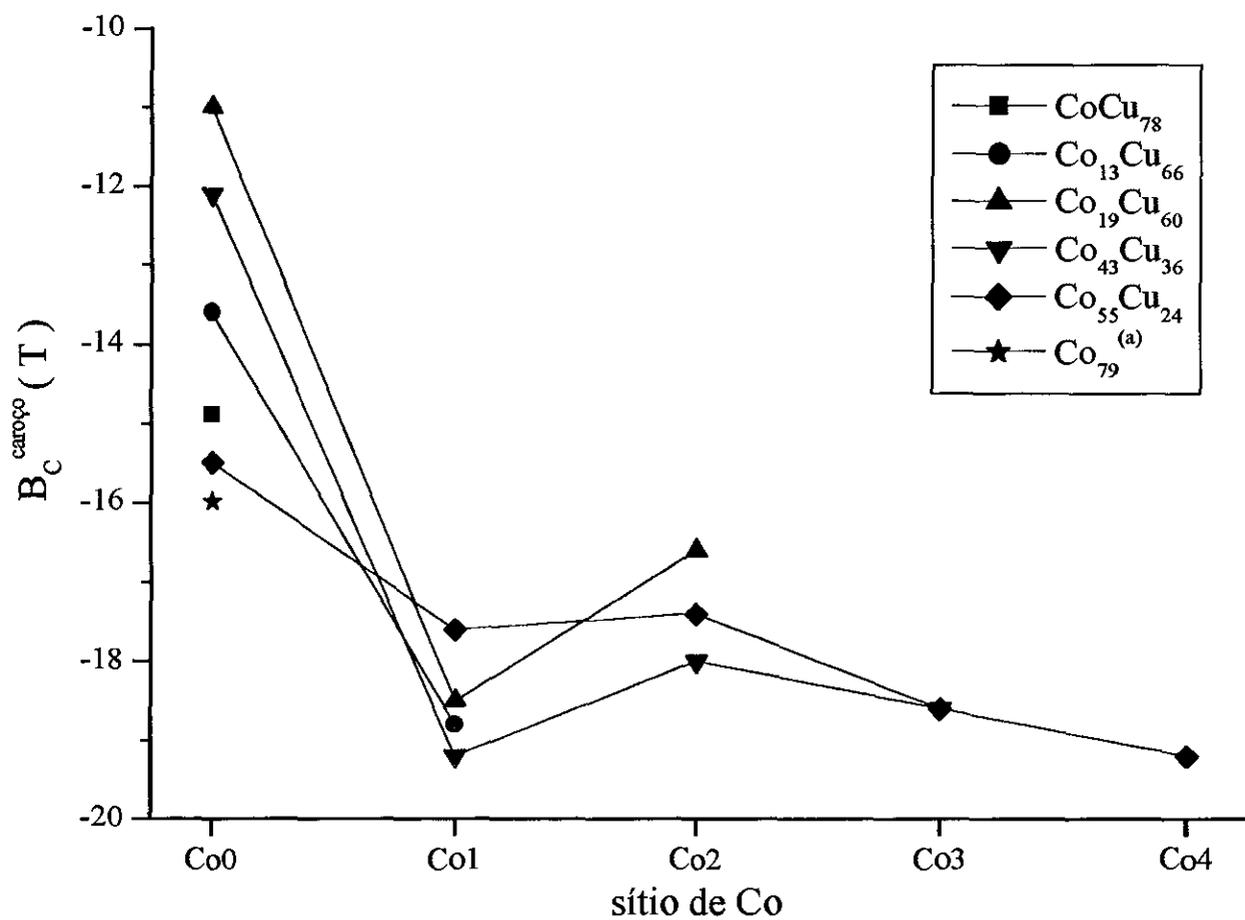


Fig. 5.11 Contribuição dos orbitais do caroço ao CHM de contato para todos os sítios de Co para os aglomerados $\text{Co}_N\text{Cu}_{79-N}$ ($N = 1, 13, 19, 43$ e 55) e Co_{79} .

^{a)}Para o parâmetro de rede do Co fcc

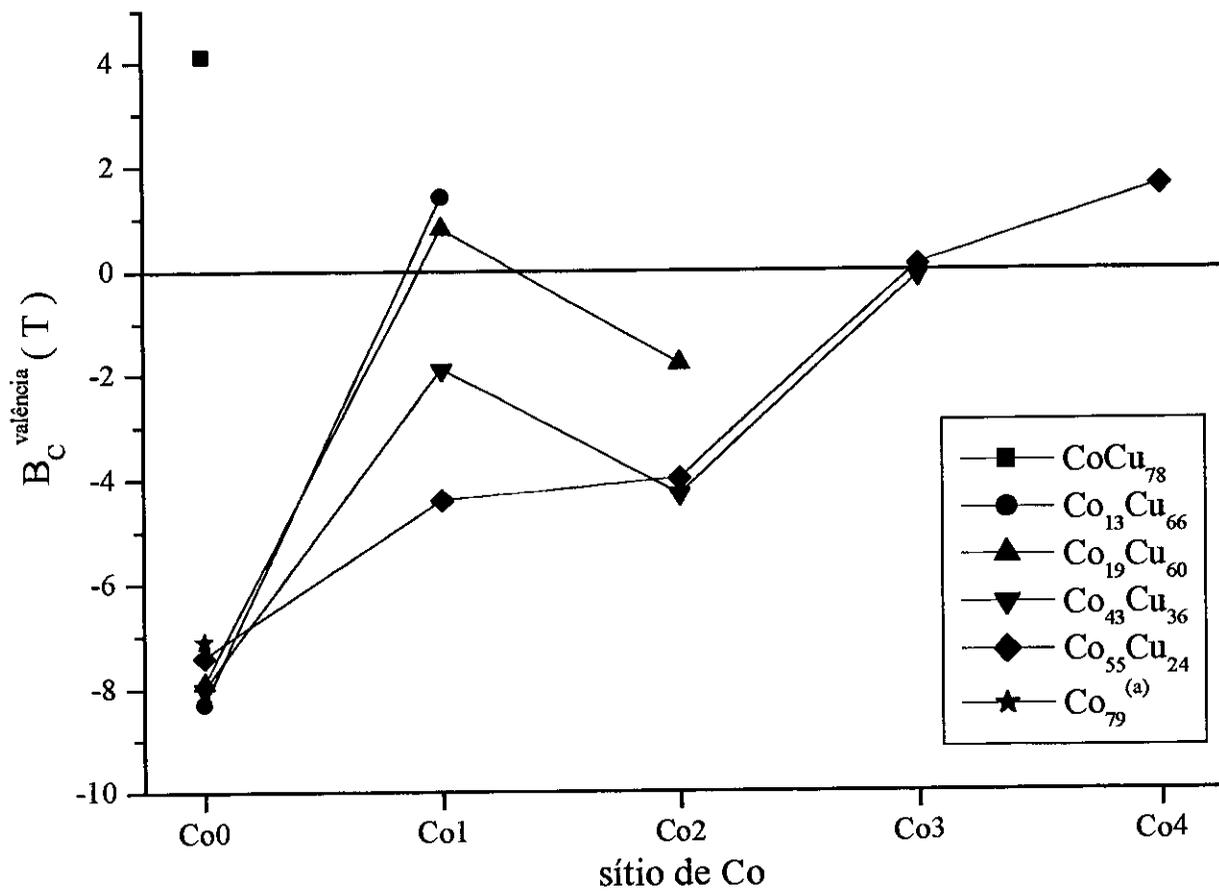


Fig. 5.12 Contribuição dos orbitais de valência ao CHM de contato para todos os sítios de Co para os aglomerados $\text{Co}_N\text{Cu}_{79-N}$ ($N = 1, 13, 19, 43$ e 55) e Co_{79} .

^{a)}Para o parâmetro de rede do Co fcc

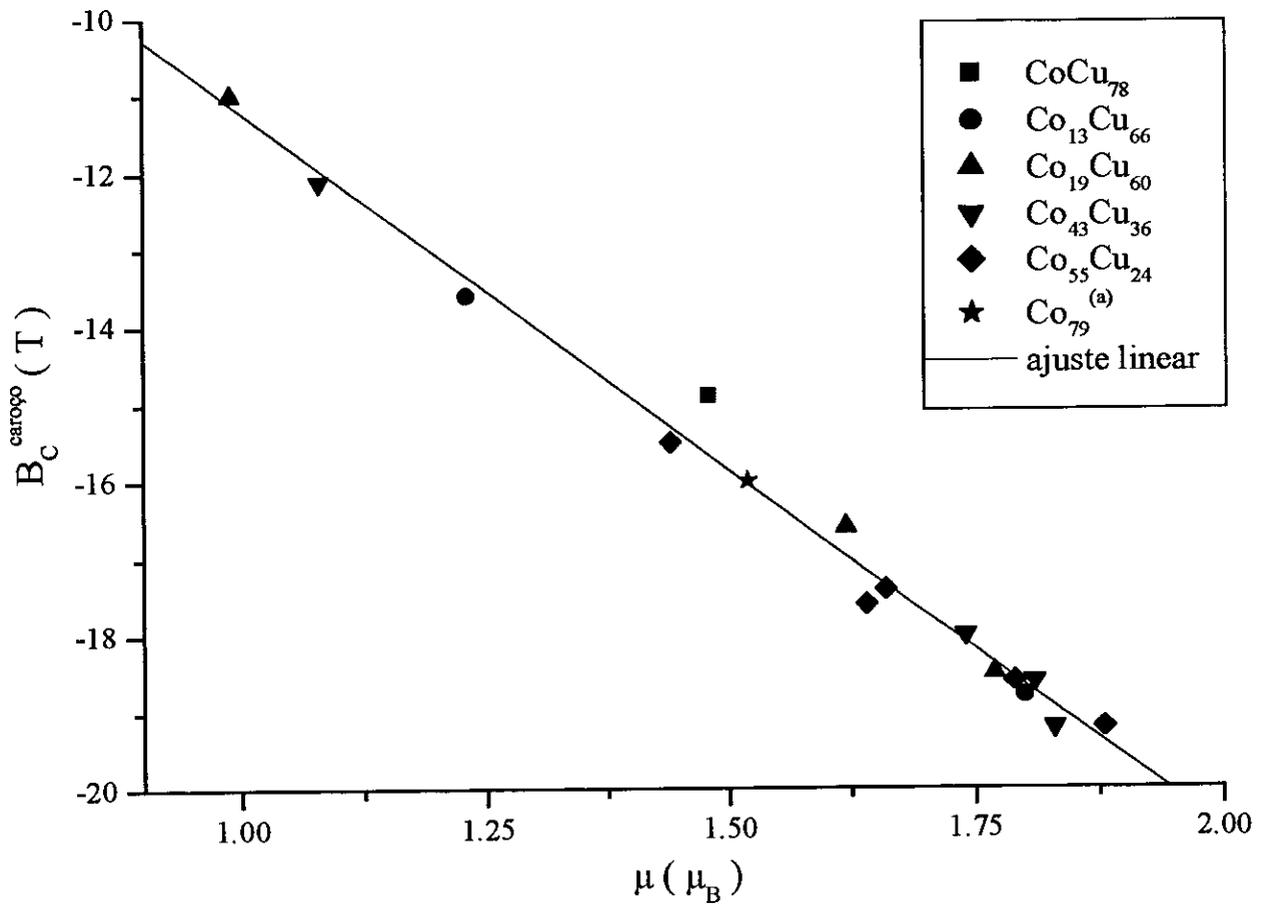


Fig. 5.13 Contribuição dos orbitais do caroço ao CHM de contato em função do MML para os aglomerados $\text{Co}_N\text{Cu}_{79-N}$ ($N = 1, 13, 19, 43$ e 55) e Co_{79} .

^{a)}Para o parâmetro de rede do Co fcc

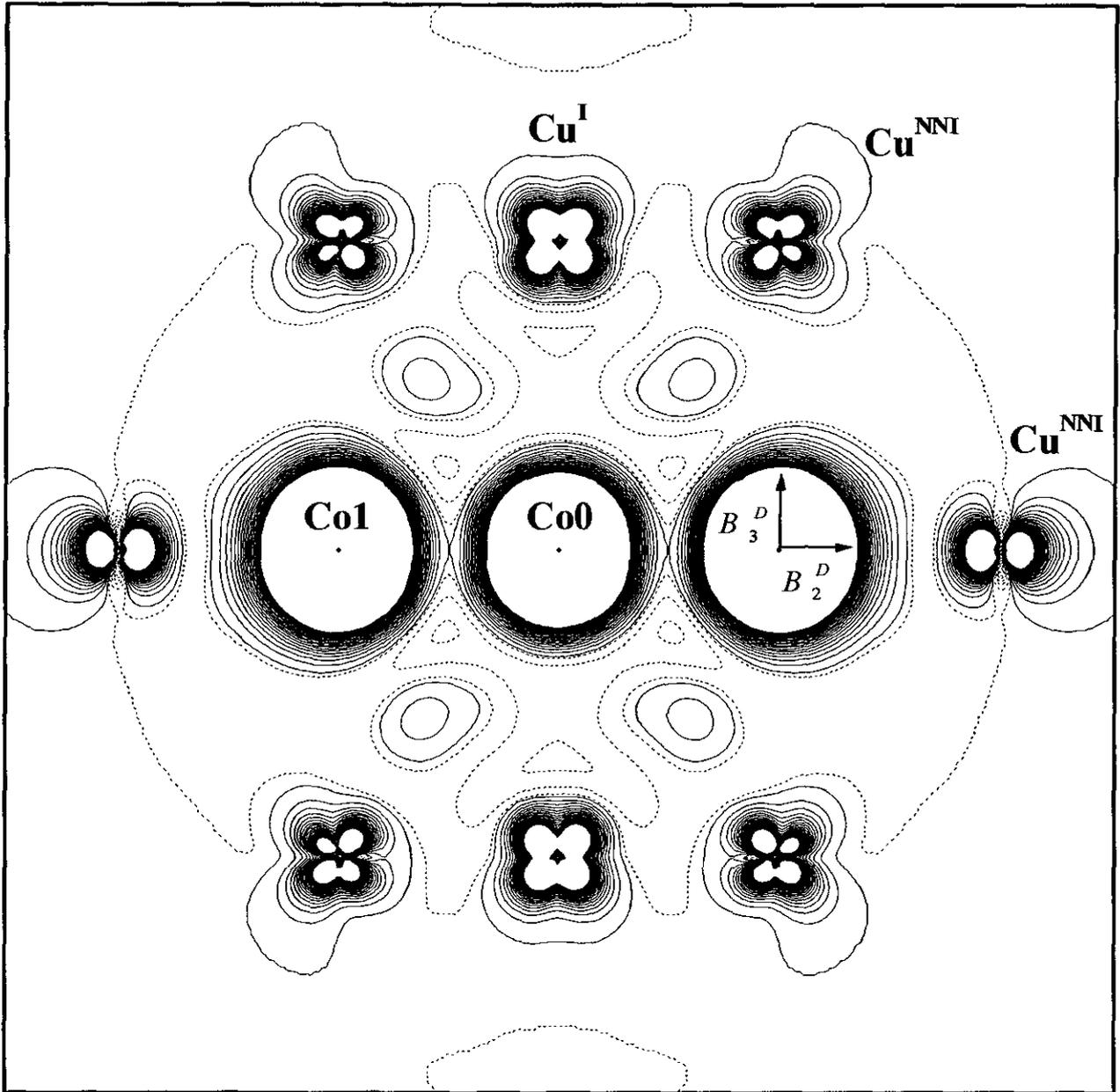


Fig. 5.14 Mapa de contorno da densidade de spin do aglomerado $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{66}$ num plano perpendicular ao da Fig. 5.6, contendo a componente dipolar B_2^D . A seta com a notação B_3^D indica a terceira componente da contribuição dipolar num dos átomos de Co no sítio Co1. Os átomos de Cu na interface e os mais próximos à interface são chamados Cu^I e Cu^{NNI} , respectivamente. As especificações dos contornos são as mesmas que na Fig. 5.5.

CAPÍTULO 6

Filmes de Fe fcc sobre Cu(001)

6.1 Introdução

As novas propriedades físicas de materiais com estrutura artificial têm motivado grande interesse na sua fabricação, devido a possíveis aplicações tecnológicas. Fe com estrutura fcc (ou Fe- γ) é estável a altas temperaturas (~ 1200 K), mas pode adquirir esta estrutura artificialmente a baixas temperaturas (\leq temperatura ambiente (TA)) quando é precipitado ou crescido de forma epitaxial sobre metais de transição com estrutura fcc. Isso nos dá a possibilidade de estudar teoricamente e poder corroborar sua complexa relação entre propriedades estruturais e magnéticas. Cálculos de primeiros princípios revelam que estas dependem fortemente de seu volume atômico, podendo-se produzir fases ferromagnética (FM) [70],[71] de alto e baixo spin, antiferromagnética (AFM) [71] e estrutura magnética espiral [72],[73].

Particularmente, o sistema Fe/Cu(001) tem sido amplamente estudado experimental [74]-[89] e teoricamente [90]-[102] por mais de uma década. Entre os métodos experimentais utilizados estão: LEED (difração de elétrons de baixa energia) [82]-[86],[89], RHEED (difração de elétrons de alta energia por reflexão) [83],[84], emissão de fotoelétrons spin-polarizados [80], espectroscopia Mössbauer [74]-[79], EXAFS (estrutura fina de absorção de raios-X) [81], efeito Kerr [82], [84], [85], [88], [89], XMCD (Dicroísmo circular magnético de raios-X) [87]. Uma das aplicações tecnológicas deste tipo de sistema com estrutura fcc é produzir multicamadas ultrafinas com eixo de fácil magnetização perpendicular à superfície, para construção de dispositivos de gravação magneto-ótica [103]-[105]. A pequena diferença no parâmetro de rede entre a estrutura fcc do Fe e fcc do Cu, e do fato que ambos são mutuamente imiscíveis a TA, favorece a produção de crescimento epitaxial.

A estrutura cristalina e propriedades magnéticas dependem fortemente das condições [76],[79] em que é crescido o Fe sobre o Cu. Existem duas condições de preparação: a baixas temperaturas e a TA. Quando é preparado em condições de TA, existem três regimes dependendo do número de monocamadas (MC) de Fe. No regime I, de uma até 4 ou 5 MC de Fe, o acoplamento entre estas é ferromagnético [75],[76],[78]-[80],[84],[85]; a estrutura atômica é fct (tetragonal distorcida) com um aumento de volume por átomo de Fe

[75],[76],[78],[79],[81],[84]-[86] para 12.1 \AA^3 [85] e com uma modulação tridimensional da rede [85],[86]. No regime II, entre ~ 5 a ~ 11 MC de Fe, MC interiores à superfície tem uma estrutura fcc não distorcida (em média) com volume atômico igual ao Fe- γ (11.4 \AA^3), acoplamento AFM e momento magnético total baixo [74]-[76],[79],[84],[86]. Neste regime existe a evidencia de um acoplamento FM entre as monocamadas da superfície e subsuperfície [82],[88], acompanhado de uma expansão tetragonal entre estas camadas [85]. Em ambos os regimes I e II o eixo de fácil magnetização é perpendicular à superfície [79],[82]. No regime III, filmes maiores do que 11 MC de Fe com estrutura fcc são instáveis e se transformam na estrutura bcc com acoplamento FM entre as MC e com eixo de fácil magnetização paralelo às monocamadas [82],[86].

Do ponto de vista de cálculos de estrutura eletrônica, trabalhos recentes de cálculos de bandas na teoria do funcional da densidade (DFT), incluindo correções não locais de gradiente (GGA) ao potencial de troca e correlação local, procuram encontrar a configuração de spin do estado fundamental em função do número de MCs para os regimes I e II. Asada e colaboradores [96] utilizaram o método “Full Potential Linear APW” (FLAPW) com geometria de filme e com a aproximação GGA no cálculo da energia total para sistemas de 1 até 6 MC de Fe fcc sobre Cu(001) para todas as configurações de spin possíveis, para o parâmetro de rede do Cu. Os autores encontraram que “todos os estados possíveis de spin existem e são estáveis ou metaestáveis”. Os resultados obtidos são que, para 2 e 3 MC de Fe, o acoplamento FM é mais estável; para um número maior de MC ($n > 3$), se obteve que para um número par de camadas (ou seja, 4 e 6 MC) o acoplamento AFM de bicamadas é a configuração de estado fundamental. Para 5 MC de Fe, a configuração de spin do estado fundamental é ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow/\text{Cu}$), na qual existe um acoplamento FM entre as camadas da superfície e subsuperfície. Para 4 e 5 MC de Fe, a configuração de spin FM está entre as de mais baixa energia. Moroni e colaboradores [97,98] fizeram cálculos de energia total para filmes de 1 até 9 MC de Fe sobre Cu(001) utilizando o método “Vienna ab-initio simulation package” (VASP) com a aproximação GGA. Os autores predizem que para 3 MC de Fe, o acoplamento FM entre as MC é a configuração de estado fundamental e para um número maior de MC acoplamentos AFM entre as MC de Fe são as configurações de estado fundamental. Estes autores obtiveram que, para um número par de MC de Fe o acoplamento AFM de bicamadas é a configuração de estado fundamental, como na referencia [96]; para um número ímpar de MC de Fe, existe uma competição entre as diferentes configurações AFM, sendo que sempre deve existir acoplamento FM entre as MC da superfície e subsuperfície, como também na interface Fe/Cu. Para 5 MC de Fe, a

configuração de estado fundamental é ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$ /Cu), como na referencia [96]. Além disso, também consideraram relaxação para todas as distancias entre camadas de Fe (para as configurações de spin do estado fundamental) e obtiveram como resultado que as distancias entre MC acopladas FM são ligeiramente expandidas, no entanto que as das camadas acopladas AFM são contraídas, com respeito à estrutura epitaxial ideal, ou seja a distância interatômica do substrato de Cu.

Spisak et al. [99] consideraram, além de relaxação entre as MC de Fe, relaxação lateral de filmes finos de 1, 2, 4 e 6 MC de Fe- γ crescidos sobre Cu(001). Seus resultados predizem reconstrução complexa dependente do numero de MC e configuração de spin, tendo concordância parcial com medidas reportadas por LEED [86], com as quais discorda com relação às distancias entre as camadas de Fe. Popescu et al. [101], comparando cálculos teóricos com medidas de “Spin-resolved appearance potential spectroscopy”, obtiveram evidencias de que o acoplamento AFM entre MC de Fe nestes sistemas começa já a partir de 3 MC, o que contradiz os resultados de Asada e colaboradores [96] e de Moroni e colaboradores [97,98].

Aqui observamos que existe uma discrepância entre resultados de teoria e experimentos no seguinte ponto: a teoria prevê um acoplamento AFM para 4 MC de Fe (acoplamento AFM de bicamadas), mas experimentos reportam acoplamento FM.

Dentro das técnicas experimentais para estudar o magnetismo destes sistemas, a espectroscopia Mössbauer é de grande utilidade [74]-[79]. Da medida do CHM pode-se confirmar a existência do tipo de fase magnética e estimar a direção da magnetização. A temperatura de transição magnética é determinada a partir de medidas de espectroscopia Mössbauer em função da temperatura. Além disto, como o efeito Mössbauer é de natureza local, os isótopos Mössbauer de prova (no caso, ^{57}Fe) podem ser colocados num sítio desejado. Como exemplo desta última utilidade da espectroscopia Mössbauer, Keune e colaboradores [76] mediante medidas de CEMS (“conversion electron Mössbauer spectroscopy”) a 300 K providenciaram a primeira observação direta de que a fase FM estava restrita à superfície e que existia uma fase paramagnética nas camadas internas, para um sistema de 7 MC de Fe crescidas sobre Cu(001) com temperatura do substrato de 300 K. Estas camadas internas apresentam comportamento AFM [79] em medidas de CEMS a baixa temperatura (45 K).

Muito poucos trabalhos teóricos [90],[91],[100] foram dedicados ao estudo de cálculos de campos hiperfinos em MC de Fe-fcc sobre Cu, e segundo nosso conhecimento nenhum trabalho dedicado ao cálculo do gradiente de campo elétrico para estes sistemas. O

grupo de Freeman e colaboradores [90],[91] fizeram cálculos de estrutura eletrônica com o método de bandas FLAPW em geometria de filme para o sistema Fe/Cu(001), e calcularam campos hiperfinos de contato. Porém somente uma e duas monocamadas foram considerados. Guo et al. [100] fizeram também cálculos de CHM para sistemas periódicos de multicamadas de Fe/Cu(001) utilizando o método de bandas spin-polarizado LMTO relativístico, e consideraram além da contribuição de contato, as contribuições orbital e dipolar; porém limitaram-se a estudar sistemas de uma ou duas MC de Fe.

Neste trabalho, fizemos cálculos [5], [6] de estrutura eletrônica de primeiros princípios no espaço real, utilizando o Método Variacional Discreto (DVM) [1],[18],[23] (Cap. 3) no formalismo da teoria do funcional de densidade [2] (Cap. 2) e a aproximação local da densidade de spin (LSDA) para monocamadas de Fe em Cu. Os sistemas são representados por aglomerados (“clusters”) inseridos no potencial dos átomos externos do sólido (“embedding”). Este método já foi aplicado com sucesso ao cálculo de campos hiperfinos de Fe-fcc [93] e de partículas de Fe no Cu [94]. O método de aglomerados no espaço real é apropriado para o cálculo de parâmetros locais, como os campos hiperfinos magnéticos.

Consideramos multicamadas de $n\text{Fe}/2\text{Cu}$ com $n = 3, 4$ e 5 , com acoplamento de spin FM e algumas configurações de spin AFM entre as MC de Fe. Cada camada de Fe inclui 12 ou 13 átomos no aglomerado, mais os átomos do “embedding” no mesmo plano. As duas camadas de Cu com 12 ou 13 átomos no aglomerado, mais os átomos de Cu do “embedding” do mesmo plano e abaixo do aglomerado, representam o substrato de cobre. Também consideramos um modelo que simula uma interdifusão homogênea para a interface Fe/Cu do sistema $5\text{Fe}/2\text{Cu}$, interdifusão esta entre duas MC, representado pelo aglomerado $4\text{Fe}/2(\text{FeCu})/1\text{Cu}$, para configurações de spin FM e AFM. Utilizamos para todos os sistemas o parâmetro de rede do Cu ($a = 3.61 \text{ \AA}$); para o sistema $4\text{Fe}/2\text{Cu}$, fizemos também cálculos para a estrutura fct (expansão tetragonal) utilizando valores experimentais das distâncias entre as camadas [85]. Reportamos resultados de momentos magnéticos, campos hiperfinos e gradientes de campo elétrico. Para o CH, consideramos a contribuição de contato (Fermi) e dipolar. Para ao cálculo da contribuição dipolar ao CH só consideramos as MC da interface e superfície.

6.2 Detalhes dos cálculos

Consideramos 4 classes de aglomerados, para representar a interface Fe/Cu: 3Fe/2Cu, 4Fe/2Cu, 5Fe/2Cu e 4Fe/2(FeCu)/1Cu. Os três primeiros aglomerados representam crescimentos de 3, 4 e 5 MC de Fe sobre o substrato de Cu, este último representado por duas monocamadas de Cu. Cada monocamada contém 12 ou 13 átomos do aglomerado, mais os átomos externos do “embedding” no mesmo plano. Um exemplo destes aglomerados está representado na Fig. 6.1. O quarto aglomerado representa uma interdifusão homogênea na interface Fe/Cu do sistema 5Fe/2Cu, o que produz uma liga homogênea FeCu de duas camadas nesta interface; este sistema será simplesmente chamado 4Fe/2(FeCu)/1Cu. Ambos os cristais de Fe e Cu, assim como as camadas de interdifusão, terão uma estrutura fcc, e o parâmetro de rede utilizado será do Cu fcc ($a = 3.61\text{Å}$).

Os aglomerados foram inseridos num potencial gerado pela densidade eletrônica e pelos núcleos de aproximadamente 1.500 átomos externos. A densidades eletrônicas destes átomos externos são obtidas por cálculos atômicos auto-consistentes dentro da aproximação na ADL. Para evitar que parte da carga eletrônica dos átomos do aglomerado migre até os átomos externos, foi feito um corte no potencial atrativo dos átomos externos para simular o princípio de exclusão de Pauli. Este corte foi feito em -0.3 hartrees com um raio de 2.0 a.u. centrado nos núcleos atômicos. Os átomos externos são colocados em camadas, a partir da superfície de Fe, de modo a reproduzir uma estrutura em duas dimensões, para simular o restante do sólido. Para gerar o sólido (átomos do aglomerado + externos) consideramos a construção de dois cristais independentes para simular a interface, ambos com suas próprias células unitárias (ver seção 3.8.2.2). O sólido gerado tem forma cilíndrica com um raio de ~ 30 a.u. Na parte interna e superior deste cilindro está inserido o conjunto de átomos de Fe e Cu que formam o aglomerado. Uma das bases do cilindro contém os átomos de Fe (do aglomerado e externos) correspondentes à superfície, portanto acima dela se encontra o vácuo (como ilustração deste sistema ver Fig. 3.3 do Cap. 3). Para a construção do cristal de Cu consideramos um total de 10 MC, porém somente as duas primeiras MC contêm átomos pertencentes ao aglomerado. O cristal de Fe está limitado ao número de MC considerado para o filme (3, 4 ou 5 MC) acima das quais é considerado o vácuo. Devido a que consideramos configurações FM e algumas configurações AFM das MC de Fe, a construção dos átomos externos teve que ser de forma apropriada para acompanhar as configurações de spin do aglomerado. Também para representar de forma apropriada os átomos externos, consideramos as cargas e os momentos magnéticos de spin para cada

orbital atômico similares aos dos orbitais dos átomos do aglomerado, obtidos pela análise populacional de Mulliken, após uma série preliminar de iterações. O número de átomos dos aglomerados varia dependendo do número de MC de Fe. O número de átomos de Fe e Cu em cada monocamada no aglomerado varia de forma alternada de 12 a 13 átomos. As MC com 13 átomos tem um sítio atômico centrado na camada, aonde é mais apropriado calcular os parâmetros hiperfinos, mas nas MC com 12 átomos os núcleos mais internos considerados estavam deslocados de metade do parâmetro de rede do centro da camada. No caso do sistema 4Fe/2Cu, a camada da superfície constava de 12 átomos na qual colocamos mais 4 átomos, ou seja, consideramos 16 átomos nesta camada, para que os átomos mais internos (aonde calculamos os parâmetros hiperfinos) tenham um entorno até os segundos vizinhos semelhante aos átomos centrais nas camadas com 13 átomos. Os números totais de átomos nos aglomerados de Fe e Cu para cada sistema são dados na seguinte tabela:

Sistema	Fe	Cu	Total
3Fe/2Cu	38	25	63
4Fe/2Cu	54	25	79
5Fe/2Cu	63	25	88
4Fe/2(FeCu)/1Cu	65	23	88

Utilizamos a seguinte notação para as MC de Fe: a MC na superfície denominamos S, a seguinte camada interna chamamos S - 1, e assim sucessivamente, até chegar à interface do Fe com o Cu, a qual chamamos I. Para o sistema 4Fe/2(FeCu)/1Cu, devido a que existe uma interdifusão da MC I de Fe com a MC adjacente de Cu, esta última MC será chamada de I - 1.

Por último, consideramos um sistema 4Fe-fct/2Cu FM com as distâncias entre a MC da interface Cu-Fe e entre as MC de Fe determinadas a partir de medidas de LEED [85] com estrutura fct (face centrada com expansão tetragonal em média), mas sem considerar reconstrução lateral. As distâncias consideradas foram 1.78, 1.85, 1.90 e 1.86 Å, que vão desde a interface até a superfície.

O critério de convergência considerado nos cálculos auto-consistentes foi uma diferença de $< 10^{-3}$ nas densidades-modelo de carga e spin entre dois ciclos sucessivos. A rede tridimensional de pontos foi dividida em duas regiões: consideramos os átomos centrais em cada camada de Fe, onde colocamos uma esfera de raio igual a 2.0 u. a., onde realizamos uma integração polinomial precisa (regra de Simpson generalizada) sobre uma

rede regular; para estas esferas utilizamos 5.000 pontos. Consideramos os átomos centrais porque são os que melhor representam os átomos de Fe em cada camada, já que os átomos mais externos em cada camada experimentam efeitos do truncamento lateral do aglomerado. A construção de esferas nestes sítios é importante, já que necessitamos de uma melhor precisão na região do “core” onde a função de onda tem muita oscilação, porque vamos calcular os parâmetros hiperfinos. Na região fora destas esferas e para todos os outros átomos, utilizamos um esquema pseudoaleatório (diophantine) [21],[22] (Cap.4) para gerar a rede tridimensional de pontos, com aproximadamente 1.600 por átomo.

Em sistemas compactos é de muita utilidade obter informação sobre a carga e spin encerrados dentro de um volume (seção 3.4.2). Para tal nós calculamos a carga e momento magnético de spin nos sítios atômicos, definidos como a integração da densidade de carga e densidade de spin dentro do volume de uma célula de Wigner-Seitz do átomo.

Para obter as ocupações dos orbitais atômicos foi feita um análise populacional de tipo Mulliken [24], baseada nos coeficientes da expansão LCAO (Eq. 3.1), na qual as populações de recobrimento são distribuídas proporcionalmente ao coeficiente do átomo no spin-orbital do aglomerado. Desta forma podemos obter aproximadamente ocupações dos orbitais atômicos nos átomos do aglomerado. Em cálculos spin-polarizados, nós podemos obter as populações para cada spin do orbital e os momentos magnéticos são calculados pela diferença entre as populações totais dos dois spins. Os orbitais de valência da base considerados no cálculo variacional foram $3d$, $4s$ e $4p$ para ambos os átomos Fe e Cu; os orbitais do caroço internos foram considerados congelados. Os orbitais de valência foram explicitamente ortogonalizados aos orbitais do caroço na primeira iteração. Para calcular os elementos da matriz $[H]$ foi utilizado uma densidade modelo para facilitar o cálculo do termo de interação Coulombiana (ver seção 3.5). A densidade modelo é uma expansão multipolar [25] centrada nos núcleos do aglomerado. Esta é ajustada por um processo de mínimos quadrados à densidade exata; nos presentes cálculos foram considerados termos com $l = 0$ na expansão, o que é adequado para metais compactos.

6.3 Resultados e discussão

Como foi mencionado na introdução, recentemente foram reportados [96]-[98], cálculos teóricos das energias relativas para as diferentes configurações de spin em monocamadas $n\text{Fe}/\text{Cu}(001)$ ($n = 3-5$) com uma interface ideal utilizando métodos de primeiros princípios e com correções de gradiente à energia de troca e correlação. Nós

utilizamos esses resultados para escolher algumas das configurações de spin para nossos cálculos. Em todos os casos incluímos configuração de spin FM, configurações de spin AFM de mais baixa energia com acoplamento FM de bicamadas e configurações AFM de spins alternados.

Antes de proceder a fazer um estudo das propriedades magnéticas e hiperfinas de multicamadas de Fe crescidas sobre Cu(001), revisaremos brevemente algumas das configurações de spin do ponto de vista de sua energia, principalmente nas multicamadas com 3, 4 e 5 MC de Fe crescidas sobre Cu(001).

Demostrou-se que para 3 e 6 MC de Fe sobre Cu, todos os estados possíveis de spin existem e são estáveis ou metaestáveis [96]. Além disso, trabalhos experimentais reportados na literatura em filmes finos de Fe sobre Cu, revelam que para diferentes temperaturas do substrato de Cu na preparação dos filmes de Fe podem resultar em diferentes configurações de spin. Por conseguinte, nossas predições para diferentes configurações de spin podem ser úteis para diferenciar medidas para diferentes estados de spin.

Como foi dito na introdução, a teoria predisse que em filmes com 2 e 3 MC de Fe sobre Cu(001), o acoplamento FM entre as MC é o de mais baixa energia [96]-[98]. Para filmes com um número maior de MC, configurações de spin AFM são as de mais baixa energia. Para um número par de MC o acoplamento AFM de bicamadas são as configurações de spin do estado fundamental. Para um número ímpar existe uma competição entre as diferentes configurações AFM, sendo que sempre deve existir acoplamento FM entre as camadas de superfície e subsuperfície e nas camadas da interface. Em filmes finos com 3 MC de Fe o acoplamento FM é a de mais baixa energia; entre as configurações de spin AFM a de mais baixa e alta energia são ($\downarrow\downarrow\uparrow/\text{Cu}$) e ($\uparrow\downarrow\uparrow/\text{Cu}$) respectivamente. Nesta notação a seta apontando para acima representa uma monocamada com átomos de momento magnético de spin positivo. Neste trabalho escolhemos a convenção segundo a qual o momento do Fe da interface é sempre positivo. Em multicamadas de 4 MC de Fe a configuração de spin do estado fundamental é ($\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow/\text{Cu}$) e a configuração de spin de mais alta energia é ($\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow/\text{Cu}$); a configuração de spin com acoplamento FM das MC de Fe tem energia próxima à configuração de spin do estado fundamental. Em filmes finos com 5 MC de Fe a configuração de spin do estado fundamental é ($\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow/\text{Cu}$) e a configuração de spin de mais alta energia é ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow/\text{Cu}$) [96]; neste sistema, diferentemente dos mencionados acima, existem configurações de spin com energias muito próximas à configuração de spin do estado fundamental, que são:

($\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow/\text{Cu}$) e ($\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow/\text{Cu}$). Destes resultados observamos que a teoria prevê que as configurações de spin de mais alta energia em multicamadas de Fe crescidas sobre Cu(001) são os acoplamentos AFM de monocamadas com spin alternados ($\uparrow\downarrow\uparrow\dots/\text{Cu}$).

Trabalhos experimentais mostram que para filmes de 3 MC de Fe sobre Cu, o acoplamento FM entre as camadas é a configuração de estado fundamental [76], [79], [85]. Para filmes com 4 MC de Fe medidas de Efeito Kerr magneto-ótico de superfícies (SMOKE) indicam também que acoplamento FM é a configuração de estado fundamental [85]. Como foi discutido na introdução (seção 6.1), isto está em desacordo com a teoria.

Neste trabalho nós consideraremos acoplamentos FM entre as MC de Fe para todos os sistemas considerados. Além disso consideraremos configurações de spin AFM de mais baixa (estado fundamental no caso dos sistemas 4Fe/2Cu e 5Fe/2Cu) e mais alta energia para todos os sistemas. No sistema 5Fe/2Cu também consideraremos as configurações de spin ($\downarrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow/\text{Cu}$) e ($\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow/\text{Cu}$) que têm energias muito próximas a configuração de estado fundamental. Estas configurações, numa outra notação, podem ser resumidas a seguir: (+++) (estado fundamental), (—+) e (+—) para o sistema 3Fe/2Cu; (+++), (—++) (estado fundamental) e (—++) para o sistema 4Fe/2Cu; (+++), (—++) (estado fundamental), (—++), (—++) e (—++) para o sistema 5Fe/2Cu. No sistema com interdifusão homogênea 4Fe/2(FeCu)/1Cu somente consideraremos as configurações (++++) e (—++). As notações das configurações de spin do Fe começam na superfície e terminam na interface, da esquerda para a direita. Nesta notação, o sinal positivo representa uma camada com átomos de momento magnético de spin positivo.

Para todas as configurações de spin consideraremos que todos os átomos de Fe numa mesma camada estão acoplados ferromagneticamente, tal como é feito em trabalhos teóricos de cálculos de estrutura eletrônica em multicamadas magnéticas, e não consideraremos configurações de spin mais complexas.

6.3.1 Momentos magnéticos e populações de Mulliken dos orbitais de valência dos sistemas nFe/2Cu (n = 3, 4 e 5)

Na Tabela 6.1 estão mostrados os momentos magnéticos e populações de Mulliken dos orbitais de valência 3d, 4s e 4p, a carga de Mulliken Q^P e carga por volume Q^V (ver definição de Q^P e Q^V nas seções 3.4.1 e 3.4.2, respectivamente) para todas as MC de Fe dos sistemas nFe/2Cu (n = 3-5), para as diferentes configurações de spin consideradas. Nesta

tabela os momentos magnéticos por orbital são obtidos pela diferença entre as populações de Mulliken de spin $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$ dos orbitais de valência. Observa-se que os momentos dos orbitais $3d$ e $4s$ acoplam-se paralelamente nas MC das interfaces e superfícies, em todos os casos. Os momentos $4p$ acoplam-se antiparalelamente aos momentos $3d$ nas camadas da interface se esta tem um acoplamento FM com a camada adjacente de Fe. O acoplamento dos momentos $4p$ e $3d$ nas superfícies não segue uma sistemática definida em situações similares como descrito para a interface. Nos sistemas com acoplamento FM entre as MC de Fe, existem nas camadas intermediárias um acoplamento AFM entre os momentos $4s$ e $4p$ e o momento $3d$, similar ao que ocorre no Fe-fcc “bulk” [93],[94]. Somente nas configurações de spin com acoplamento AFM de monocamadas de spins alternados (++...) é seguida rigorosamente a seguinte regra: os momentos $4s$ e $4p$ têm acoplamento FM com os momentos $3d$ em todas as MC de Fe. Isto é exatamente o que ocorre no Fe-fcc “bulk” AFM, quando a mesma configuração de spin é considerada [93],[94]. Em outras configurações de spin AFM em geral isto não acontece, mesmo entre camadas adjacentes com acoplamento AFM, pois deve haver uma competição entre as duas tendências. Em todas as situações observa-se que o momento magnético do orbital $3d$ tem maior magnitude nas camadas das superfícies. Quando as camadas de superfície e subsuperfície se acoplam ferromagneticamente, a magnitude dos momentos magnéticos $3d$ oscilam ao redor de $2.85 \mu_B$ nos sistemas $3Fe/2Cu$ e $4Fe/2Cu$, e $3.23 \mu_B$ no sistema $5Fe/2Cu$.

No que diz respeito às populações por orbital, vemos que as ocupações dos orbitais $3d$ têm valores entre 6.96 e 7.08 nas camadas internas à superfície em todos os sistemas. Nas camadas das superfícies observa-se o seguinte: nos sistemas com 3 e 4 MC de Fe a população dos orbitais $3d$ é ligeiramente reduzida até ~ 6.9 ; no sistema $5Fe/2Cu$ a população dos orbitais $3d$ é significativamente reduzida em até ~ 6.6 ; todos estes resultados valem independentemente da configuração de spin. As populações dos orbitais $4s$ e $4p$ não seguem uma regra definida e têm um comportamento oscilatório. Nas camadas de superfícies observamos que a população dos orbitais $4p$ é maior que dos orbitais $4s$ no sistema $5Fe/2Cu$, mas nos sistemas $3Fe/2Cu$ e $4Fe/2Cu$ é o contrario.

Com respeito à carga Q^P nas MC de Fe, observamos o seguinte: no sistema $3Fe/2Cu$ existe uma Q^P positiva nas MC da interface e superfície, e na MC $S - 1$ existe uma Q^P negativa com valor muito pequeno. Nas configurações de spin do sistema $4Fe/2Cu$ obteve-se a formação de Q^P positivas de ~ 0.24 nas interfaces e também formação de Q^P positivas nas MC S e $S - 1$, e nas camadas $S - 2$ a carga Q^P é ligeiramente negativa. A formação de

Q^P positivas nas camadas dos sistemas 3Fe/2Cu e 4Fe/2Cu é devida principalmente a uma redução da população dos orbitais $4p$. No sistema 5Fe/2Cu observamos a formação de Q^P positivas nas camadas da interface e superfície. Na superfície as cargas Q^P são grandes, de até 0.45, devido a uma grande diminuição da população dos orbitais $3d$. Nas camadas intermediárias existem oscilações das Q^P com valores positivos e negativos pequenos.

Com relação à cargas de volume Q^V observa-se que existe uma formação da carga eletrônica positiva só nas camadas de superfícies em todos os sistemas; nas MC internas à superfícies existe oscilações da carga Q^V com valores positivos e negativos muito pequenos. Esta formação de carga eletrônica positiva na superfície é característica destas monocamadas e encontrada em trabalhos anteriores [95].

Observamos que existem diferentes resultados utilizando as diferentes definições de carga, principalmente nas camadas internas à superfície. De modo geral, as cargas Q^P têm maior magnitude do que Q^V . Outra diferença é que as cargas Q^P têm valores positivos nas camadas da interface em todos os sistemas e na camada $S - 1$ do sistema 4Fe/2Cu, mas as cargas Q^V são quase zero nestas camadas. As carga de volume Q^V podem ser consideradas mais confiáveis em metais compactos; no entanto esta definição impede a análise discriminada da contribuição por orbital.

Na Tabela 6.2 mostramos as populações de Mulliken e momentos magnéticos dos orbitais de valência $3d$, $4s$ e $4p$ e cargas Q^P e Q^V dos átomos de Cu adjacentes à camada I do Fe. Observamos da tabela que existe uma polarização de spin nos orbitais de valência do Cu. A magnitude dos momentos $3d$ está na faixa de 0.06-0.07 μ_B . Observamos que os momentos $3d$ dos átomos de Cu são polarizados paralelamente aos momentos $3d$ dos átomos de Fe na interface (ver Tabela 6.1). Devido a nossa convenção que é definir os momentos do Fe na interface sempre como positivos, isto resulta em momentos $3d$ do Cu sempre positivos. O acoplamento entre os momentos $4s$ e $4p$ e os momentos $3d$ é AFM em todos os sistemas. Das cargas Q^P e Q^V observa-se que existe a formação de cargas negativas com pequenas magnitudes. Se compararmos as cargas destes átomos de Cu e dos átomos de Fe na interface (dados na Tabela 6.1), observamos que existe uma pequena transferência de carga dos átomos de Fe para os átomos de Cu. Isto se deve à maior eletronegatividade do Cu em relação ao Fe.

6.3.2 Momentos magnéticos e campos hiperfinos dos sistemas nFe/2Cu (n = 3, 4 e 5)

Para estudar as propriedades magnéticas, calculamos o momento magnético μ^P definido como a soma dos momentos magnéticos dos orbitais de valência $3d$, $4s$ e $4p$ (Eq. 3.15) e o momento magnético de volume μ^V definido como a integral da densidade de spin dentro de uma célula de Wigner-Seitz (Eq. 3.17). Também calculamos as contribuições ao CHM em cada MC de Fe. A contribuição de contato (Fermi) ao CHM determinou-se pela densidade de spin nas posições nucleares dada pela Eq. (4.19a). Somente a contribuição dos orbitais de valência se obtém do cálculo variacional do aglomerado; as contribuições dos orbitais do caroço ($1s-3s$) se obtém de cálculos atômicos na TFD, para a configuração eletrônica do átomo dada pelas populações no aglomerado. Em cálculos não relativistas, a contribuição dos orbitais do caroço ao CH de contato é devida somente à densidade de spin dos elétrons s . A contribuição dipolar ao CHM foi calculada somente nas MC da interface (I) e superfície (S) para todos os sistemas, onde se espera uma anisotropia de spin não desprezível da densidade de spin, e é determinada pela Eq. (4.19b).

Na Tabela 6.3 são mostrados os resultados dos cálculos dos momentos magnéticos μ^P e μ^V , CHM de contato dos orbitais do caroço B_C^{core} , valência $B_C^{valencia}$ e total B_C e as componentes paralela B_{\parallel}^D e perpendicular B_{\perp}^D do CHM dos sistemas nFe/2Cu (n = 3-5).

Da Tabela 6.3 observa-se que em geral as magnitudes dos momentos magnéticos μ^P são ligeiramente maiores que os momentos magnéticos de volume μ^V , exceto em algumas camadas do sistema 5Fe/2Cu. No entanto, as diferenças entre μ^P e μ^V são muito menores que entre Q^P e Q^V . Observa-se da Tabela 6.3 que para as configurações de spin FM, existe um incremento do momento magnético em todas as camadas, principalmente nas superfícies, com respeito à magnitude do momento magnético do Fe bcc de $2.2 \mu_B$, exceto para a camada S - 2 do sistema 5Fe/Cu. No sistema 4Fe/2Cu observa-se que existe uma ligeira diferença nos valores dos momentos magnéticos μ^V entre os cálculos feitos com as distancias entre as MC de Fe utilizando o parâmetro de rede do Cu e valores experimentais obtidas por medidas de LEED na configuração de estado fundamental (FM) determinados por medidas de SMOKE [85]. No cálculo feito com distancias experimentais (sistema 4Fe/2Cu fct) vemos que o momento magnético na camada da interface é menor devido a que a distancia Fe-Cu é menor com relação ao cálculo feito com parâmetro de rede do Cu, mas nas outras camadas é maior porque as distancias foram maiores ao cálculo feito com parâmetro de rede do Cu. Os aumentos dos momentos magnéticos nas camadas de

superfície em todos os sistemas com acoplamento FM podem ser atribuídos ao truncamento dos enlaces $d-d$ na superfície o qual como consequência, produz um aumento da localização dos estados (estreitamentos das bandas). Por conseguinte, o Fe na superfície é mais similar ao átomo livre de Fe, o qual tem um MML de $4 \mu_B$. Como exemplo podemos mostrar o comportamento da densidade de estados do sistema 5Fe/2Cu FM na Fig. 6.2, observa-se um estreitamento das bandas na camada da superfície com respeito às camadas I e S - 2. Isto produz uma despopulação das bandas com spin down na superfície e consequentemente um aumento do momento magnético.

Nos sistemas com acoplamento AFM de MC de spin alternados, também existe um incremento nas magnitudes do momento magnético nas camadas S, mas nas camadas intermediárias estas são bastantes reduzidas dando origem a estado de baixo spin (“low-spin state”), com magnitude de μ^V entre 1.50 a 1.75 μ_B . Nas outras configurações de spin AFM observa-se em geral uma menor redução da magnitude do momento magnético entre camadas adjacentes acopladas AFM (entre 1.85 a 2.15 μ_B). Nas superfícies esta configurações também apresentam um momento magnético grande de até 3.3 μ_B .

D. Schmitz e colaboradores [106] reportaram medidas de valores do momento magnético no estado FM de alto spin em filmes de 3Fe/Cu(001), obtidos pela técnica de dicroísmo circular magnético em espectroscopia de absorção de raios-X (MCXD). Eles obtiveram um valor médio do momento magnético de 2.8 μ_B , o qual é muito similar ao nosso valor médio de μ^V (ou μ^P) de 2.6 μ_B para 3Fe/2Cu com acoplamento FM entre as camadas de Fe (ver Tabela 6.3).

Da Tabela 6.3 observa-se que a maior contribuição ao CHM de contato provem dos orbitais do caroço em todos os sistemas, independentemente da configuração de spin. O sinal da contribuição dos orbitais do caroço ao CHM é sempre oposto ao sinal do momento dos orbitais $3d$. Nas configurações de spin com acoplamento FM entre as MC de Fe observa-se que a magnitude do CHM de contato é maior nas camadas intermediárias em comparação às camadas da interface e superfície, com exceção da MC (S - 2) do sistema 5Fe/2Cu. As magnitudes do CHM de contato nas camadas intermediárias são perto do Fe-bcc “bulk” de 33.9 T a 0 K, com a exceção da MC (S - 2) do sistema 5Fe/2Cu na qual é reduzida a 26.4 T. O sinal da contribuição dos orbitais do caroço é negativo nesta configuração, com valores na faixa de $[-23.0, -25.0]$ T nas camadas intermediárias e interfaces; os valores nas camadas das superfícies são maiores, sendo de -32.7 T no sistema 5Fe/2Cu. Da Tabela 6.3, observa-se que nas camadas da interface a contribuição

dos orbitais de valência ao CH de contato é pequena e com sinal negativo. A magnitude da contribuição dos orbitais de valência é maior nas camadas intermediárias e de superfície, com sinais negativos e positivos respectivamente. Esses grandes valores negativos da contribuição da valência, somados aos valores negativos dos orbitais do caroço, resulta numa grande magnitude para o CHM de contato total para as camadas intermediárias. Nestas camadas intermediárias os sítios de Fe tem um comportamento similar ao Fe- γ FM “bulk”, como reportado nas referencias [93] e [94], nas quais o sinal das contribuições ao CHM dos orbitais do caroço e valência é negativo. Inversamente nas MC das superfícies os grandes valores positivos dos orbitais de valência somados aos valores negativos dos orbitais do caroço reduzem significativamente a magnitude do CHM de contato total. Em geral o sinal dos momentos $4s$ (ver Tabela 6.1) acompanham o sinal da contribuição dos orbitais de valência ao CHM de contato. Se comparamos o sinal dos momentos $4s$ da Tabela 6.1 com a contribuição dos orbitais de valência da Tabela 6.3, vemos que se obedece esta regra nas camadas intermediárias e de superfícies. Nas camadas das interfaces, apesar que o sinal dos momentos $4s$ é positivo, a pequena contribuição dos orbitais da valência ao CHM de contato é negativa, possivelmente por influência do Cu.

Comparando os valores do CHM de contato para $4\text{Fe}/2\text{Cu}$ com estruturas fcc e fct com acoplamento FM entre as MC de Fe, vemos da Tabela 6.3 que as mudanças originadas pela distorção tetragonal são pequenas, como foram as mudanças nos momentos magnéticos. A magnitude do CHM de contato nas camadas intermediárias são ligeiramente incrementadas devido ao ligeiro aumento nos momentos magnéticos.

Nas configurações de spin AFM de monocamadas de spin alternados (+—...) é observado um comportamento oposto às configurações de spin FM, no qual o CHM de contato tem maior magnitude nas MC da interface e superfície em comparação às MC intermediárias. As magnitudes são significativamente reduzidas em comparação com as configurações de spin FM. O sinal da contribuição dos orbitais do caroço dependerá do sinal adotado na MC; para uma configuração ‘+’ terá sinal negativo e para uma configuração ‘—’ terá sinal positivo. Da Tabela 6.1 observamos que o momentos $4s$ e $4p$ se acoplam paralelamente ao momento $3d$ nestas configurações de spin. Das Tabelas 6.1 e 6.3 observam-se que os grandes valores positivos (negativos) do momento $4s$ produzem grandes valores positivos (negativos) da contribuição dos orbitais da valência ao CHM de contato e com sinal oposto à contribuição dos orbitais do caroço, resultando numa grande redução do CHM de contato total, principalmente nas camadas intermediárias.

Para as outras configurações de spin AFM, observa-se que entre duas camadas acopladas de forma AFM, estas também experimentam uma redução na magnitude do CHM de contato. Isto porque as contribuições dos orbitais do caroço e de valência tem sinais opostos. Nas camadas intermediárias de Fe com ambas as MC adjacentes acopladas de forma AFM, se observa a maior diminuição do CHM de contato, como na MC (S - 2) com configuração de spin (+-+-), com uma magnitude do CH de contato de 8.9 T. Nas camadas intermediárias de Fe com só uma camada adjacente acoplada de forma AFM, se observa uma diminuição na magnitude do CHM de contato, porém menor do que o caso anterior. Nestas configurações de spin existem camadas as quais tem as duas camadas adjacentes acopladas FM, com magnitude do CHM de contato perto do valor de 33.9 T (Fe-bcc "bulk"). Isso porque as contribuições dos orbitais do caroço e valência são grandes e têm o mesmo sinal, dada a vizinhança semelhante às configurações de spin com acoplamento FM. Como exemplo temos a MC (S - 1) do sistema 5Fe/2Cu com configuração de spin (—++) com uma magnitude do CHM de contato de 31.6 T.

É interessante observar que dos resultados da Tabela 6.3 podemos inferir uma proporcionalidade entre a contribuição dos orbitais do caroço para o CHM de contato e o momento magnético, como se vê na Fig. 6.3 num gráfico B_C^{core} vs μ^V . A reta que ajusta estes dados dá um coeficiente de proporcionalidade de $-9.75 \text{ T}/\mu_B$. Proporcionalidade semelhante foi encontrada num trabalho prévio sobre partículas de cobalto em cobre ($-9.3 \text{ T}/\mu_B$) [3]. Guo e colaboradores [100] realizaram cálculos relativísticos em multicamadas de 1 e 2 MC de Fe em Cu com acoplamento FM e também encontraram uma proporcionalidade entre a contribuição dos orbitais do caroço ao CHM e os momentos magnéticos de spin, com uma razão de $-11.3 \text{ T}/\mu_B$, um pouco maior que nosso resultado, provavelmente devido aos efeitos relativísticos considerados na ref. [100], que são grandes para os elétrons do caroço, já que têm alta energia cinética. Neste trabalho a magnitude da contribuição dos orbitais do caroço ao CHM na interface Fe/Cu é de $\sim 27.8 \text{ T}$ e o momento magnético de spin $\sim 2.46 \mu_B$ (similares aos nossos momentos magnéticos nas interfaces Fe/Cu nas configurações de spin FM).

Keune e colaboradores [76] fizeram medidas de espectroscopia Mössbauer em amostras de 3 MC da Fe sobre Cu(001). Ajustaram seus espectros com distribuições de CHM, nos quais a amostra preparada a 300K tinha um pico máximo em 33.8 T (extrapolada à temperatura de 0K); para a amostra preparada com uma temperatura de substrato de 90K, o pico máximo na distribuição de CHM foi de 31.5 T. Esses resultados podem ser

comparados com a magnitude de nosso CHM calculado (-32.2 T) na camada intermediária (S - 1) em 3Fe/2Cu com acoplamento FM (ver Tabela 6.3). Na distribuição de CHM obtida dos ajuste dos espectros para camadas de todas as espessuras, observam-se picos com menor intensidade em CHM de menores magnitudes, os quais podem ser atribuídos às camadas da superfície e interface, nas quais nós obtivemos menores magnitudes (~20-25 T, ver Tabelas 6.3 e 6.4).

Dos resultados da Tabela 6.3 observa-se que em todos os sistemas considerados, obtém-se uma magnitude não desprezível da contribuição dipolar ao CHM nas camadas das interfaces e superfícies; as maiores magnitudes são encontradas nas camadas das superfícies na faixa de 1.6 até 3.6 μ_B e com a componente principal em direção perpendicular aos planos das camadas. Na Tabela 6.4 estão tabulados o CHM de contato B_C , as componentes com direções paralela (||) e perpendicular (\perp) do CHM dipolar B^D e CHM total B nas camadas de superfície dos sistemas nFe/2Cu (n = 3, 4 e 5). Observa-se que nos sistemas nFe/2Cu (n = 3, 4 e 5) o sinal da componente perpendicular do CHM dipolar B^D é sempre oposto ao CHM de contato B_C , reduzindo a magnitude do CHM total B nessa direção. Guo *et al.* [100] também obtiveram que a direção da componente principal do CHM dipolar é perpendicular às camadas e com sinal oposto ao CHM de contato em sistemas com uma e duas MC de Fe em multicamadas de Fe/Cu. Devido a que nós não fizemos cálculos relativísticos, não podemos considerar a contribuição do termo orbital no cálculo do CHM. Guo e colaboradores [100] obtiveram com seus cálculos as contribuições orbitais ao CHM e estas diminuía ainda mais a magnitude do CHM total em ambas as direções paralela e perpendicular ao plano dos filmes, já que estas têm sinais opostos à contribuição dos orbitais do caroço, com valores de +3.3 e +2.8 T nas componentes perpendicular e paralela às camadas respectivamente, em multicamadas periódicas de 2 MC de Fe em Cu.

Nas Figs. 4 e 5 estão desenhados os mapas de contornos da densidade de spin dos sistemas 4Fe-fct/2Cu FM e 5Fe/2Cu com configuração de spin (---+++), nos quais observam-se grandes anisotropias de spin nas camadas de superfície. Estas estão relacionadas à contribuição dipolar do CHM. Na Fig. 6.4 as linhas de contorno com valores negativos (tracejadas) nos interstícios dos átomos de Fe representam contribuições negativas dos orbitais 4s e 4p, principalmente dos átomos de Fe nas camadas intermediárias e dos átomos de Cu na interface. Observa-se que, apesar do acoplamento FM entre as duas camadas da superfície na Fig. 6.5, o acoplamento dos elétrons de condução 4s e 4p não é antiparalelo ao 3d nos interstícios de S e S - 1, como seria no "bulk". Destes mapas de

contornos da densidade de spin observa-se uma polarização de spin induzida nos átomos de Cu na interface paralela aos momentos $3d$ do Fe com momento magnético μ^V de $\sim 0.05 \mu_B$.

Foi visto que nós obtivemos uma proporcionalidade entre a contribuição dos orbitais do caroço ao CHM de contato e os MML de Fe (Fig. 6.3), mas esta correlação não existe para o CHM de contato total. Foi demonstrado [93], [94] que para o Fe fcc puro nos estados FM e AFM, somente a contribuição negativa dos orbitais do caroço ao CHM de contato é proporcional ao MML. A contribuição dos orbitais de valência ($4s$) é positiva para o estado AFM (ou seja, com sinal oposto à contribuição dos orbitais do caroço) e negativa para o estado FM (mesmo sinal que a contribuição dos orbitais do caroço). Por conseguinte, quando se somam estas às contribuições dos orbitais do caroço aumenta a magnitude do CHM de contato para o estado FM e diminui para o estado AFM. Assim, quando se consideram ambas as configurações FM e AFM não se obtém uma simples correlação entre o CHM de contato total e o MML. Em filmes $n\text{Fe}/\text{Cu}$, a situação é muito mais complexa devido aos efeitos da interface e superfície. Resultados similares foram obtidos por Fu e Freman para 2 MC de Fe ou sanduíches de Fe em Cu [90].

6.3.3 Gradiente de campo elétrico nos sistemas $n\text{Fe}/2\text{Cu}$ ($n = 3, 4$ e 5)

Na Tabela 6.3 mostramos os valores da componente principal do gradiente de campo elétrico, com valores positivos nos sistemas $n\text{Fe}/2\text{Cu}$ $n = 3, 4$, e 5 , com uma contribuição muito maior nas camadas das superfícies, com simetria axial (parâmetro de assimetria $\eta \sim 0$, não mostrado na tabela) e a direção da componente principal do GCE (V_{zz}) perpendicular ao plano das camadas. Observa-se que as configurações de spins alternados AFM de monocamadas (configurações de spin de mais alta energia) são as que têm as maiores magnitudes do GCE nas superfícies, com valores de até 9.33×10^{17} V/cm² no sistema $5\text{Fe}/2\text{Cu}$.

O sinal positivo na superfície vem do fato que os orbitais de valência $4p_x$, $4p_y$, $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{xy}$, que dão contribuições positivas ao GCE [107], são mais “comprimidos” devido à presença dos átomos vizinhos na superfície (repulsão de Pauli) e portanto contribuem com uma maior densidade eletrônica perto do núcleo, do que os orbitais $4p_z$, $3d_{z^2}$, $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$, que dão contribuições negativas (a direção Z é perpendicular às MC). Uma maior densidade eletrônica perto do núcleo aumenta a magnitude do GCE devido ao fator r^{-3} na Eq. (4.13) (Cap. 4). Comportamento semelhante foi reportado no trabalho de Lindgren

[108] em cálculos do gradiente de campo elétrico em átomos de Cd em superfícies de Cu e Ag, nos quais obteve-se valores positivos do GCE no Cd.

Na Figs. 6.6 e 6.7 são mostrados os mapas de contornos da densidade de carga eletrônica dos sistemas 3Fe/2Cu FM e 4Fe/2Cu com configuração de spin (---++), respectivamente, nos quais observa-se claramente que existe uma maior anisotropia da densidade de carga nas MC de superfície, portanto um maior valor do GCE nestas camadas.

Keune e colaboradores [76], fizeram medidas de espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe , das quais deduzem o valor da componente principal do GCE em filmes com 3 ou mais MC de Fe acopladas FM sobre Cu(001) com valor de $+1.4 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2$ com direção perpendicular às camadas do filme e com parâmetro de assimetria perto de zero. Esses valores experimentais do EFG e η são comparáveis a nossos resultados nos sistemas com acoplamento FM entre as camadas de Fe, principalmente nas camadas intermediárias e de interface. Não foram reportadas medidas experimentais de gradiente de campo elétrico na superfície destes sistemas.

Para o cálculo de GCE nós consideramos somente as contribuições dos orbitais de valência e não levamos em conta a contribuição dos orbitais do caroço porque congelamos estes orbitais. Sabemos que a anisotropia da densidade de carga eletrônica de valência polariza os orbitais do caroço criando uma contribuição ao GCE no núcleo. Blaha e colaboradores [109] consideraram a contribuição dos orbitais $3p$ para o cálculo do GCE nos metais hcp Sc, Ti, Co e Zn da série $3d$, dando uma contribuição da ordem de uns 7% ou menos ao GCE total.

6.3.4 Sistema 4Fe/2(FeCu)/1Cu

Nas seções 6.3.1, 6.3.2 e 6.3.3 nós consideramos uma interface ideal nos sistemas $n\text{Fe}/2\text{Cu}$ ($n = 3, 4$ e 5), no entanto sabemos que em sistemas reais isto não acontece. Têm-se reportado em trabalhos experimentais a formação da liga Fe-Cu na primeira camada de Fe sobre Cu [76] em filmes finos de 4 MC de Fe sobre Cu; em filmes de 11 e 17 MC de Fe sobre Cu [74], se reporta uma interdifusão na interface Fe/Cu de até quatro camadas. Nós, para simular uma situação similar, construímos um modelo de interdifusão na interface Fe/Cu de duas camadas, mas de forma homogênea, para ter uma primeira aproximação com situações mais reais.

Como foi dito na seção 6.2, o sistema 4Fe/2(FeCu)/1Cu foi “criado” a partir do sistema 5Fe/2Cu por uma interdifusão homogênea na sua interface Fe/Cu. Para construir

esta interdifusão consideramos as camadas I de Fe e I – 1 de Cu. Ao misturar-se homogeneamente estas duas camadas, átomos de Fe passam à camada I – 1 e átomos de Cu à camada I, ficando as camadas I e I – 1 com átomos de Fe rodeados de átomos de Cu e vice-versa, similar a um tabuleiro de xadrez. Então para a discussão dos resultados do presente sistema, vamos compara-los, quando for conveniente, com os resultados obtidos para o sistema 5Fe/2Cu.

Um modelo similar de interdifusão 4.5Fe/Cu foi considerado por Asada e Blügel [96], na qual só foi considerada uma camada de interdifusão homogênea com uma estrutura similar a um tabuleiro de xadrez. Nosso modelo é mais completo, já que considera interdifusão entre duas monocamadas na interface Fe/Cu. Os autores realizaram cálculos de energia total, e encontraram que a estrutura deste modelo têm energias ligeiramente menores para algumas configurações de spin e maiores para outras (alguns meV/átomo), comparadas com a interface ideal 4Fe/Cu. A energia para o estado FM se mantém invariável. A ordem das energias para as diferente configurações de spin eram as mesmas.

De maneira geral, os resultados obtidos para 5Fe/2Cu foram também obtidos para este sistema. Aqui falaremos principalmente das diferenças introduzidas pela interdifusão dos átomos de Fe e Cu na interface. Somente consideramos configurações de spin FM e AFM de spin alternados. Para este sistema de interdifusão não existem cálculos de energia total para determinar a configuração de spin de estado fundamental, por conseguinte escolhemos estas configurações para comparar com os sistemas ideais análogos.

Na Tabela 6.1 mostramos os momentos magnéticos e populações de Mulliken dos orbitais de valência $3d$, $4s$ e $4p$, a carga de Mulliken Q^P e carga por volume Q^V nos átomos de Fe para todas as MC do sistema 4Fe/2(FeCu)/1Cu para as duas configurações de spin consideradas. Na configuração de spin FM, observa-se que a interdifusão homogênea dos átomos de Cu e Fe nas camadas I – 1 e I influencia fortemente o acoplamento dos momentos $4s$ e $4p$ com os momentos $3d$ perto das camadas da interdifusão. Os momentos $4s$ acoplam-se paralelamente aos momentos $3d$ nas camadas I – 1, I, S – 3, S – 2 e S. Podemos observar que esperava-se que o momento $4s$ da camada S – 2 seria antiparalelo ao $3d$, já que o átomo de Fe central nesta camada tem uma vizinhança semelhante ao Fe fcc “bulk”, mas é paralelo com um momento magnético de $0.01 \mu_B$. Diferentemente ao sistema 5Fe/2Cu FM estudado nas seções anteriores, nos quais os momentos $4p$ e $3d$ eram acoplados antiparalelamente em todas as camadas, neste sistema os momentos dos orbitais $4p$ são paralelos aos momentos $3d$ nas camadas I – 1, I e S. Nas camadas intermediárias os momentos $4p$ são acoplados antiparalelamente aos momentos $3d$. Observa-se que os valores dos momentos magnéticos

dos orbitais $3d$ são maiores nas camadas I – 1 e S em comparação às outras camadas. Na camada S o valor do momento magnético $3d$ é $2.82 \mu_B$. Se compararmos este valor do momento $3d$ na camada S com o valor de $3.22 \mu_B$ obtido na camada S do sistema $5Fe/2Cu$ FM observamos que existe um decréscimo na sua magnitude. Este valor de $2.82 \mu_B$ do momento $3d$ na camada S é similar aos valores obtidos nas camadas S dos sistemas $3Fe/2Cu$ FM e $4Fe/2Cu$ FM. Vemos que a presença de átomos de Cu mais perto da superfície, influencia no magnetismo dos átomos de Fe da mesma.

Os orbitais $4p$ experimentam uma grande diminuição da população nas camadas I – 1, I e S em comparação às camadas intermediárias. Como consequência, observa-se na Tabela 6.1 que existe uma carga Q^P positiva nas camadas I – 1, I e S. Nas cargas de volume Q^V observa-se que esta apresenta formação de cargas positivas significativas, nas camadas I – 1 e S.

Da Tabela 6.1, observa-se que para a configuração de spin AFM os momentos $4s$ e $4p$ são alinhados paralelamente aos orbitais $3d$ para todas as camadas. A maior magnitude do momento magnético do orbital $3d$ está na camada S com momento de $2.53 \mu_B$. Vemos que o valor deste momento magnético do orbital $3d$ na superfície também é menor em comparação ao momento $3d$ ($3.01 \mu_B$) do sistema $5Fe/2Cu$ (+--++) na superfície e similar à magnitude do momento $3d$ ($2.53 \mu_B$) do sistema $4Fe/2Cu$ (-+++). As populações de Mulliken dos orbitais de valência seguem um comportamento similar ao da configuração de spin FM, com formação de cargas Q^P positivas nas camadas I – 1, I e S devido a uma grande diminuição da população dos orbitais $4p$ em comparação às outras MC. Nesta configuração de spin, também observa-se formação de cargas de volume Q^V positivas nas MC I – 1 e S.

Na Tabela 6.2 apresentamos os momentos magnéticos e populações de Mulliken nos orbitais de valência $3d$, $4s$ e $4p$, as cargas Q^P e Q^V nos átomos de Cu nas MC I – 1 e I do sistema $4Fe/2(FeCu)/1Cu$ para as configurações de spin consideradas. Observa-se que na configuração de spin FM existe uma grande polarização de spin dos orbitais $3d$ do Cu, com maior momento magnético na camadas I de $0.14 \mu_B$. Os momentos magnéticos $4s$ e $4p$ são alinhados antiparalelamente aos momentos $3d$, mas diferentemente dos átomos de Fe os momentos $4p$ têm magnitudes maiores que os momentos magnéticos $3d$. As cargas Q^P e Q^V são negativas com maior magnitude na camada I. Observamos que a transferência de carga do Fe para o Cu é muito maior do que no sistema sem interdifusão.

Na Tabela 6.2 observa-se que para a configuração de spin AFM existe uma menor polarização de spin nos orbitais $3d$ em comparação à configuração de spin FM. Os

momentos magnéticos $4s$ e $4p$ são acoplados antiparalelos aos $3d$. As populações dos orbitais de valência mostram que também existe formação de cargas Q^P e Q^V negativas com maior magnitude na camada I. Para esta configuração de spin também observamos que existe uma significativa transferência de carga entre os átomos de Fe e Cu.

Na Tabela 6.3 são mostrados os momentos magnéticos μ^P e μ^V , CH de contato dos orbitais do caroço B_C^{core} , valência $B_C^{valence}$ e total B_C , componentes paralelas B_{\parallel}^D e perpendicular B_{\perp}^D do CH dipolar e a componente principal do gradiente de campo elétrico V_{ZZ} nos átomos de Fe para todas as camadas do sistemas $4Fe/2(FeCu)/1Cu$. Na configuração de spin FM observa-se que existem oscilações nas magnitudes dos momentos magnéticos nas camadas internas à superfície. Comparando com $5Fe/2Cu$, observamos que se obtém um maior momento do Fe na interface, com valor de $\mu^V = 2.49 \mu_B$ na camada I – 1, onde os átomos de Fe tem maior número de vizinhos de Cu. A camada S sempre tem maior valor de μ com respeito às camadas internas, com $\mu^V = 2.85 \mu_B$. Se comparamos este valor de μ^V na camada S com o do sistema $5Fe/2Cu$ FM ($3.3 \mu_B$), observamos uma diminuição na magnitude do μ^V na camada S devido à maior proximidade dos átomos de Cu à superfície; o mesmo se observa na configuração AFM.

Na configuração FM, o CH de contato tem maior magnitude nas MC intermediárias em comparação às MC I – 1, I e S. Isto é devido a que as contribuições dos orbitais de valência são grandes e tem o mesmo sinal que a contribuição dos orbitais do caroço. Nas camadas I – 1, I e S a contribuição dos orbitais de valência tem sinal oposto às contribuições dos orbitais do caroço, como consequência o CHM de contato total é diminuído. Aqui vemos uma diferença de resultados se comparamos com os obtidos nos sistemas sem interdifusão com acoplamento FM nas camadas das interfaces, onde obteve-se que a contribuição dos orbitais de valência era pequena e com o mesmo sinal que os orbitais do caroço. Neste sistema a contribuição dos orbitais de valência na camada I – 1 é 4.1 T com sinal oposto aos orbitais do caroço.

Como no caso dos sistemas sem interdifusão estudados na seção anterior, aqui também encontramos que existe uma proporcionalidade entre a contribuição dos orbitais do caroço ao CHM de contato e o momento magnético μ^V . Os valores para este sistema já estão considerados na Fig. 6.3.

Observa-se da Tabela 6.3 que para ambas as configurações de spin consideradas existe uma anisotropia de spin refletida na magnitude do CHM dipolar nas camadas I e S. As componentes paralela e perpendicular do CHM dipolar B^D são adicionadas ao CHM de

contato B_C na Tabela 6.4. Nas Figs. 6.8 e 6.9 mostram-se os mapas de contornos da densidade de spin, no plano que passa pelos sítios nucleares da camada I, para as configurações de spin FM e AFM respectivamente. Observa-se da Fig. 6.8 que os átomos de Cu são significativamente spin-polarizados paralelos aos momentos $3d$ dos átomos de Fe. As linhas tracejadas indicam a contribuição negativa da densidade de spin $4s$ e $4p$ dos átomos de Cu. Da Fig. 6.9 observa-se que ao redor dos átomos de Cu existem regiões com polarização de spin positiva (linhas solidas) induzida pelos átomos de Fe da camada I e regiões com polarização de spin negativa induzida pelos átomos de Fe com momentos de spin negativos nas camadas adjacentes à camada I.

A Tabela 6.3 mostra também os valores do GCE para este sistema nas camadas I – 1, I, S – 2 e S para ambas as configurações de spin. As maiores magnitudes da componente principal do GCE observa-se na superfície com simetria axial ($\eta = 0$) e com direção perpendicular às camadas. Observamos da Tabela 6.3 que os valores do GCE deste sistema são menores que no sistema $5\text{Fe}/2\text{Cu}$ nas camadas de superfície. Diferentemente dos sistemas sem interdifusão, neste sistema a direção da componente principal do GCE nas camadas I – 1 e I é paralela às camadas e no caso da configuração de spin AFM obtivemos um GCE com sinal negativo na camada I – 1.

Tabela 6.1 Momentos magnéticos de spin μ por orbital (em μ_B), populações e cargas Q^P e Q^V dos átomos de Fe nas MC. Q^P é definida como o número atômico Z menos a soma das populações. Q^V é obtida pela integração da densidade de carga eletrônica na célula de Wigner-Seitz. As notações das configurações de spin começam na superfície e terminam na interface, da esquerda para a direita.

(*) Estado fundamental de spin teórico [96]-[98]. (†) Estado fundamental de spin experimental [85].

(††) Estado fundamental de spin experimental [76], [79], [85].

sistema	configur camada		μ			população			Q^P	Q^V	
	spin		3d	4s	4p	3d	4s	4p			
3Fe/2Cu	+++ (*), (††)	S	2.86	0.07	0.01	6.90	0.60	0.31	0.19	0.11	
		S-1	2.52	-0.03	-0.09	7.00	0.50	0.52	-0.02	0.01	
		I	2.42	0.04	0.00	7.01	0.45	0.34	0.20	0.01	
	—+	S	-2.84	-0.07	0.00	6.88	0.60	0.31	0.21	0.12	
		S-1	-2.22	-0.02	-0.01	7.02	0.51	0.51	-0.04	0.01	
		I	2.14	0.05	0.02	7.04	0.44	0.34	0.18	0.01	
	+++	S	2.56	0.07	0.04	6.91	0.57	0.31	0.21	0.13	
		S-1	-1.69	-0.07	-0.11	7.07	0.51	0.51	-0.09	-0.02	
		I	2.22	0.06	0.05	7.01	0.44	0.34	0.21	0.02	
	4Fe/2Cu	++++ (†)	S	2.84	0.03	-0.03	6.93	0.62	0.35	0.10	0.10
			S-1	2.34	-0.03	-0.06	7.04	0.40	0.41	0.15	-0.04
			S-2	2.45	-0.01	-0.07	7.01	0.51	0.55	-0.07	0.02
I			2.47	0.02	-0.01	7.02	0.43	0.32	0.23	0.00	
++++ fct (†)		S	2.84	0.03	-0.03	6.94	0.65	0.35	0.06	0.08	
		S-1	2.47	-0.02	-0.07	7.02	0.45	0.38	0.15	-0.03	
		S-2	2.52	-0.01	-0.07	7.00	0.55	0.50	-0.05	0.01	
		I	2.45	0.02	-0.01	7.03	0.43	0.32	0.22	-0.01	
—++ (*)		S	-2.85	-0.04	0.03	6.91	0.62	0.36	0.11	0.10	
		S-1	-2.03	-0.01	0.02	7.06	0.41	0.40	0.13	-0.05	
		S-2	2.14	0.02	-0.03	7.03	0.52	0.54	-0.09	0.02	
		I	2.50	0.03	-0.02	6.99	0.43	0.32	0.26	0.01	
—++		S	-2.53	-0.06	-0.03	6.93	0.61	0.35	0.11	0.10	
		S-1	1.53	0.06	0.08	7.08	0.41	0.41	0.11	-0.05	
		S-2	-1.74	-0.06	-0.08	7.03	0.51	0.54	-0.08	0.02	
		I	2.13	0.06	0.04	7.02	0.42	0.32	0.24	0.01	
5Fe/2Cu		+++++	S	3.22	0.05	-0.01	6.61	0.43	0.55	0.41	0.12
			S-1	2.54	-0.02	-0.07	6.97	0.49	0.51	0.03	-0.02
	S-2		2.06	0.00	-0.05	7.06	0.45	0.46	0.03	-0.04	
	S-3		2.48	-0.01	-0.09	7.00	0.52	0.54	-0.06	0.01	
	I		2.45	0.02	-0.01	7.02	0.44	0.32	0.22	0.05	
	—+++ (*)	S	-3.24	-0.06	0.00	6.58	0.44	0.54	0.44	0.13	
		S-1	-2.23	-0.02	-0.01	6.99	0.51	0.51	-0.01	-0.03	
		S-2	1.91	0.03	0.00	7.06	0.45	0.45	0.04	-0.03	
		S-3	2.41	-0.01	-0.09	7.00	0.51	0.54	-0.05	0.01	
		I	2.38	0.02	-0.01	7.03	0.44	0.32	0.21	0.05	

—++	S	-3.22	-0.04	0.02	6.61	0.43	0.55	0.41	0.13	
	S-1	-2.53	0.02	0.08	6.96	0.49	0.51	0.04	-0.02	
	S-2	-1.74	-0.03	0.00	7.08	0.45	0.44	0.03	-0.04	
	S-3	2.20	0.03	0.00	7.01	0.53	0.54	-0.08	0.01	
	I	2.45	0.03	-0.02	7.00	0.44	0.32	0.24	0.05	
+++	S	3.23	0.06	0.00	6.58	0.44	0.55	0.43	0.13	
	S-1	2.19	0.02	0.02	6.99	0.50	0.50	0.01	-0.02	
	S-2	-1.73	-0.06	-0.05	7.05	0.45	0.46	0.04	-0.03	
	S-3	2.09	0.03	0.01	7.02	0.52	0.53	-0.07	0.01	
	I	2.39	0.03	-0.02	7.01	0.44	0.32	0.23	0.05	
++++	S	3.01	0.08	0.09	6.59	0.42	0.54	0.45	0.15	
	S-1	-1.63	-0.07	-0.09	7.03	0.49	0.50	-0.02	-0.02	
	S-2	1.79	0.06	0.07	7.01	0.44	0.45	0.10	-0.02	
	S-3	-1.65	-0.06	-0.10	7.05	0.51	0.54	-0.10	0.00	
	I	2.04	0.05	0.04	7.05	0.43	0.32	0.20	0.04	
4Fe/2(FeCu)/ 1Cu	+++++	S	2.82	0.06	0.00	6.94	0.61	0.29	0.16	0.10
	S-1	2.50	-0.03	-0.07	7.02	0.48	0.50	0.00	0.00	
	S-2	2.24	0.01	-0.06	7.03	0.49	0.47	0.01	-0.05	
	S-3	2.49	0.00	-0.04	7.02	0.48	0.46	0.04	0.02	
	I	2.43	0.04	0.01	7.04	0.46	0.30	0.20	0.06	
	I-1	2.55	0.05	0.04	7.04	0.44	0.27	0.25	0.19	
+++++	S	2.53	0.06	0.03	6.93	0.58	0.29	0.20	0.12	
	S-1	-1.34	-0.07	-0.09	7.10	0.48	0.48	-0.06	-0.01	
	S-2	1.82	0.05	0.07	6.99	0.48	0.46	-0.07	-0.02	
	S-3	-1.62	-0.05	-0.06	7.09	0.47	0.44	0.00	0.01	
	I	1.86	0.09	0.09	7.07	0.47	0.32	0.14	0.05	
I-1	-2.28	-0.08	-0.06	7.08	0.43	0.26	0.23	0.18		

↑

Continuação da Tabela 6.1

Tabela 6.2 Momentos magnéticos de spin μ por orbital (em μ_B), populações e cargas Q^P e Q^V dos átomos de Cu em MC adjacentes à interface de Fe nos sistemas nFe/2Cu (n = 3, 4 e 5), e nas camadas de interdifusão I - 1 e I do sistema 4Fe/2(FeCu)/1Cu. Q^P é definida como o número atômico Z menos a soma das populações. Q^V é obtida pela integração da densidade de carga eletrônica na célula de Wigner-Seitz.

sistema	configur. camada		μ			população			Q^P	Q^V
	spin		3d	4s	4p	3d	4s	4p		
3Fe/2Cu	+++	I - 1	0.07	-0.03	-0.05	9.73	0.76	0.57	-0.06	-0.02
	---	I - 1	0.06	-0.03	-0.06	9.72	0.75	0.57	-0.04	-0.02
	+++	I - 1	0.06	-0.03	-0.06	9.72	0.75	0.57	-0.04	-0.02
4Fe/2Cu fct	++++	I - 1	0.07	-0.03	-0.04	9.73	0.76	0.57	-0.06	-0.01
	++++	I - 1	0.07	-0.04	-0.05	9.73	0.76	0.59	-0.08	-0.02
	---++	I - 1	0.07	-0.03	-0.04	9.73	0.76	0.58	-0.07	-0.01
	++---	I - 1	0.06	-0.02	-0.06	9.72	0.75	0.57	-0.04	-0.01
5Fe/2Cu	+++++	I - 1	0.07	-0.03	-0.04	9.73	0.76	0.58	-0.07	-0.04
	---+++	I - 1	0.07	-0.03	-0.05	9.73	0.76	0.58	-0.07	-0.04
	---++	I - 1	0.07	-0.03	-0.05	9.73	0.76	0.58	-0.07	-0.04
	++---	I - 1	0.07	-0.03	-0.04	9.73	0.76	0.58	-0.07	-0.03
	++++-	I - 1	0.06	-0.03	-0.06	9.73	0.75	0.57	-0.05	-0.03
4Fe/2(FeCu)/ 1Cu	+++++	I	0.14	-0.08	-0.18	9.68	0.78	0.74	-0.20	-0.16
	+++++	I - 1	0.09	-0.05	-0.09	9.72	0.76	0.60	-0.08	-0.10
	++++-	I	-0.01	0.02	0.02	9.68	0.79	0.72	-0.19	-0.16
	++++-	I - 1	-0.03	0.03	0.04	9.70	0.75	0.59	-0.04	-0.08

Tabela 6.3 Momento magnético μ^P , momento magnético de volume μ^V (em μ_B), CHM de contato dos orbitais do caroço B_C^{core} , valência $B_C^{valence}$ e total B_C (em T), componentes paralela B_{\parallel}^D e perpendicular B_{\perp}^D do CHM dipolar (em T) e componente principal do gradiente de campo elétrico V_{ZZ} (em 10^{17} V/cm²) dos átomos de Fe nas MC. μ^P é definido como a soma dos momentos magnéticos dos orbitais de valência $3d$, $4s$ e $4p$ da Tabela 6.1. μ^V é definido como a integral da densidade de spin dentro de uma célula de Wigner-Seitz.

(*) Estado fundamental de spin teórico [96]-[98]. (†) Estado fundamental de spin experimental [85].

(††) Estado fundamental de spin experimental [76], [79], [85].

sistema	configur. camada Spin		μ^P	μ^V	B_C^{core}	$B_C^{valence}$	B_C	B_{\parallel}^D	B_{\perp}^D	V_{ZZ}
3Fe/2Cu	+++ (*)(††)	S	+2.94	+2.89	-28.4	+4.3	-24.1	-1.6	+3.2	5.10
		S-1	+2.40	+2.41	-24.8	-7.4	-32.2			
		I	+2.46	+2.37	-24.0	-0.4	-24.4	-0.3	+0.6	1.79
	—+	S	-2.91	-2.88	+28.3	-5.5	+22.8	+1.4	-2.7	5.26
		S-1	-2.25	-2.16	+21.9	-1.3	+20.6			
		I	+2.21	+2.09	-21.1	+6.3	-14.8	-0.3	+0.6	2.48
	+++	S	+2.67	+2.55	-25.4	+8.6	-16.8	-1.7	+3.4	7.22
		S-1	-1.87	-1.68	+16.7	-10.4	+6.3			
		I	+2.33	+2.17	-22.0	+5.6	-16.4	-0.4	+0.8	2.63
	4Fe/2Cu	++++ (†)	S	+2.84	+2.84	-28.2	+1.0	-27.2	-1.6	+3.3
S-1			+2.25	+2.23	-23.1	-7.7	-30.8			
S-2			+2.37	+2.35	-24.2	-6.0	-30.2			
I			+2.48	+2.41	-24.4	-1.0	-25.4	-0.1	+0.2	0.35
++++ fct (†)		S	+2.84	+2.85	-28.1	+1.3	-26.8	-1.8	+3.5	6.37
		S-1	+2.38	+2.35	-24.4	-7.2	-31.6			
		S-2	+2.44	+2.43	-24.9	-6.0	-30.9			
		I	+2.46	+2.39	-24.3	-1.2	-25.5	-0.1	+0.2	0.34
—++ (*)		S	-2.86	-2.86	+28.3	-3.5	+24.8	+1.2	-2.5	5.74
		S-1	-2.02	-1.96	+20.0	-0.3	+19.7			
		S-2	+2.13	+2.07	-21.1	+1.2	-19.9			
		I	+2.51	+2.45	-24.8	+0.0	-24.8	+0.2	-0.4	0.51
+++		S	-2.62	-2.52	+25.1	-8.5	+16.6	+1.8	-3.7	8.29
		S-1	+1.67	+1.52	-15.1	+7.0	-8.1			
	S-2	-1.88	-1.71	+17.2	-8.3	+8.9				
	I	+2.23	+2.09	-21.1	+5.3	-15.8	-0.05	+0.1	0.72	
5Fe/2Cu	+++++	S	+3.26	+3.30	-32.7	+2.8	-29.9	-1.1	+2.2	5.34
		S-1	+2.45	+2.46	-25.1	-7.2	-32.3			
		S-2	+2.01	+1.97	-20.3	-6.1	-26.4			1.19
		S-3	+2.38	+2.39	-24.5	-6.1	-30.6			
		I	+2.46	+2.39	-24.2	-1.8	-26.0	-0.3	+0.6	1.25

—+++	S	-3.30	-3.32	+32.9	-5.9	+27.0	+0.8	-1.6	6.07	
	S-1	-2.26	-2.18	+22.0	-0.8	+21.2				
	S-2	+1.94	+1.84	-18.8	+1.3	-17.5			2.23	
	S-3	+2.31	+2.31	-23.8	-5.8	-29.6				
	I	+2.39	+2.32	-23.5	-2.2	-25.7	-0.08	+0.16	1.55	
—++	S	-3.24	-3.29	+32.6	-1.3	+31.3	+0.9	-1.8	5.60	
	S-1	-2.43	-2.44	+25.1	+6.5	+31.6				
	S-2	-1.77	-1.68	+17.1	-1.0	+16.1			2.55	
	S-3	+2.23	+2.13	-21.7	+1.7	-20.0				
	I	+2.46	+2.39	-24.2	-0.1	-24.3	+0.1	-0.2	1.71	
+++	S	+3.29	+3.32	-32.8	+6.7	-26.1	-1.0	+2.1	6.13	
	S-1	+2.23	+2.15	-21.6	+0.2	-21.4				
	S-2	-1.84	-1.69	+17.1	-8.2	+8.9			0.46	
	S-3	+2.13	+2.03	-20.6	+1.3	-19.3				
	I	+2.40	+2.34	-23.7	+0.4	-23.3	-0.2	+0.4	0.28	
++++	S	+3.18	+3.09	-30.7	+11.4	-19.3	-1.7	+3.4	9.33	
	S-1	-1.79	-1.60	+16.2	-9.0	+7.2				
	S-2	+1.92	+1.74	-17.8	+6.3	-11.5			2.59	
	S-3	-1.81	-1.62	+16.3	-8.6	+7.7				
	I	+2.13	+2.00	-20.2	+4.6	-15.6	-0.3	+0.6	2.14	
4Fe/2(FeCu)/ 1Cu	+++++	S	+2.88	+2.85	-28.0	+2.7	-25.3	-1.6	+3.2	4.74
		S-1	+2.40	+2.40	-24.6	-5.3	-29.9			
		S-2	+2.19	+2.15	-22.0	-5.3	-27.3			0.54
		S-3	+2.45	+2.40	-24.6	-4.7	-29.3			
		I	+2.48	+2.37	-24.0	+0.1	-23.9	+0.2	-0.5	2.01
		I-1	+2.64	+2.49	-25.3	+4.1	-21.2			1.61
	+++-	S	+2.62	+2.52	-25.1	+6.7	-18.4	-1.6	+3.2	6.60
		S-1	-1.50	-1.34	+13.2	-8.8	+4.4			
		S-2	+1.94	+1.77	-18.0	+5.9	-12.1			1.92
		S-3	-1.73	-1.59	+15.8	-6.2	+9.6			
		I	+2.04	+1.83	-18.4	+11.5	-6.9	+0.2	-0.5	1.99
		I-1	-2.42	-2.24	+22.6	-8.8	+13.8			-2.74

↑

Continuação da Tabela 6.3

Tabela 6.4 CH de contato B_C , componentes perpendicular (\perp) e paralela (\parallel) do CHM dipolar B^D e CHM total B (em T) nas camadas de superfície de Fe.

(*) Estado fundamental de spin teórico [96]-[98]. (†) Estado fundamental de spin experimental [85].

(††) Estado fundamental de spin experimental [76], [79], [85].

sistema	configuração spin	direção magnetização	B_C	B^D	B
3Fe/2Cu	+++ (*)(††)	\perp	-24.1	+3.2	-20.9
		\parallel	-24.1	-1.6	-25.7
	—+	\perp	+22.8	-2.7	+20.1
		\parallel	+22.8	+1.4	+24.2
	++	\perp	-16.8	+3.4	-13.4
		\parallel	-16.8	-1.7	-18.5
4Fe/2Cu	++++ (†)	\perp	-27.2	+3.3	-23.9
		\parallel	-27.2	-1.6	-28.8
	++++ fct (†)	\perp	-26.8	+3.5	-23.3
		\parallel	-26.8	-1.8	-28.6
	—++ (*)	\perp	+24.8	-2.5	+22.3
		\parallel	+24.8	+1.2	+26.0
—++	\perp	+16.6	-3.7	+12.9	
	\parallel	+16.6	+1.8	+18.4	
5Fe/2Cu	+++++	\perp	-29.8	+2.2	-27.6
		\parallel	-29.8	-1.1	-30.9
	—+++ (*)	\perp	+27.0	-1.6	+25.4
		\parallel	+27.0	+0.8	+27.8
	—+++	\perp	+31.3	-1.8	+29.5
		\parallel	+31.3	+0.9	+32.2
++---	\perp	-26.1	+2.1	-24.0	
	\parallel	-26.1	-1.0	-27.1	
+---+	\perp	-19.3	+3.4	-15.9	
	\parallel	-19.3	-1.7	-21.0	
4Fe/2(FeCu)/1Cu	+++++	\perp	-25.3	+3.2	-22.1
		\parallel	-25.3	-1.6	-26.9
	+---+	\perp	-18.4	+3.2	-15.2
		\parallel	-18.4	-1.6	-20.0

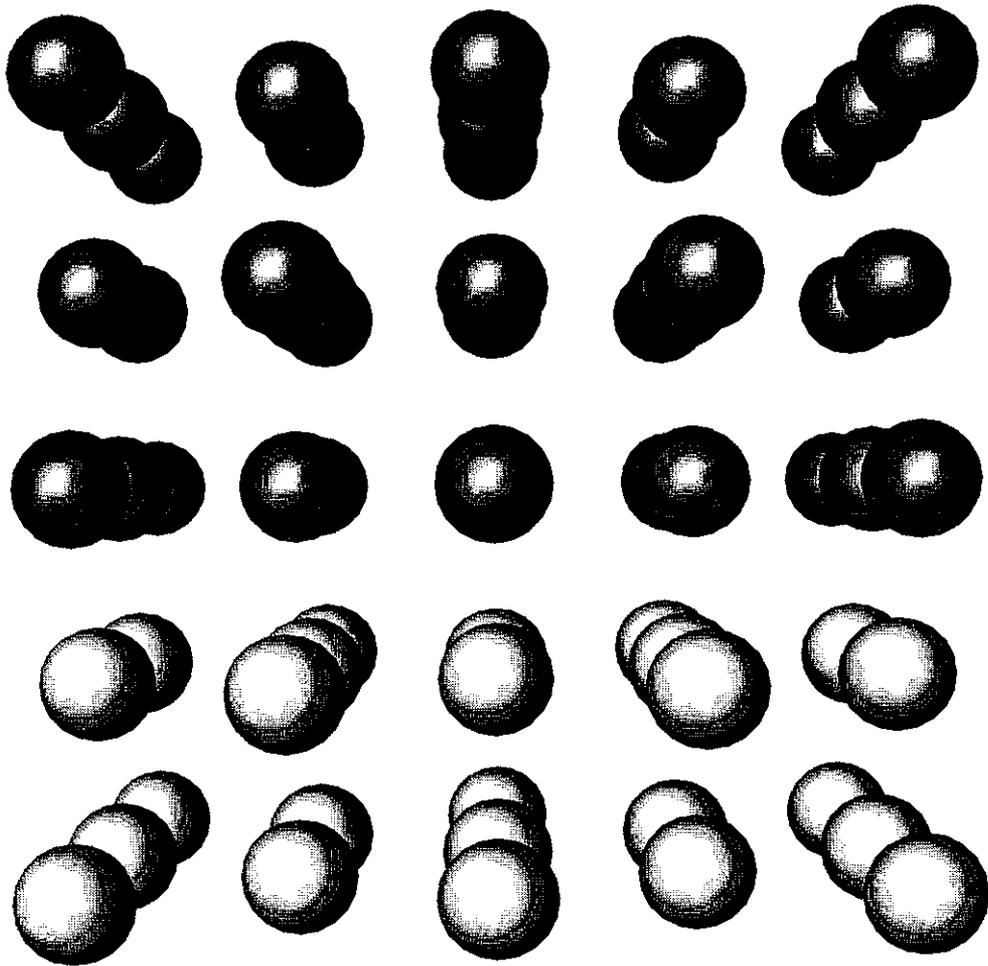


Fig. 6.1 Representação do aglomerado 3Fe/2Cu. As esferas escuras representam os átomos de Fe, as esferas mais claras representam os Cu.

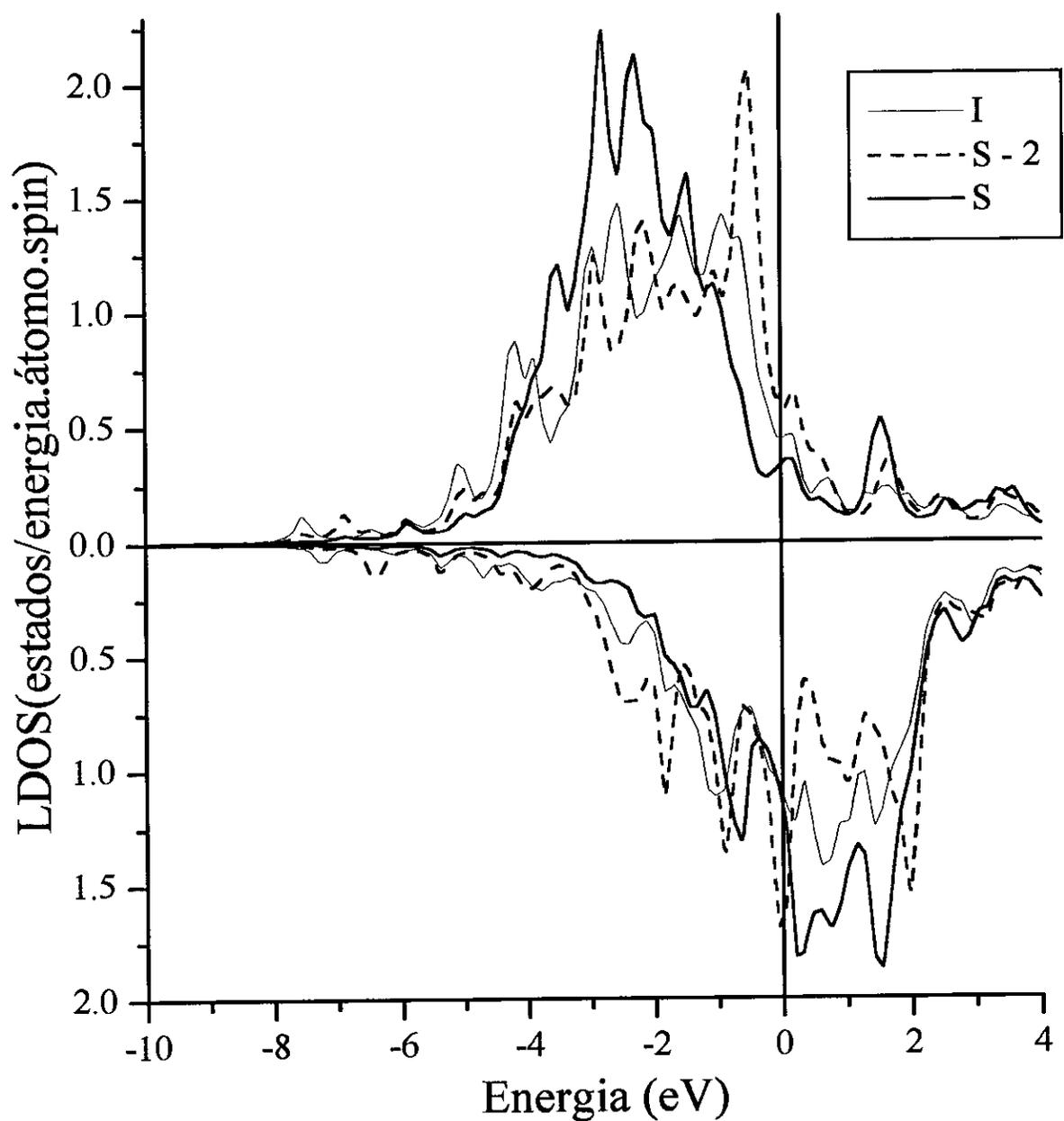


Fig. 6.2 Densidades de estado locais (LDOS) dos orbitais de valência $3d + 4s + 4p$ do Fe nas camadas I, S - 2 e S do sistema 5Fe/2Cu FM. A parte superior do gráfico é relativa aos estados de spin positivo.

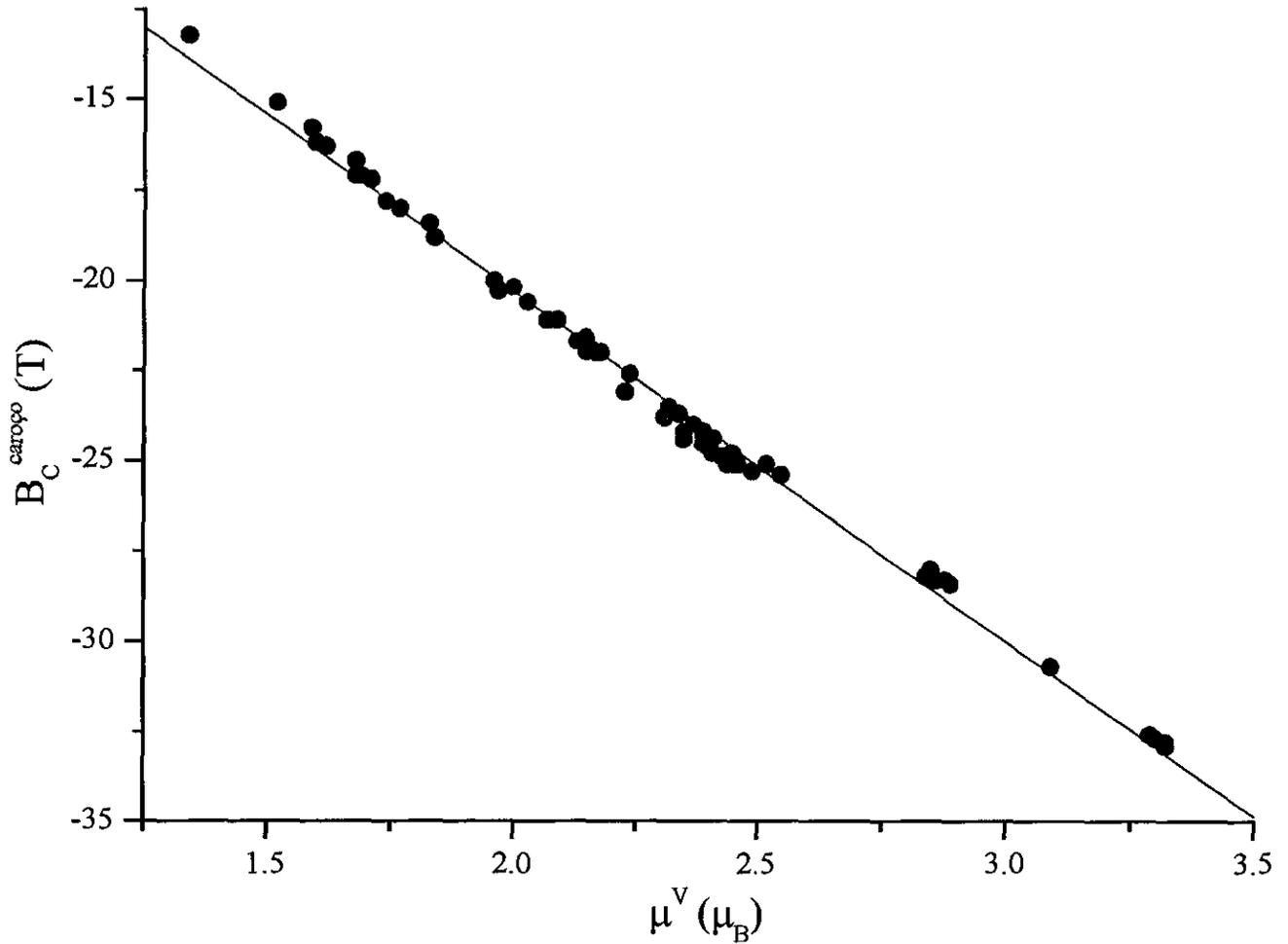


Fig. 6.3 Gráfico representando a proporcionalidade do campo hiperfino de contato dos orbitais do caroço ($B_C^{\text{caroço}}$) ao momento magnético de volume (μ^V), tomados dos valores da tabela III (•). A linha reta é o resultado do ajuste destes valores, com uma constante de proporcionalidade de $-9.75 \text{ T}/\mu_B$.

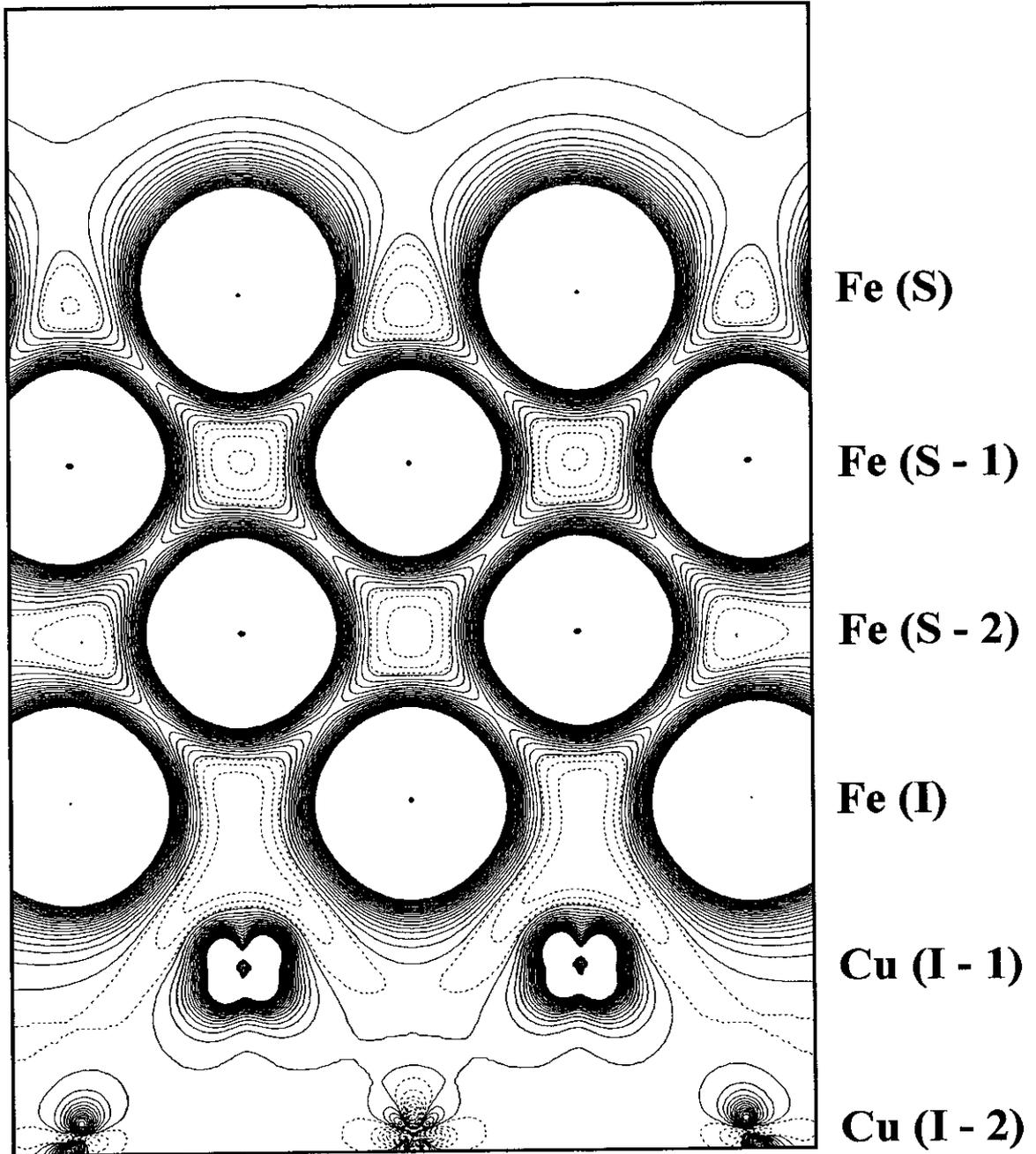


Fig. 6.4 Mapa de contornos da densidade de spin num plano perpendicular às camadas do sistema 4Fe-fct/2Cu FM. Os contornos variam de -0.01 a -0.0001 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} e/a_0^3$, e de 0.0001 a 0.01 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} e/a_0^3$. As linhas cheias representam valores positivos.

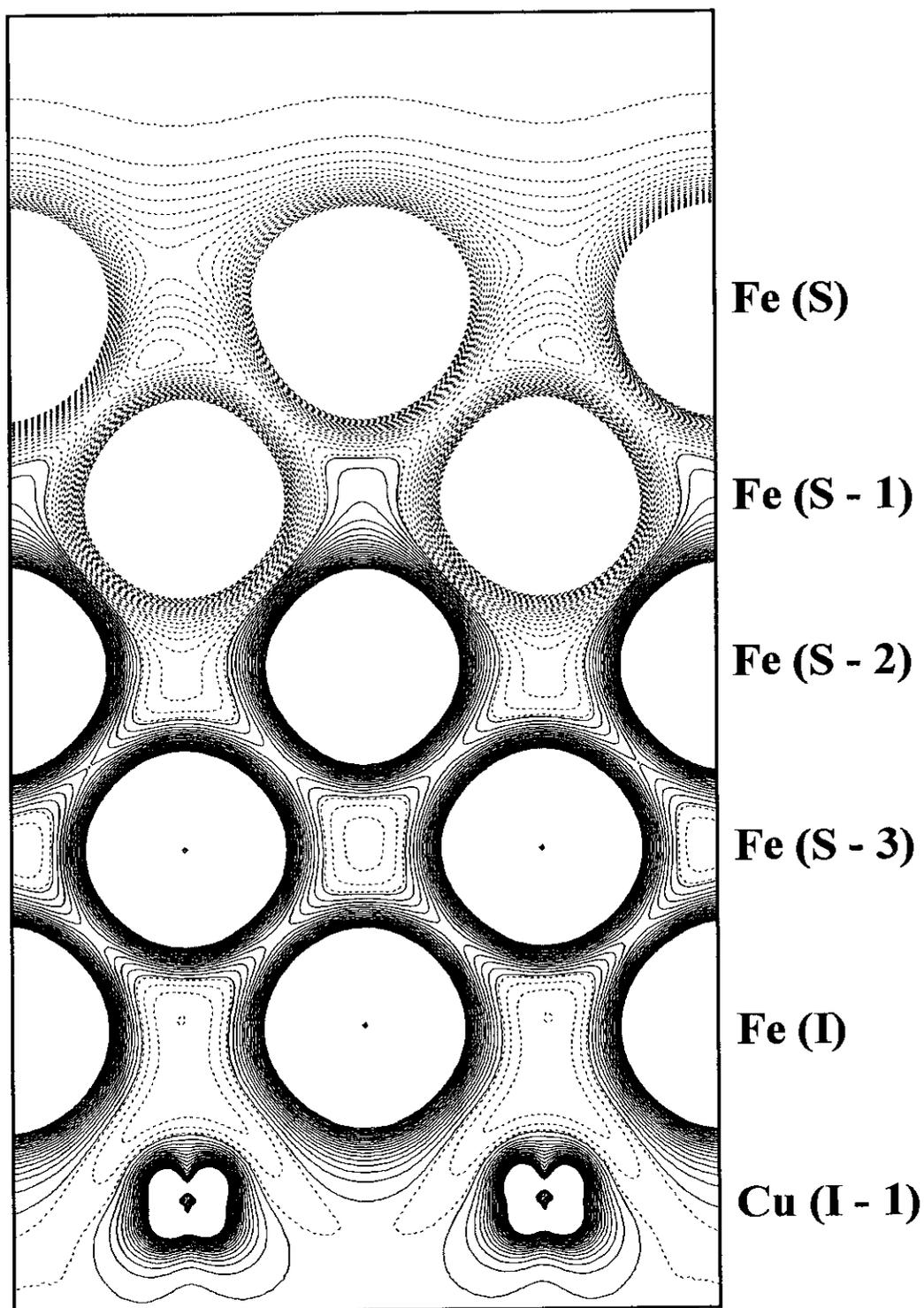


Fig. 6.5 Mapa de contornos da densidade de spin num plano perpendicular às camadas do sistema 5Fe/2Cu com configuração de spin (---+++). Os contornos variam de -0.01 a -0.0001 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} e/a_0^3$, e de 0.0001 a 0.01 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} e/a_0^3$.

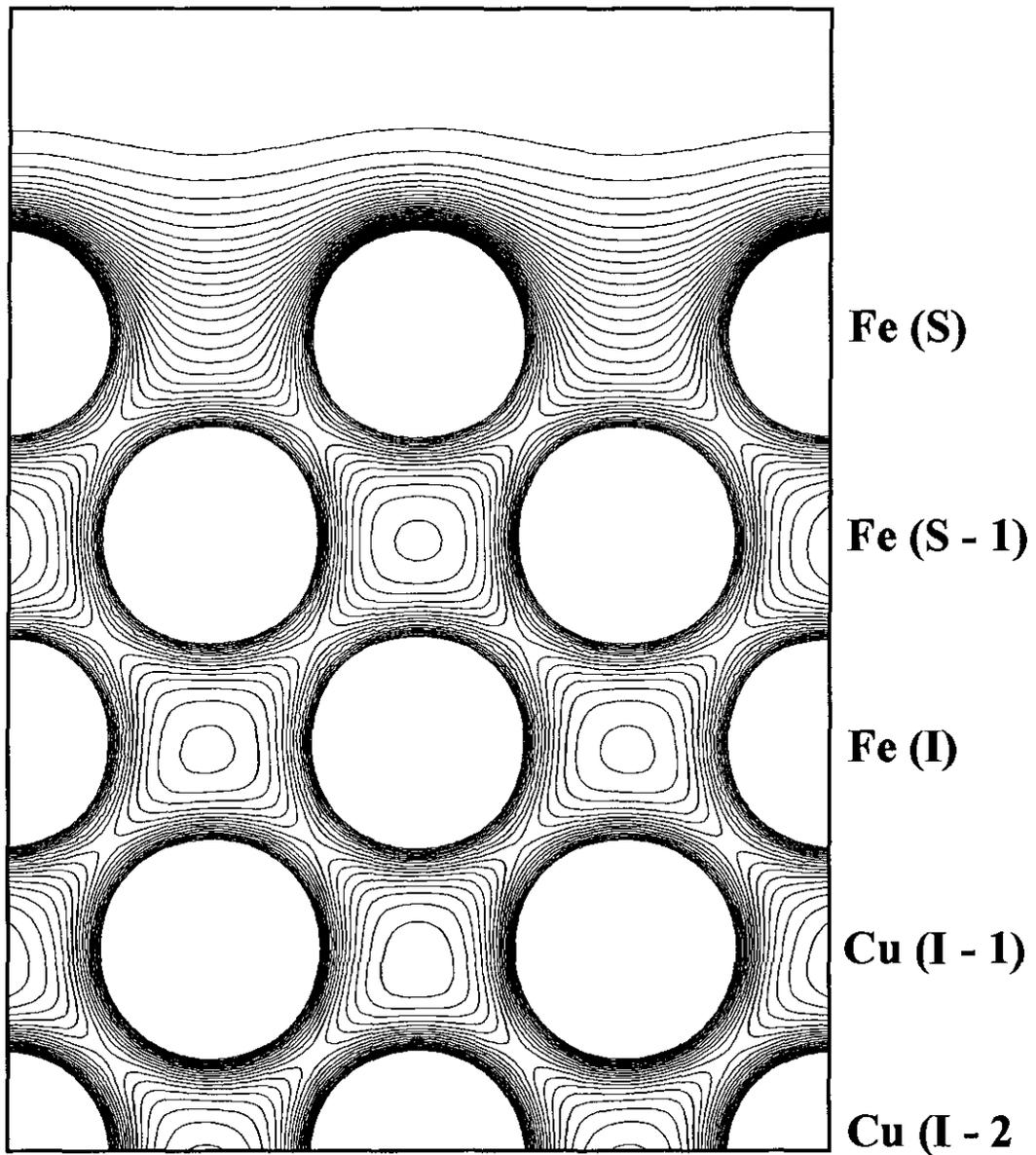


Fig. 6.6 Mapa de contornos da densidade de carga num plano perpendicular às camadas do sistema 3Fe/2Cu FM. Os contornos variam de 0.0 a 0.06 com intervalos de $2.00 \times 10^{-3} e/a_0^3$.

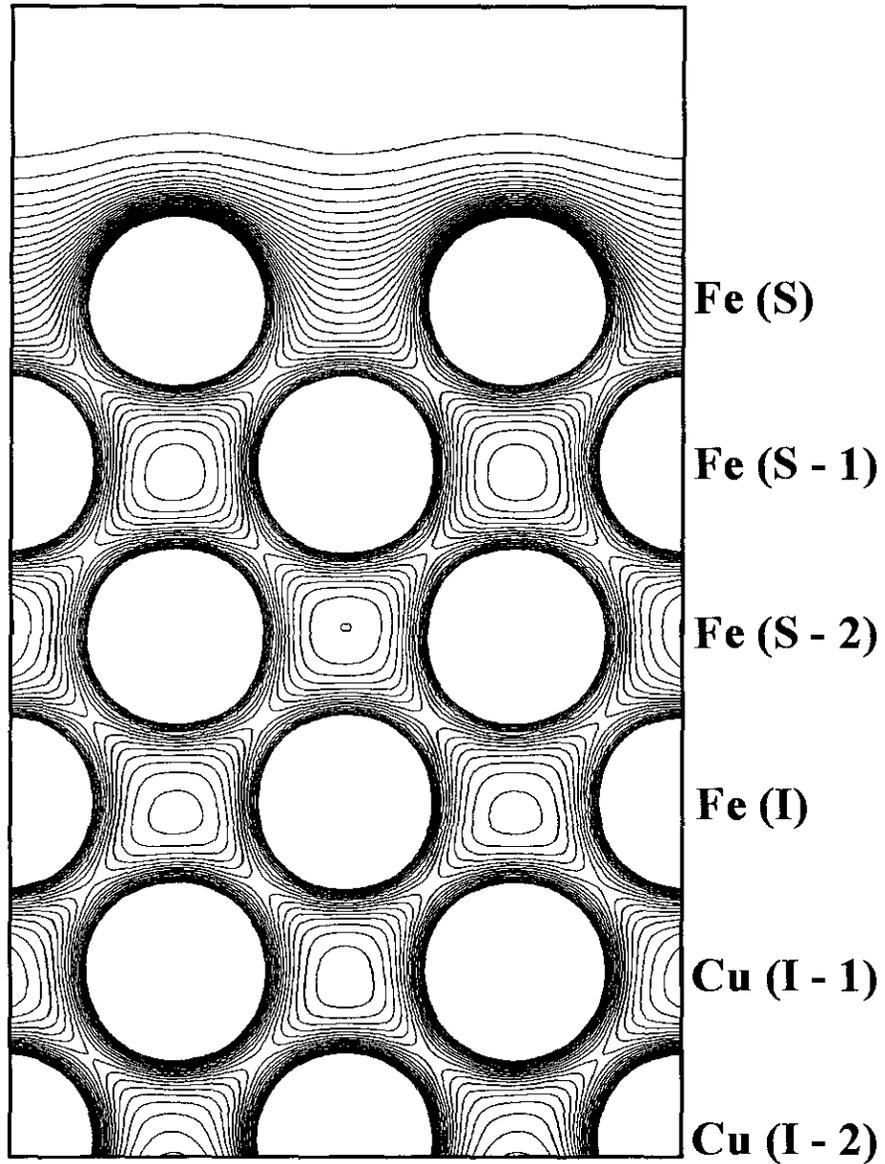


Fig. 6.7 Mapa de contornos da densidade de carga num plano perpendicular às camadas do sistema 4Fe/2Cu com configuração de spin ($-++$). Os contornos variam de 0.0 a 0.06 com intervalos de $2.00 \times 10^{-3} \text{ e} a_0^3$.

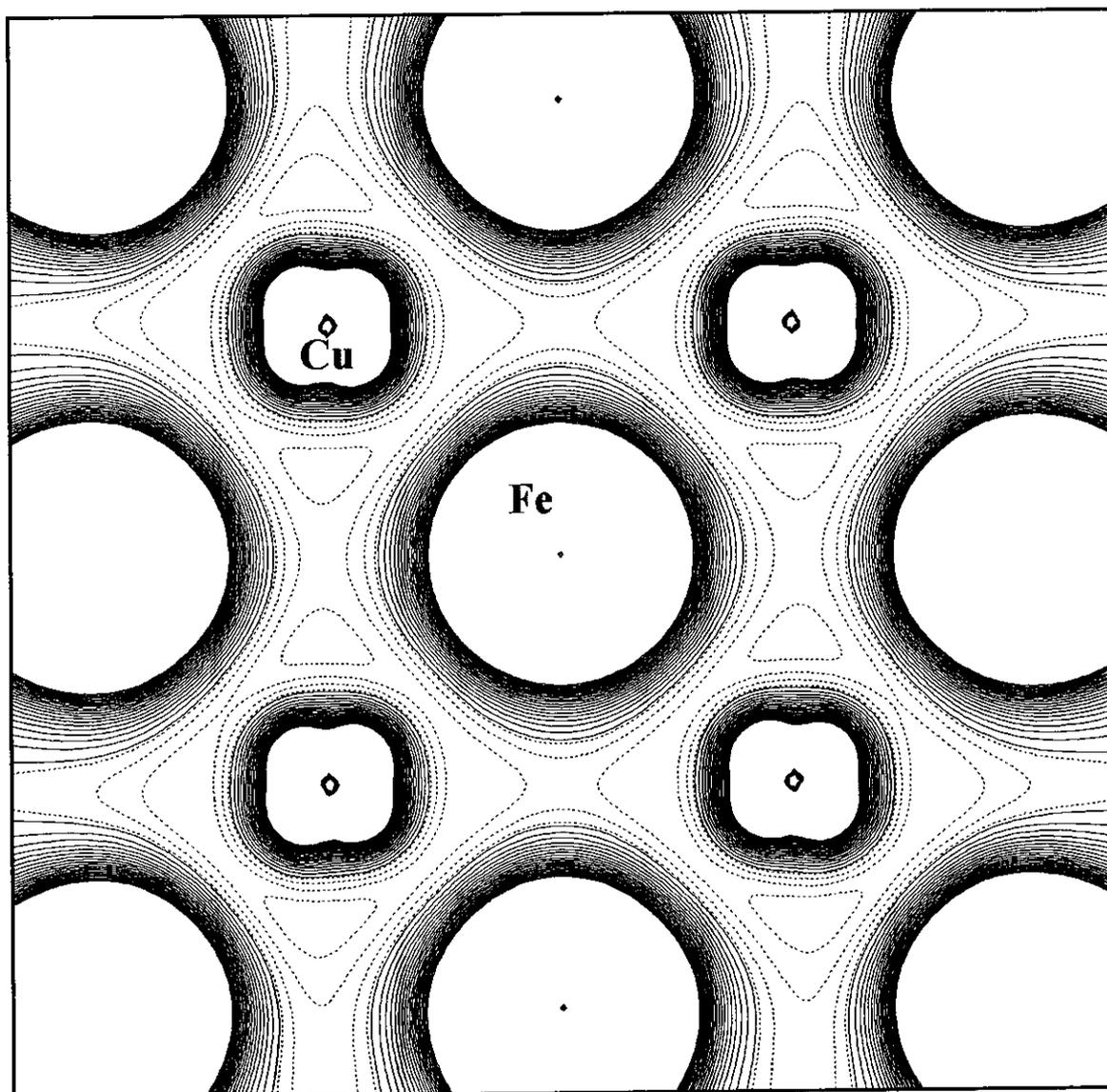


Fig. 6.8 Mapa de contornos da densidade de spin num plano que passa pelos sítios nucleares da camada I do sistema $4\text{Fe}/2(\text{FeCu})/1\text{Cu}$ FM. Os contornos variam de -0.01 a -0.0001 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} e/a_0^3$, e de 0.0001 a 0.01 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} e/a_0^3$.

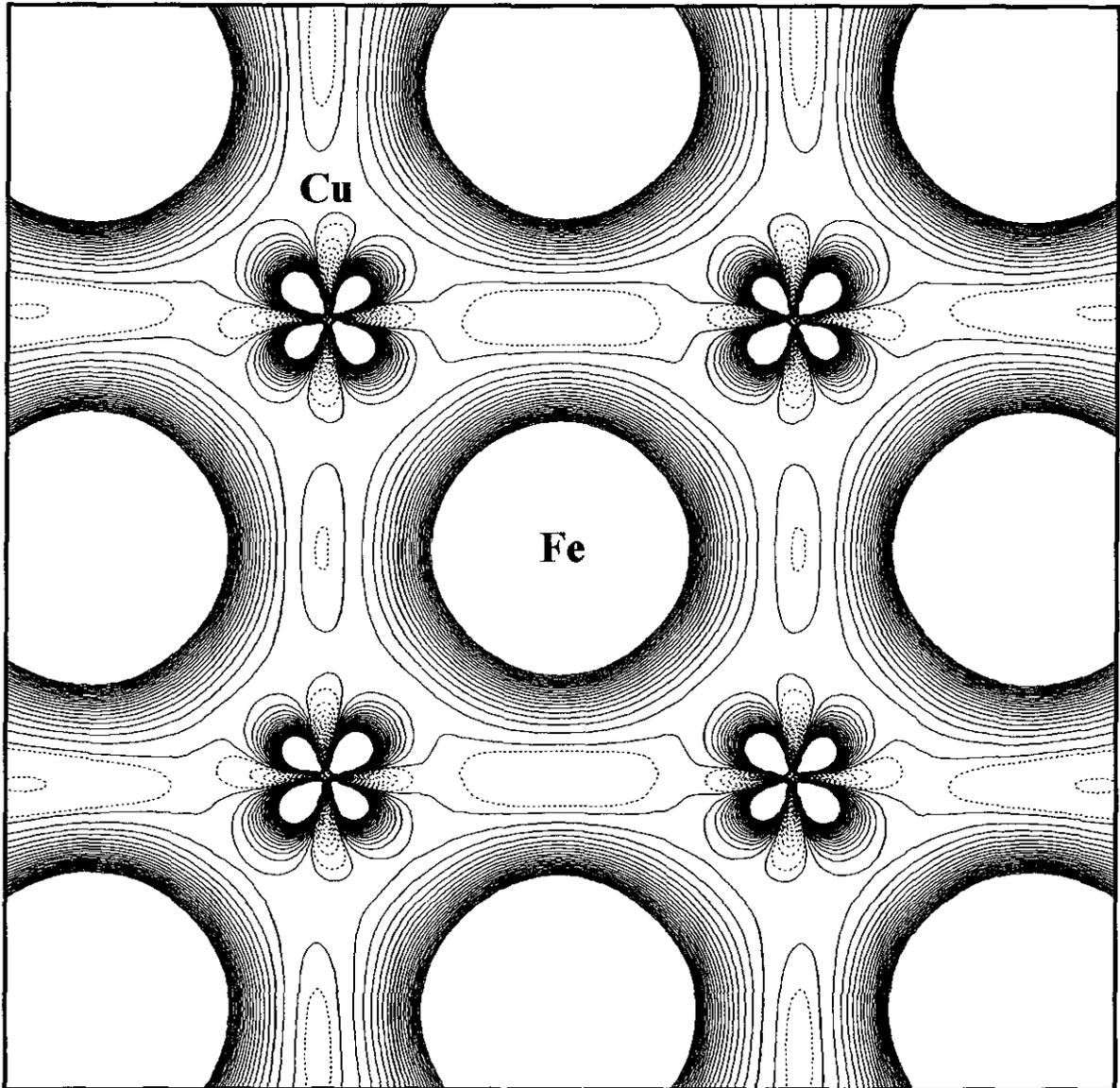


Fig. 6.9 Mapa de contornos da densidade de spin num plano que passa pelos sítios nucleares da camada I do sistema $4\text{Fe}/2(\text{FeCu})/1\text{Cu}$ AFM. Os contornos variam de -0.01 a -0.0001 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} e/a_0^3$, e de 0.0001 a 0.01 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} e/a_0^3$.

CAPÍTULO 7

Interface α -Sn/CdTe(001)

7.1 Introdução

É sabido que a fase semicondutora do α -estanho com estrutura cristalina de diamante é estável a temperaturas inferiores a 13.2 °C [110]. A temperaturas superiores, esta transforma-se na fase metálica beta com estrutura cristalina tetragonal. O parâmetro de rede do estanho em fase alfa é 6.49 Å [111], que é muito próximo do parâmetro de rede do telureto de cádmio (CdTe) com estrutura cristalina zinc-blenda (6.48 Å) [111], com o que é possível realizar crescimento epitaxial de α -Sn sobre o substrato de CdTe, mesmo em temperaturas superiores a 13.2 °C, produzindo a hetero-junção α -Sn/CdTe. É sabido que o Sn em fase alfa é um semicondutor de “gap” zero [112], enquanto que o CdTe é um semicondutor de amplo “gap”. Este “gap” zero do α -estanho pode ser aberto por confinamento quântico [113] em esta hetero-junção e pode ser de grande utilidade em aplicações como microondas e dispositivos infravermelho.

Continenza e colaboradores [113] realizaram cálculos de estrutura eletrônica utilizando o método FLAPW na ADL em super-redes de SnTe₂Cd, SnCd₂Te e Sn₂CdTe na direção (001). Os autores encontraram que o Sn na interface experimenta uma abertura do seu “gap” principalmente na super-rede SnCd₂Te. Trabalhos experimentais [110], [114] mostram que esta abertura do “gap” depende da espessura do filme de Sn, quando esta é comparada com o comprimento de onda de De Broglie dos portadores de carga; quanto maior a espessura do filme menor é a abertura do “gap”. Isto é explicado assumindo que os portadores de carga estão confinados dentro de um poço de potencial unidimensional cuja região de ação é a largura do filme de Sn.

Neste capítulo apresentamos resultados de cálculos de estrutura eletrônica utilizando o método DVM [1],[18],[23] (Cap. 3) para a interface do cristal de Sn com estrutura de diamante crescido sobre o cristal CdTe com estrutura zinc-blende, na direção (001). Consideramos dois classes de interfaces: uma na qual o cristal CdTe termina numa camada de Cd e outra que termina numa camada de Te na interface. Para comparação, também realizamos cálculos de estrutura eletrônica nos cristais α -Sn e CdTe puros. Estamos interessados em estudar as mudanças da densidade de carga eletrônica nas

camadas de interface no α -Sn/CdTe com respeito aos cristais puros. Também queremos determinar qual é a configuração estrutural mais estável na interface e fazer cálculos do GCE (em andamento) nos sítios de Sn, para comparar com medidas de espectroscopia Mössbauer do isótopo ^{119}Sn .

7.2 Detalhes dos cálculos

Para estudar interfaces de Sn alfa crescidas sobre o CdTe na direção (001) consideramos os seguintes aglomerados:

- camadas de Sn alfa sobre CdTe, quando na interface o CdTe termina numa camada de Cd. Este aglomerado foi chamado de α -Sn/CdTe, para indicar que na interface temos uma camada de Cd.
- camadas de Sn alfa sobre CdTe, quando na interface o CdTe termina numa camada de Te. Este aglomerado foi chamado de α -Sn/TeCd, para indicar que na interface temos uma camada de Te.

Para construir modelos nestas interfaces utilizamos a opção introduzida no programa DVM para a construção de bi-cristais (ver seção 3.8.2.2), ou seja a construção de dois cristais independentes. Para a construção do cristal de α -Sn consideramos um total de 12 camadas das quais as 4 primeiras camadas contem átomos que pertencem ao aglomerado. Para a construção do cristal de CdTe consideramos um total de 13 camadas das quais as 5 primeiras contêm átomos que pertencem ao aglomerado: três camadas de Cd (Te) e duas de Te (Cd) para o aglomerado α -Sn/CdTe (α -Sn/TeCd). A construção dos átomos externos neste bicristal foi gerado de forma similar aos filmes de Fe fcc sobre Cu(001) (Cap. 6). Neste caso, acima das camadas de Sn dos aglomerados são colocadas camadas de átomos externos, para simular dois cristais semi-infinitos. Somente estamos interessados em estudar as mudanças nas camadas vizinhas à interface nestas hetero-junções. Os sólidos (aglomerado + “embedding”) estão limitados por uma região de forma cilíndrica com raio 35.0 a. u. e as alturas do α -Sn e CdTe são de 40 a. u. para cada cristal. Como ilustração deste bicristal ver Fig. 3.2.

Os dois aglomerados considerados como modelos de α -Sn sobre CdTe contém 55 átomos cada um. O aglomerado α -Sn/CdTe (α -Sn/TeCd) está composto de 14 átomos de Cd (Te), 16 átomos de Te (Cd) e 25 átomos de Sn. Cada camada contem um determinado número de átomos do aglomerado, mais átomos externos (“embedding”) na mesma

camada. Na Tabela 7.1 mostramos como estão distribuídos os átomos de Cd, Te e Sn nas diferentes camadas nos aglomerados considerados.

A notação utilizada na Tabela 7.1 indica o tipo de átomo que forma a camada e um índice inferior, pelo qual I denota camada da interface, I-1 primeira camada vizinha a interface e assim sucessivamente. A linha tracejada nos indica entre que camadas é considerada a interface.

Para ambos os cristais de α -Sn e CdTe utilizamos estrutura cristalina de diamante (equivalente à estrutura cristalina zinc-blende no cristal de CdTe) e o parâmetro de rede utilizado foi do CdTe (6.48 Å). Esses aglomerados foram inseridos num potencial gerado pela densidade eletrônica e nuclear de um pouco mais de 1.000 átomos externos. A densidades eletrônicas destes átomos externos são obtidas por cálculos atômicos auto-consistentes dentro da aproximação na ADL.

Tabela 7.1 Distribuição dos átomos de Cd, Te e Sn nos aglomerados α -Sn/CdTe e α -Sn/TeCd.

α -Sn/CdTe		α -Sn/TeCd	
Camada	Nº átomos	camada	Nº átomos
Sn _{I-3}	5	Sn _{I-3}	5
Sn _{I-2}	8	Sn _{I-2}	8
Sn _{I-1}	4	Sn _{I-1}	4
Sn _I	8	Sn _I	8
Cd _I	5	Te _I	5
Te _{I-1}	8	Cd _{I-1}	8
Cd _{I-2}	4	Te _{I-2}	4
Te _{I-3}	8	Cd _{I-3}	8
Cd _{I-4}	5	Te _{I-4}	5

Como neste caso estamos tratando com um sistema iônico, já que o cristal de CdTe formado em camadas tem cargas positivas nas camadas de Cd e cargas negativas nas camadas de Te, para a construção do potencial se considera um método de Ewald adaptado para interfaces e superfícies proposto por Parry [30], [31] (seção 3.8.2), para obter o potencial de Coulomb (potencial de Madelung). Para obter o potencial total num determinado ponto da rede de integração tridimensional utilizamos a Eq. (3.33).

Para evitar que parte da carga eletrônica dos átomos do aglomerado migre até os átomos externos, foi feito um corte no potencial atrativo dos átomos externos para simular o princípio de exclusão de Pauli. Este corte foi feito em -0.2 hartrees com um raio de 2.0 a.u. centrado nos núcleos atômicos.

Para efeitos de comparação com as interfaces acima descritas, fizemos também cálculos de estrutura eletrônica nos cristais puros de α -Sn e CdTe, ambos com estrutura cristalina de diamante e parâmetro de rede do CdTe (6.48 \AA). Os aglomerados que representam os cristais puros também estão compostos de 55 átomos e estão distribuídos da mesma forma que os aglomerados (em camadas) que representa a hetero-junção α Sn/CdTe (ou α -Sn/TeCd). O aglomerado de Sn puro é composto de 9 camadas. A este aglomerado nós chamaremos de α -Sn. O cristal de CdTe também está composto por 9 camadas, mas para este consideramos duas configurações estruturais distintas:

- Uma configuração estrutural onde o CdTe puro está composto por 5 camadas de Cd e 4 camadas de Te, com uma camada central de Cd. Este aglomerado será chamado de CdTe(I). Este é apropriado para comparar os resultados com o aglomerado α -Sn/CdTe.
- Uma configuração estrutural onde o CdTe puro está composto por 5 camadas de Te e 4 camadas de Cd, com uma camada central de Te. Este aglomerado será chamado de CdTe(II). Este é apropriado para comparar os resultados com o aglomerado α -Sn/TeCd.

Isto foi feito para o CdTe puro porque queremos ter a forma da densidade de carga eletrônica e populações dos orbitais de valência para ambos os átomos de Cd e Te obtidos no centro do aglomerado, para compara-los com as camadas de interface Cd_I e Te_I dos aglomerados α -Sn/CdTe e α -Sn/TeCd respectivamente. Como já foi observado anteriormente, os átomos centrais do aglomerado são mais bem descritos, pois não sofrem os efeitos espúrios da superfície do mesmo. Na Tabela 7.2 descrevemos como estão distribuídos os átomos de Cd e Te nos aglomerados CdTe(I) e CdTe(II).

Na Tabela 7.2, a camada central está ressaltada entre linhas tracejadas, o índice inferior C indica que se trata da camada “central”, os sítios com índice inferior $C-1$ indicam as primeiras camadas vizinhas à camada central, e assim sucessivamente. Os resultados obtidos nas camadas $C-1$, $C-2$, etc. correspondentes a ambos os lados da camada central C são iguais por critérios de simetria.

Tabela 7.2 Distribuição dos átomos de Cd e Te nos aglomerados CdTe(I) e CdTe(II).

CdTe(I)		CdTe(II)	
camada	Nº átomos	camada	Nº átomos
Cd _{C-4}	5	Te _{C-4}	5
Te _{C-3}	8	Cd _{C-3}	8
Cd _{C-2}	4	Te _{C-2}	4
Te _{C-1}	8	Cd _{C-1}	8
Cd _C	5	Te _C	5
Te _{C-1}	8	Cd _{C-1}	8
Cd _{C-2}	4	Te _{C-2}	4
Te _{C-3}	8	Cd _{C-3}	8
Cd _{C-4}	5	Te _{C-4}	5

Baseados nestes modelos de construção de aglomerados em forma de camadas, podemos observar que a partir da construção dos aglomerados CdTe(I) e CdTe(II) podemos construir os aglomerados α -Sn/CdTe e α -Sn/TeCd respectivamente, se nos aglomerados CdTe(I) e CdTe(II) substituimos quatro camadas com índices inferiores C-1, C-2, C-3 e C-4 de qualquer um dos lados com respeito à camada central C, por camadas de Sn. Com isto nós poderemos comparar camada por camada os resultados obtidos entre os aglomerados dos cristais representando os elementos puros com as interfaces. Por exemplo, nós poderemos comparar as camadas com índices inferiores I, I-1, I-2, I-3, I-4 nas hetero-junções que correspondem ao cristal de CdTe com as camadas com índices inferiores C, C-1, C-2, C-3, C-4 do cristal puro CdTe correspondente, respectivamente.

O critério de convergência considerado nos cálculos auto-consistentes foi uma diferença de $< 10^{-5}$ nas densidades-modelo de carga entre dois ciclos sucessivos. Dividimos a rede tridimensional de pontos em duas regiões: colocamos em torno dos núcleos de todos os átomos nas camadas de interface, e dos átomos centrais nas demais camadas nos aglomerados que simulam a interface, uma esfera de raio igual a 2.2 a. u., onde realizamos uma integração polinomial precisa (regra de Simpson generalizada) sobre uma rede regular; para estas esferas utilizamos 6.000 pontos. Consideramos todos os átomos pertencentes à interface para colocar esferas, porque pretendemos obter a configuração estrutural mais estável nas camadas de interface mediante cálculos de energia total. Colocamos esferas nos átomos centrais nas demais camadas porque queremos calcular o GCE (em andamento) nos sítios de Sn. A utilização de esferas nestes sítios é

importante, já que necessitamos de uma melhor precisão na região do “core” onde a função de onda tem muita oscilação. Na região fora destas esferas e para todos os outros átomos, utilizamos um esquema pseudoaleatório (diophantine) [21],[22] (Cap.4) para gerar a rede tridimensional de pontos, com aproximadamente 1.600 pontos por átomo.

Para obter as ocupações dos orbitais atômicos, foi feita um análise populacional de tipo Mulliken [24], baseada nos coeficientes da expansão LCAO (Eq. 3.1), na qual as populações de recobrimento são distribuídas proporcionalmente ao coeficiente do átomo no orbital do aglomerado. Desta forma podemos obter aproximadamente ocupações dos orbitais atômicos nos átomos do aglomerado. Os orbitais de valência da base considerados no cálculo variacional foram $4d$, $5s$ e $5p$ para os átomos Cd, Te e Sn; os orbitais do caroço internos foram considerados congelados. Os orbitais de valência foram explicitamente ortogonalizados aos orbitais do caroço na primeira iteração. Para calcular os elementos da matriz $[H]$ foi utilizado uma densidade modelo para facilitar o cálculo do termo de interação Coulombiana (ver seção 3.5). A densidade modelo é uma expansão multipolar [25] centrada nos núcleos do aglomerado. Nos presentes cálculos foram considerados termos com $l = 0$ na expansão.

Utilizamos as populações de Mulliken para construir as densidades de estados locais (seção 3.6). Nos átomos de Te e Sn consideramos somente os orbitais $5s$ e $5p$ para a construção da LDOS. Isto será explicado na seção 7.3.2.

Como foi dito anteriormente, as camadas de Cd têm cargas positivas e as cargas de Te são negativas. Para construir as funções de base nos átomos de Cd e Te dos aglomerados, consideramos que estes são ions com carga de $+1.0$ e -1.0 respectivamente, já que cálculos auto-consistentes preliminares indicavam cargas desta ordem de grandeza. Isto também foi considerado nos átomos de Cd e Te externos aos aglomerados. Os átomos de Sn foram considerados neutros. Com isto obtivemos que nossos aglomerados considerados não são neutros, à exceção do aglomerado de α -Sn. Na Tabela 7.3 mostramos o número de átomos de Cd, Te e Sn e as cargas de todos os aglomerados considerados.

Tabela 7.3 Número de átomos e cargas em todos os aglomerados considerados.

aglomerado	N ^o átomos			carga
	Cd	Te	Sn	
α -Sn/CdTe	14	16	25	- 2.0
α -Sn/TeCd	16	14	25	+ 2.0
CdTe(I)	23	32	0	- 9.0
CdTe(II)	32	23	0	+ 9.0
α -Sn	0	0	55	0.0

7.3 Resultados e discussão

7.3.1 Cristais de α -Sn e CdTe puros

Na Tabela 7.4 mostramos as populações de Mulliken dos orbitais de valência $4d$, $5s$, $5p$ e a carga Q^p , nos átomos de Cd e Te dos aglomerados CdTe(I) e CdTe(II) e do átomo de Sn do aglomerado α -Sn.

Tabela 7.4 Populações de Mulliken dos orbitais de valência e carga Q^p nos átomos de Cd, Te e Sn nos aglomerados que representam os cristais puro.

aglomerado	sítio	população			
		$4d$	$5s$	$5p$	Q^p
CdTe(I)	Cd _C	9.95	0.50	0.27	1.28
	Te _{C-1}	10.00	1.96	5.28	-1.24
	Cd _{C-2}	9.95	0.49	0.25	1.31
CdTe(II)	Te _C	10.0	1.96	5.31	-1.27
	Cd _{C-1}	9.95	0.50	0.27	1.28
	Te _{C-2}	10.00	1.96	5.20	-1.16
α -Sn	Sn	9.99	1.66	2.35	0.00

Para cada um dos sítios de Cd e Te na Tabela 7.4, consideramos os átomos centrais em cada camada, porque são os que têm menores efeitos espúrios devido ao truncamento do aglomerado. Nossos valores de referencia das cargas Q^p dos átomos de Cd e Te serão os

das camadas centrais, denominados Cd_C e Te_C dos aglomerados CdTe(I) e CdTe(II) respectivamente. Vemos que a carga Q^P do Cd_C é 1.28, no entanto que do Te_C é -1.27 , o seja que as camadas de Cd e Te no CdTe são polares. Observa-se que estes valores não são exatamente da mesma magnitude e com sinais opostos como deveriam, mas são bastante próximos e podemos considerar que a magnitude da carga dos átomos de Cd e Te oscila entre 1.27-1.28. Nas camadas adjacentes à camada central nos aglomerados CdTe(I) e CdTe(II), observam-se pequenas variações nas magnitudes da carga Q^P com respeito às camadas centrais. Nos sítios Cd_{C-2} e Te_{C-2} vemos que existe bastante diferença nas magnitudes das cargas Q^P , estas deveriam ser de igual magnitude e de sinal oposto. Esta diferença é devido a uma grande despopulação do orbital $5p$ do Te no sítio Te_{C-2} no aglomerado CdTe(II) e é muito diferente da carga Q^P do sítio Te_C . Mesmo assim estes valores serão levados em conta quando compararmos com os resultados dos aglomerados α -Sn/CdTe e α -Sn/TeCd na seção seguinte.

No cálculo do aglomerado α -Sn, as cargas Q^P nas diferentes camadas oscilam ao redor de zero com valores positivos e negativos com magnitude da ordem de 10^{-2} - 10^{-3} . Isso é devido ao erro do cálculo, já que estes valores deveriam ser exatamente zero. Então nós consideramos para as populações dos orbitais de valência e para a carga Q^P do átomo de Sn, aquela obtida pelo média dos átomos centrais de Sn em cada camada, exceto as camadas da superfície do aglomerado. Com este média conseguimos obter valores praticamente iguais a zero para a carga Q^P do Sn.

7.3.2 Interface α -Sn/CdTe e α -Sn/TeCd

Nas Tabelas 7.5 e 7.6 mostramos os valores das populações dos orbitais de valência e cargas Q^P dos átomos de Cd, Te e Sn nas camadas de interface e próximas à interface nas hetero-junções α -Sn/CdTe e α -Sn/TeCd respectivamente. Da Tabela 7.5 observamos que nas camadas da interface e adjacente existe um re-arranjo de cargas. Vemos transferência de carga entre as camadas de Sn próximas à interface Sn_I e Sn_{I-1} , e as camadas de Cd na interface (Cd_I) e camada de Te adjacente à interface (Te_{I-1}). No átomo de Sn na camada de interface aparece uma carga Q^P positiva devida a uma grande despopulação do orbital $5p$ com respeito ao Sn puro (Tabela 7.4). Para balancear, aparece na camada Sn_{I-1} uma carga Q^P negativa devido a um aumento da população do orbital $5p$. Na camada Cd_I aparece uma carga Q^P com um valor menos positivo em comparação à carga do Cd no cristal puro (sítio

Cd_C na Tabela 7.4) devida principalmente a um aumento da população do orbital 5s. No sítio Te_{I-1} vemos uma carga Q^P menos negativa com respeito ao Te no cristal puro devido a uma diminuição da população do orbital 5p. Na camada Cd_{I-2} vemos que não apresenta variação da carga Q^P se o comparamos com o sítio equivalente Cd_{C-2} do aglomerado CdTe(I) (ver Tabela 7.4). Destes resultados vemos que na segunda camada adjacente à interface, a distribuição da carga eletrônica não sente os efeitos da interface.

Tabela 7.5 Populações de Mulliken dos orbitais de valência e carga Q^P nas camadas de interface e camadas próximas à interface do aglomerado α -Sn/CdTe.

aglomerado	sítio	população				Q^P
		4d	5s	5p		
α -Sn/CdTe	Sn _{I-1}	9.99	1.68	2.49	-0.16	
	Sn _I	9.99	1.87	1.96	0.18	
	Cd _I	9.93	0.69	0.28	1.10	
	Te _{I-1}	10.00	1.97	5.21	-1.18	
	Cd _{I-2}	9.95	0.49	0.25	1.31	

Tabela 7.6 Populações de Mulliken dos orbitais de valência e carga Q^P nas camadas de interface e camadas próximas à interface do aglomerado α -Sn/TeCd.

aglomerado	sítio	população				Q^P
		4d	5s	5p		
α -Sn/TeCd	Sn _{I-1}	9.99	1.66	2.36	-0.01	
	Sn _I	9.99	1.85	2.18	-0.02	
	Te _I	10.00	1.94	5.12	-1.06	
	Cd _{I-1}	9.96	0.78	0.19	1.07	
	Te _{I-2}	10.00	1.96	5.19	-1.15	

Na Tabela 7.6 observamos que existe um rearranjo das cargas nas camadas próximas à interface na região do cristal de CdTe ainda maiores, em comparação à Tabela 7.5, e praticamente não acontecem mudanças nas carga Q^P no cristal de Sn na heterojunção α -Sn/TeCd. Observa-se que no átomo de Sn na interface se produz um aumento na população do orbital 5s compensado com uma diminuição da população do orbital 5p. Na camada de Sn adjacente à interface não acontecem mudanças nas populações dos orbitais

de valência. No que concerne a região do cristal CdTe, observamos transferência de carga entre a camada de Te na interface e a camada de Cd adjacente. A carga Q^p é menos negativa no sítio Te_I que no átomo de Te no cristal puro devido a uma diminuição da população $5p$. No átomo de Cd adjacente à interface, vemos um grande aumento da população $5s$ e uma pequena diminuição da população $5p$, originando uma carga Q^p menos positiva que no correspondente átomo de Cd no cristal puro. No átomo de Te no sítio Te_{I-2} , vemos que as populações dos orbitais de valência são similares ao sítio Te_{C-2} do aglomerado CdTe(II), com o que podemos dizer que nesta camada os efeitos perturbativos da interface não tem efeito.

Nas Figs. 7.1 e 7.2 mostramos os mapas de contorno da densidade de carga eletrônica dos orbitais de valência dos aglomerados α -Sn/CdTe e α -Sn/TeCd respectivamente. Nestes mapas não observamos grandes diferenças nas formas dos contornos nas camadas de Cd, Te e Sn na escala utilizada. Maiores detalhes podem ser observados numa escala menor, nas Figs. 7.3 e 7.4, onde mostramos, respectivamente, os mapas de contorno das diferenças entre as densidades de carga eletrônica dos aglomerados α -Sn/CdTe e α -Sn/TeCd e as densidades de carga eletrônica do cristal de α -Sn, na região que corresponde às camadas de Sn, e do CdTe (com Cd ou Te na interface) na região das camadas de Te e Cd.

Na Fig. 7.3 vemos claramente grandes perturbações da densidade de carga na região da interface do aglomerado α -Sn/CdTe, com respeito aos cristais puros. Neste plano observa-se acúmulo da densidade de carga com respeito aos cristais puros, na região de interface devido a que observam-se linhas com valores positivos. Nas camadas de Cd, Te e Sn longe da interface vemos que esta perturbação da densidade de carga é muito menor. Dos valores de Q^p na Tabela 7.5 vimos que na camada de Cd na interface existe acúmulo de carga, mas na camada de Sn na interface existe transferência de carga ao átomo de Sn adjacente. Isto discorda parcialmente com o mapa de contorno da Fig. 7.3 com respeito aos átomos de Sn na interface. Para obtermos uma concordância total devemos investigar outros planos ao redor dos átomos de Sn na interface.

Na Fig. 7.4 também observamos grandes perturbações da densidade de carga na região da interface do aglomerado α -Sn/TeCd com respeito aos cristais puros. Aqui também, nas camadas longe da interface, a perturbação da densidade carga é pequena. No plano desta figura observamos que a diferença da densidade eletrônica na camada de Sn na interface é compatível com cargas próximas de zero como no Sn puro, com regiões

negativas e positivas. Notamos também uma diminuição da densidade de carga na camada de Te na interface, mostrada através de uma presença majoritária de linhas com valores negativos. Comparando esta figura com os valores das cargas Q^p da Tabela 7.6 vemos que existe concordância com as densidades de carga para ambas as camadas de Sn e Te na interface deste aglomerado.

7.3.3 Configuração estrutural na interface

Nós queremos determinar quais das duas configurações estruturais estudadas nos seções anteriores é a mais estável: se filmes de Sn crescidos sobre CdTe na direção (001) quando este termina numa camada de Cd (α -Sn/CdTe), ou si quando este termina numa camada de Te (α -Sn/TeCd).

O primeiro objetivo é calcular o comprimento de ligação Sn-Cd na interface do aglomerado α -Sn/CdTe, e o comprimento de ligação Sn-Te na interface do aglomerado α -Sn/CdTe, mudando somente as distâncias entra as camadas da interface nestes aglomerados. Os outros parâmetros estruturais serão mantidos constantes. Isto foi feito para várias distancias mediante cálculos de energia de dissociação (Eqs. 3.23 e 3.24) dos aglomerados considerados, utilizando as expressões para o cálculo de energia Eq. (2.9), nas quais são consideradas correções de gradiente ao funcional da energia de troca e correlação. Para comparar estes cálculos de energia de dissociação entre os dois aglomerados, temos que compara-los com um mesmo sistema de referência. Já que nossos aglomerados têm distintos número de átomos de Cd e Te, consideramos um aglomerado de referência com 14 átomos de Cd, 14 átomos de Te e 25 átomos de Sn. Isso significa que no aglomerado de α -Sn/CdTe ignoramos 2 átomos de Te, e no α -Sn/TeCd ignoramos 2 átomos de Cd ao construir a rede tridimensional de pontos de integração (seção 3.3). Assim teremos aglomerados com o mesmo sistema de referência. O nosso sistema de referência é o de átomos não interagentes (seção 3.7). Os resultados destes cálculos são mostrados na Fig. 7.5. Desta figura vemos que, para o aglomerado α -Sn/CdTe, encontramos um mínimo absoluto para um comprimento de ligação Sn-Cd na interface de 2.73 Å, enquanto que o aglomerado α -Sn/TeCd não apresenta nenhum mínimo. A distância Sn-Cd de 2.73 Å pode ser comparada ao valor 2.89 Å obtido por Continenza et al.[113] para a super-estrutura SnCd₂Te.

Dos valores da energia de dissociação vemos que a interface mais estável é quando o cristal CdTe termina numa camada de Cd. Vemos que ao aumentar a distância entre as camadas da interface a energia não apresenta um comportamento assintótico estável, como se esperava. Isto é devido a que os aglomerados considerados para simular estas interfaces não são eletricamente neutros, sendo que estes dois aglomerados, quando é aumentada a distância entre o Sn e o CdTe, seguem tendências diferentes. Isto é devido a que existe uma interação potencial Coulombiana entre a densidade eletrônica do Sn e o aglomerado CdTe (carga -2), ou entre a densidade eletrônica do Sn e o aglomerado TeCd (carga $+2$), a qual converge muito devagar.

Destes resultados, podemos concluir que não é conveniente trabalhar com aglomerados com carga, para investigar propriedades estruturais. Vamos refazer estes cálculos considerando aglomerados neutros para ambos tipos de configuração estrutural na interface (em andamento).

Pretendemos também calcular as interações hiperfinas deslocamento isomérico e GCE no Sn puro e Sn na interface, para comparar com medidas de espectroscopia Mössbauer no ^{119}Sn (em andamento).

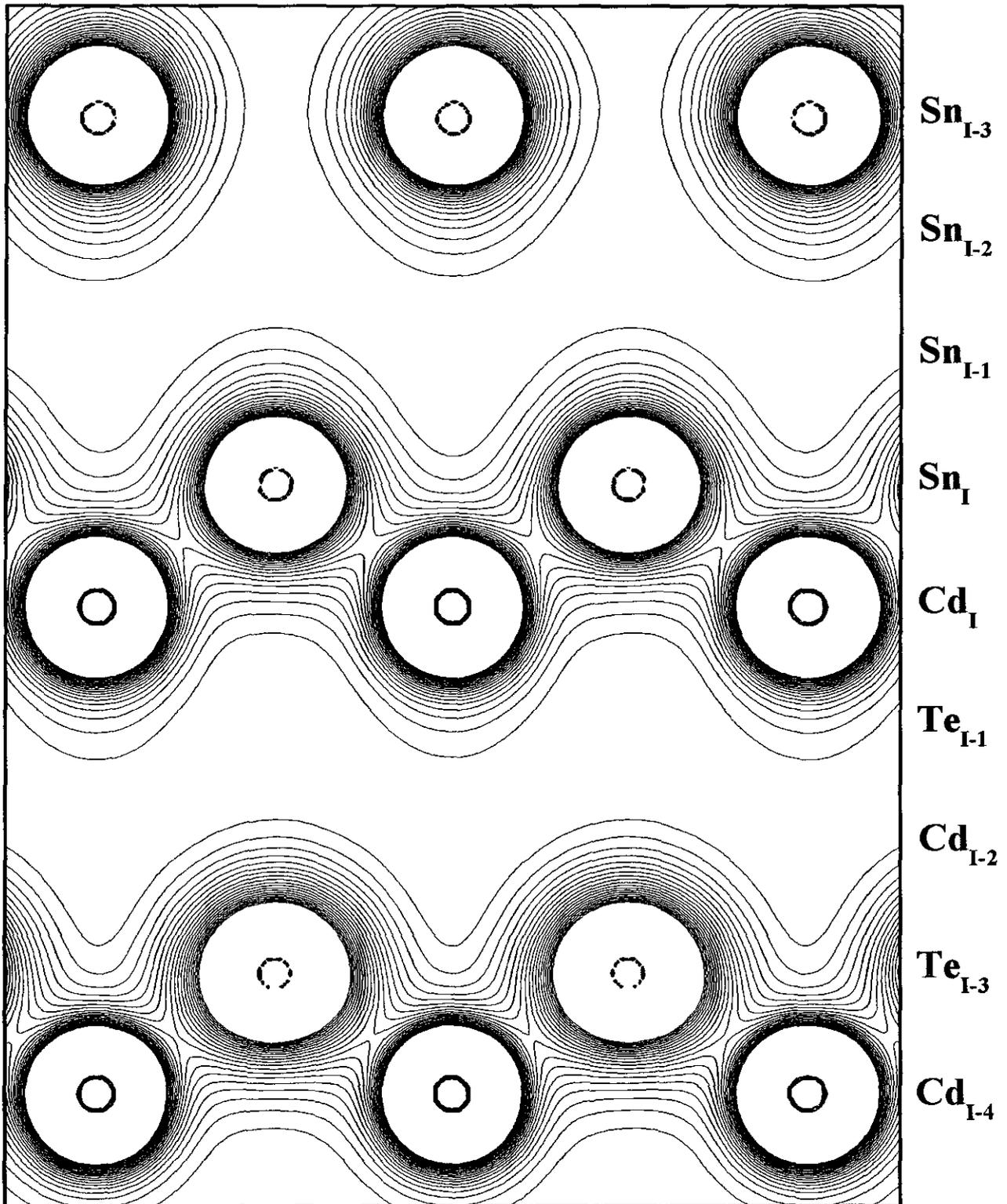


Fig. 7.1 Mapa de contorno da densidade de carga eletrônica num plano perpendicular à interface do aglomerado α -Sn/CdTe. Os contornos variam de 0.0 a $0.1 e/a_0^3$ com intervalos de $5.0 \times 10^{-3} e/a_0^3$.

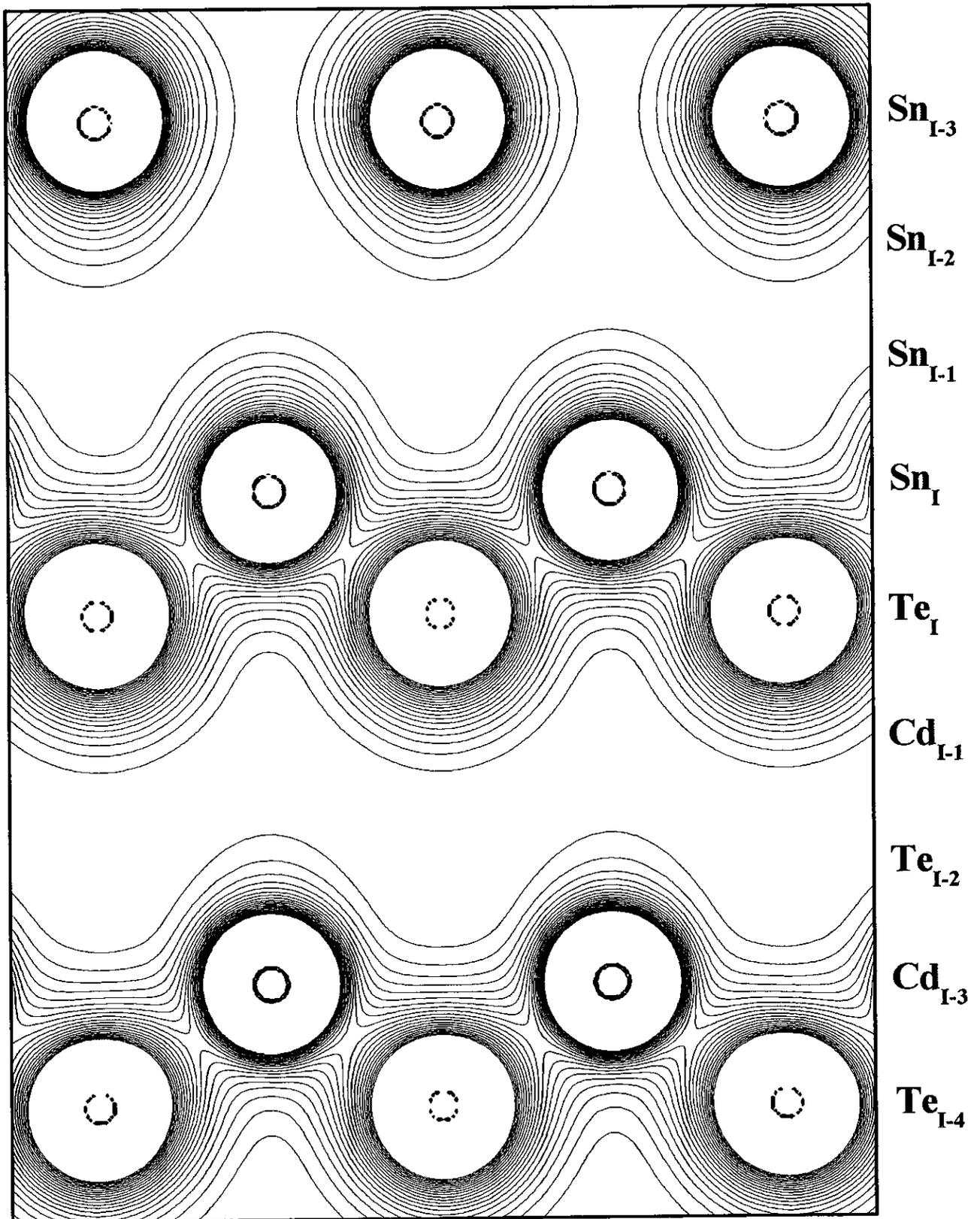


Fig. 7.2 Mapa de contorno da densidade de carga eletrônica num plano perpendicular à interface do aglomerado α -Sn/TeCd. Os contornos variam de 0.0 a $0.1 e/a_0^3$ com intervalos de $5.0 \times 10^{-3} e/a_0^3$.

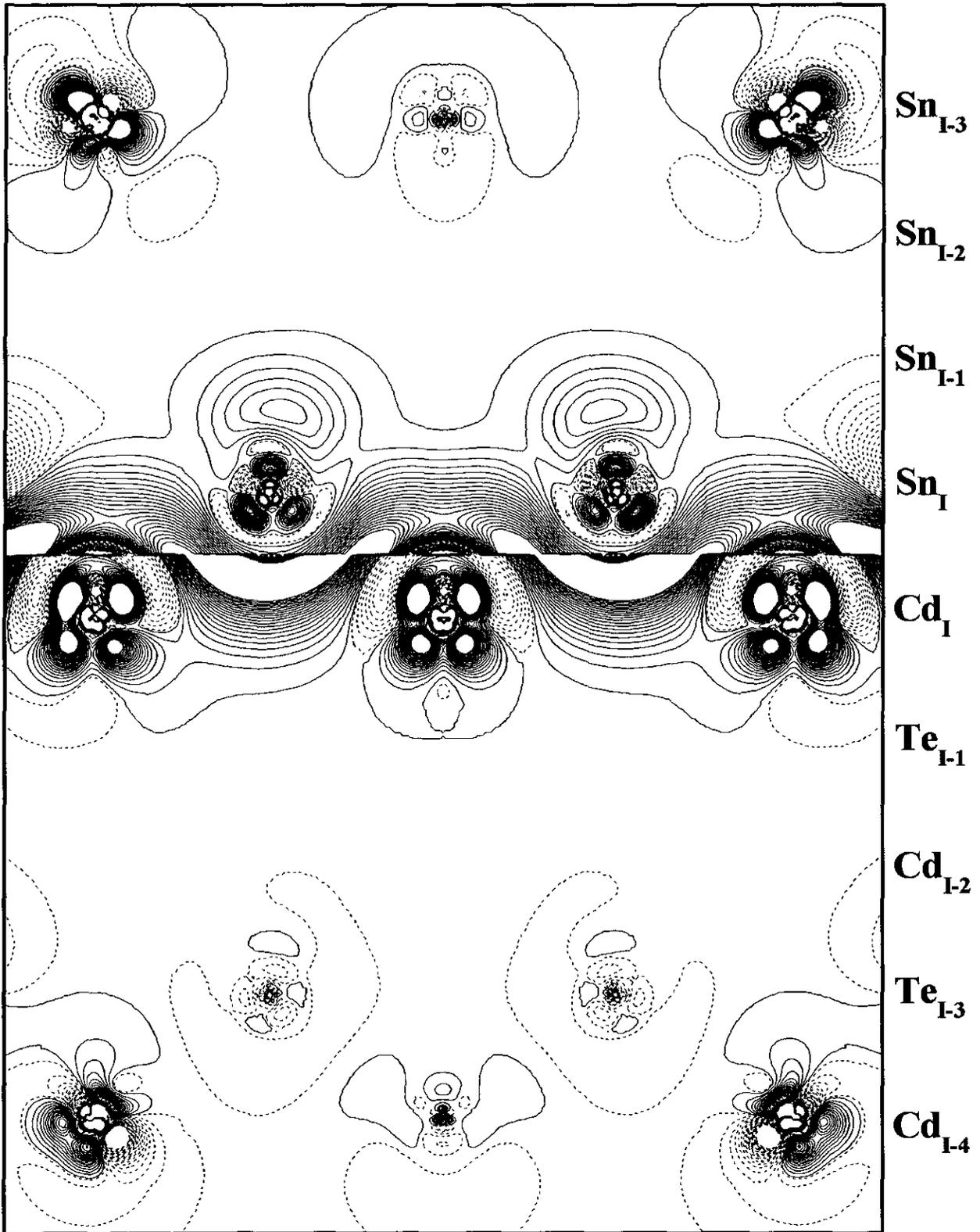


Fig. 7.3 Mapa de contorno da diferença entre a densidade de carga eletrônica do aglomerado α -Sn/CdTe e as densidades de carga eletrônica dos cristais puros de α -Sn na parte superior e CdTe (com Cd na interface) na parte inferior, num plano perpendicular à interface. Os contornos variam de -0.01 a -0.0001 e/a_0^3 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} \text{ e/a}_0^3$ e de 0.0001 a 0.01 e/a_0^3 com intervalos de $4.95 \times 10^{-4} \text{ e/a}_0^3$. As linhas cheias são valores positivos.

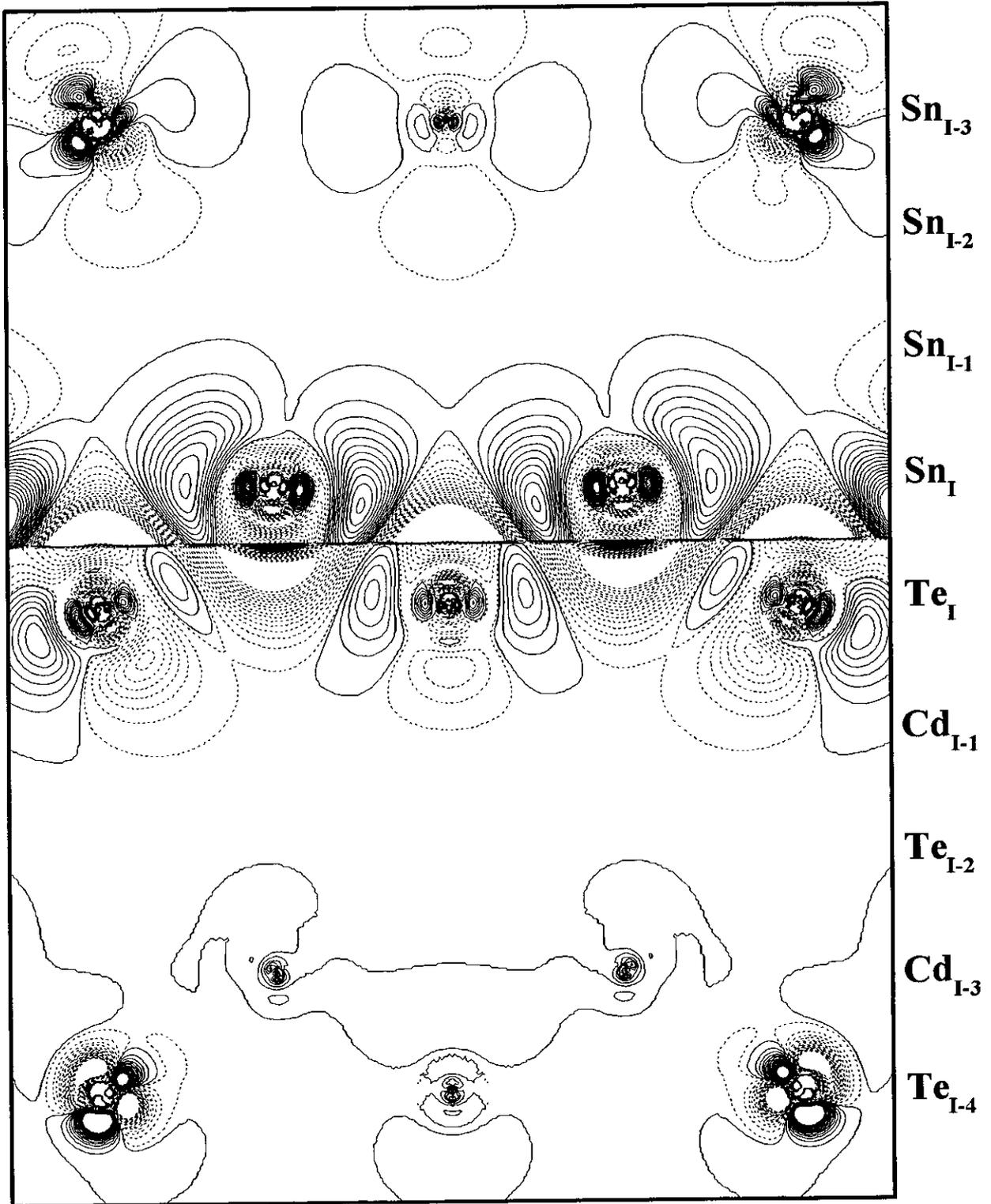


Fig. 7.4 Mapa de contorno da diferença entre a densidade de carga eletrônica do aglomerado α -Sn/TeCd e as densidades de carga eletrônica dos cristais puros de α -Sn na parte superior e CdTe (com Te na interface) na parte inferior, num plano perpendicular à interface. As especificações dos contornos são as mesmas que na Fig. 7.3.

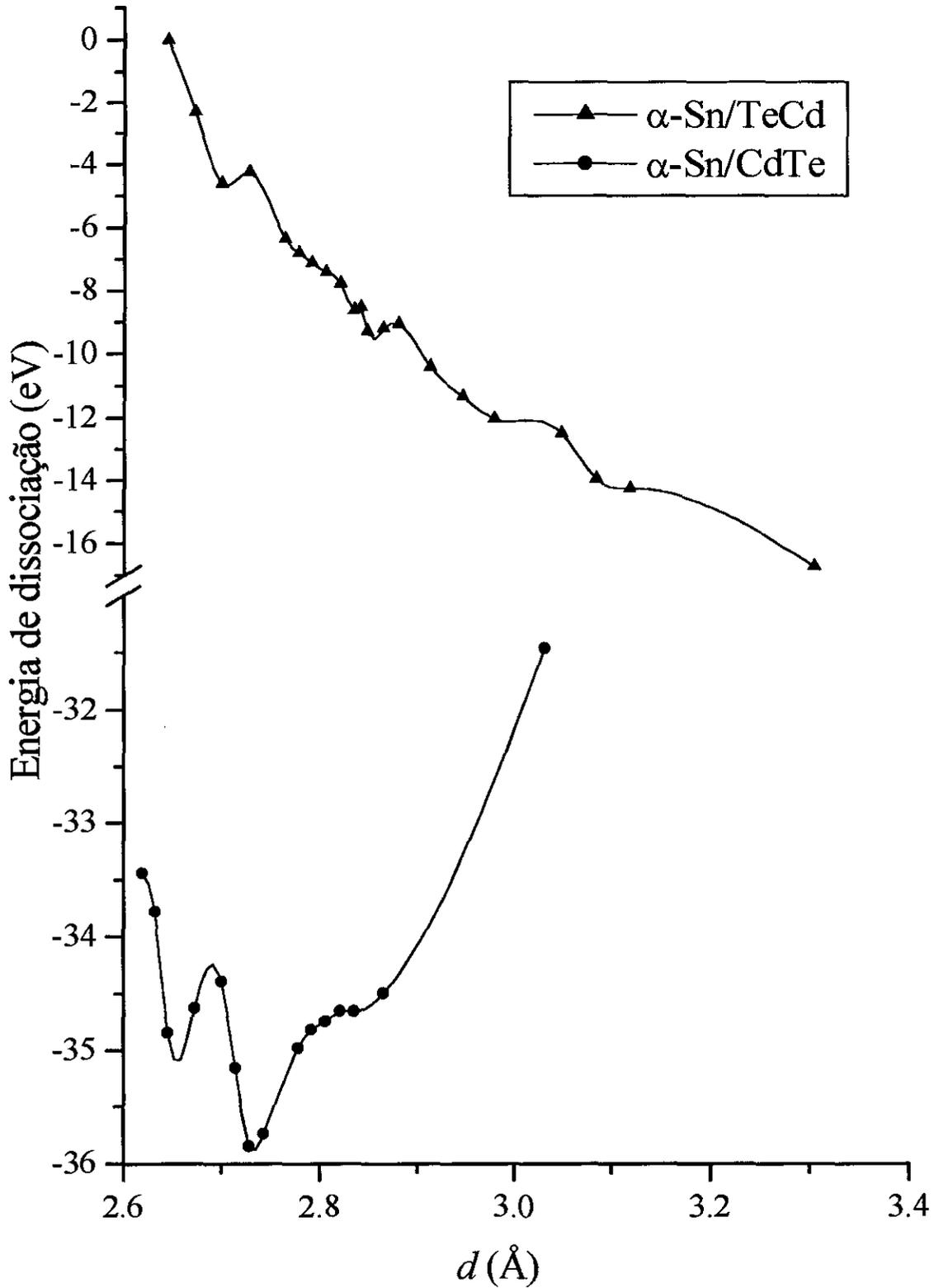


Fig. 7.5 Gráfico da energia de dissociação vs. o comprimento da ligação Sn-Cd e Sn-Te na interface nos aglomerados α -Sn/CdTe e α -Sn/TeCd respectivamente.

CAPÍTULO 8

Conclusões

8.1 Pequenas partículas de cobalto em matriz de cobre

Realizamos cálculos de estrutura eletrônica para aglomerados que representam grãos de até 55 átomos de Co em matriz de Cu. Nossos resultados indicam que o MML nos sítios atômicos de Co para grãos de até 43 átomos mostram um comportamento oscilatório, com tendência a aumentar na direção dos sítios da interface. Para o grão com 55 átomos de Co, o MML aumenta continuamente do centro do grão até os sítios da interface.

A magnitude do CHM de contato também mostra um comportamento oscilatório, mas com tendência a diminuir na direção dos sítios da interface, nos grãos de até 43 átomos de Co. No grão com 55 átomos de Co, a magnitude do CHM de contato diminui continuamente do centro aos sítios de interface. Este comportamento se explica analisando as contribuições dos elétrons 4s e é consistente com observações experimentais de espectroscopia NMR do ^{59}Co [49], [50].

A contribuição dipolar ao CHM é não desprezível nos sítios atômicos de Co perto e na interface dos grãos. A maior magnitude da contribuição dipolar ao CHM se encontrou para o aglomerado $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{66}$, com -4.2 T na componente principal.

8.2 Filmes de Fe fcc sobre Cu(001)

Foram realizados cálculos de estrutura eletrônica para sistemas de 3, 4 e 5 MC de Fe fcc sobre Cu(001) e também num sistema que simula uma interdifusão homogênea na interface Fe/Cu do sistema de 5 MC de Fe sobre Cu(001). Consideramos acoplamento FM entre as MC de Fe e algumas configurações de spin AFM.

Nas configurações de spin FM existe um aumento dos momentos magnéticos em relação ao Fe-bcc ($2.2 \mu_B$), principalmente nas camadas de superfície, para até $3.3 \mu_B$. Contrariamente, a magnitude do CH de contato nas camadas da superfície e interface é menor do que nas camadas intermediárias, onde são perto da magnitude do CH do Fe-bcc de 33.9 T. A diminuição da magnitude do CH nas camadas de superfície é devido a que o sinal da contribuição dos elétrons da valência é oposto aos elétrons do caroço.

Nas configurações de spin AFM, existe uma redução da magnitude do momento magnético nas camadas intermediárias com respeito ao Fe bcc, se entre estas existem acoplamentos de spin antiparalelo; os sistemas com acoplamento de spin AFM de monocamadas de spin alternados (+—+...) também apresentam redução dos momentos magnéticos nas camadas da interface. Nas camadas da superfície sempre existe aumento do momento magnético. Existe uma redução da magnitude do CH de contato com respeito ao Fe bcc em todas as camadas, principalmente nas camadas intermediárias, exceto nas camadas que têm acoplamentos ferromagnéticos com ambas as camadas adjacentes.

Para o sistema com distorção tetragonal 4Fe-fct/2Cu não encontramos grandes diferenças nos valores dos momentos magnéticos e CHM, com respeito ao sistema ideal 4Fe/2Cu.

Nossos resultados dos cálculos do momento magnético e CHM no sistema 3Fe/2Cu com configuração FM, se compara bastante bem com medidas experimentais do momento magnético obtidas por MCXD [106] e medidas do CHM obtidas por espectroscopia Mössbauer de conversão de elétrons [76].

Em todos os casos, observamos uma transferência de carga eletrônica do Fe para o Cu, e uma polarização de spin do último com momentos $3d$ paralelos aos momentos $3d$ do Fe na interface.

A contribuição dipolar ao CH nas camadas de superfície em todos os sistemas é não desprezível, com componente principal perpendicular às camadas e com magnitude de até 3.7 T. A componente perpendicular às camadas do CH dipolar tem sinal oposto ao CH de contato reduzindo a magnitude do CH total nesta direção, enquanto que a componente paralela às camadas do CH dipolar tem o mesmo sinal ao CH de contato aumentando a magnitude do CH total nesta direção. Isto pode ajudar a obter a direção da magnetização nas camadas de superfície.

Obteve-se também o GCE com valores consideravelmente mais altos nas camadas da superfície, em todos os casos com sinal positivo, e com componente principal perpendicular às camadas, exceto nas camadas de interdifusão do sistema 4Fe/2(FeCu)/1Cu nas quais a componente principal é paralela às camadas e com sinal negativo na camada $I - 1$ do sistema com acoplamento AFM.

8.3 Interface α -Sn/CdTe(001)

Realizamos cálculos de estrutura eletrônica utilizando o método DVM, para hetero-junções de filmes α -Sn sobre CdTe na direção (001) para duas configurações distintas na interface, e para os elementos puros de α -Sn e CdTe.

Os resultados das populações de Mulliken dos orbitais de valência mostram que na hetero-junção com camada de Cd na interface, existe transferência de cargas nas camadas de interface e adjacente à interface, para ambos os cristais de Sn e CdTe, no aglomerado α -Sn/CdTe; no aglomerado α -Sn/TeCd existe somente transferência de carga nas camadas próximas à interface na região do cristal de CdTe. As segundas camadas vizinhas à interface para ambos os cristais de Sn e CdTe não apresentam grandes mudanças nas populações dos orbitais de valência e cargas

Da diferença entre a densidade de carga das hetero-junções e as densidades de carga dos elementos α -Sn e CdTe puros nos cristais correspondentes, observamos grandes perturbações nas camadas perto da interface, enquanto que a partir da segunda camada vizinha à interface as mudanças são pequenas.

Das curvas de energia de dissociação vs. distancia entre as camadas da interface, encontramos que a configuração estrutural mais estável é quando o cristal de CdTe termina numa camada de Cd na interface. O comprimento da ligação Sn-Cd de equilíbrio encontrado é de 2.73 Å, um valor bastante próximo daquele obtido por cálculo de bandas para a super-estrutura SnCd₂Te (2.89 Å) [113]. Estas curvas não apresentam comportamento assintótico estável a grandes distancias de separação entre as camadas de interface, devido à interação Coulombiana entre os cristais de Sn e CdTe, este último representado por um aglomerado com carga não nula.

8.4 Análise crítica

O método DVM no espaço real empregado nesta tese utiliza para a construção da densidade de carga a aproximação LCAO, ou seja, utiliza os orbitais atômicos centrados em cada átomo. O potencial é contínuo e existe um recobrimento entre as densidades de carga na regiões intersticiais, inclusive entre regiões internas aos átomos. Desde esta perspectiva, o potencial não precisa ser aproximado ou dividido em regiões, como nos métodos “muffin-tin” onde o potencial é dividido em regiões de esfera atômica e região

intersticial, e definido de forma diferente em cada região. Isto é uma vantagem do método DVM, que é mais simples de interpretar e representa melhor o potencial em todo o espaço. Uma desvantagem desta melhor representação do potencial é que consome muito tempo para rodar programas, portanto somente podemos considerar um número limitado de átomos; por exemplo, em caso de sistemas sólidos esse limite está entre 50-90 átomos, segundo a experiência desta tese. Outras das vantagens do método é que pode ser utilizado em sistemas moleculares, com aplicações à química e biologia, onde outros métodos não podem ser aplicados.

Como este método de cálculo usa um número limitado de átomos para representar os sistemas sólidos, este não pode ser utilizado para fazer cálculos de grandezas macroscópicas, como por exemplo: estudo de transporte em metais. Este método pode ser utilizado em cálculos de grandezas locais como por exemplo momentos magnéticos, parâmetros hiperfinos, mas temos que considerar posições atômicas (sítios) que não estejam perto da superfície do aglomerado, por que estas têm efeitos espúrios devido ao truncamento.

Aqui vamos mencionar algumas vantagens e desvantagens encontradas durante o desenvolvimento da tese:

No primeiro tema tratado nesta tese, calculamos momentos magnéticos e campos hiperfinos, nas partículas de cobalto. A geometria da partícula de Co são de forma de camadas esféricas (mesma distância com respeito ao átomo central), com isto os átomos de Co na mesma camada esférica são equivalentes por simetria e com um único potencial. O uso da simetria tem vantagens, já que nos permite consumir menor tempo para rodar programas. Outra vantagem desta alta simetria é que podemos interpretar alguma tendência mais facilmente, como por exemplo as oscilações do sinal da carga Q^P do centro até a fronteira da partícula em cada camada esférica (Pag. 42). Dependendo do entorno dos sítios de Co, os valores destes podem não ser acurados. Nas partículas de Co maiores ($Co_{43}Cu_{36}$, $Co_{55}Cu_{24}$) encontramos que os valores dos momentos magnéticos e contribuição dipolar ao campo hiperfino, nas fronteiras dos grãos têm maiores magnitude em comparação aos sítios mais internos. Esta tendência pode ser devida parcialmente a que o número de coordenação (12) não é completo nos sítios mais externos (alguns vizinhos de Cu do aglomerado são substituídos por átomos do “embedding”), onde os átomos têm comportamento mais parecido ao átomo livre. O mesmo acontece com a contribuição dipolar ao CHM, onde os sítios mais externos do aglomerado são semelhantes a uma

superfície e se obtém uma maior anisotropia da densidade de spin, o que poderia produzir um aumento desta contribuição.

No segundo tema tratado nesta tese, filmes de Fe fcc sobre Cu, calculamos momentos magnéticos e parâmetros hiperfinos. Aqui a simetria é reduzida em relação ao primeiro tema tratado. Isto produz um consumo maior de tempo para rodar programas, mesmo considerando um número menor de átomos no aglomerado (como o 3Fe/2Cu). Aqui colocamos camadas planas de Fe sobre camadas planas de Cu. Aqui temos a desvantagem que não todos os átomos de Fe na mesma camada são equivalentes, ou sejam que não experimentam o mesmo potencial. Isto dificulta o estudo de algumas propriedades em cada camada. Para fazer nosso estudo consideramos os átomos centrais em cada camada, porque são os que melhor representa as propriedades magnéticas e hiperfinas. Mas para poder obter alguma sistemática encontrada nas cargas Q^P e Q^V entre as camadas de Fe não foi possível, já que átomos de Fe na mesma camada em alguns casos tinham sinais opostos.

O terceiro tema tratado foi a simulação da interface α -Sn/CdTe(001), na qual estamos interessados em estudar as mudanças nas camadas de interface com respeito aos elementos puros α -Sn e CdTe. À diferença dos dois primeiros temas, a hetero-junção estudada tem átomos iônicos. Este tema não foi abordado por completo, mas um inconveniente encontrado foi que nos cristais puros como CdTe a distribuição de carga iônica não se cancela entre camadas adjacentes como deveria, já que, como estamos tratando com aglomerados, devido ao truncamento as cargas se distribuem de forma complexa.

Em conclusão, a aplicação do método DVM para aglomerados com “embedding” a sistemas sólidos requer bastante experiência e um número considerável de testes para se obter bons resultados.

Referencias

- [1] D. E. Ellis e D. Guenzburger, *The discrete variational method in density functional theory and its applications to large molecules and solid-state systems*, Adv. Quantum Chem. **34**, 51 (1999).
- [2] R. G. Parr e W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University, New York, 1989).
- [3] J. A. Gómez e D. Guenzburger, *Influence of the conduction electrons on the magnetism of cobalt grains in a copper matrix studied by density-functional theory*, Phys. Rev. B **63**, 134404-1 a 134404-10 (2001).
- [4] J. A. Gómez e D. Guenzburger, *Hyperfine and Magnetic Properties of Co Grains in fcc Cu Matrix Studied by First-principles Method*, trabalho apresentado na Conferencia Internacional **Nuclear Methods in Magnetism (NMM2000)**, Rio de Janeiro – Brasil, 2-4 Agosto 2000.
- [5] J. A. Gómez e D. Guenzburger, submetido para publicação.
- [6] J. A. Gómez e D. Guenzburger, *First-principles calculations of the magnetic and hyperfine properties of Fe/Cu(001) multilayers*, aceito para publicação nos Proceedings da Conferência Internacional de Magnetismo 2000 (ICM2000) no Journal of Magnetism and Magnetic Materials.
- [7] Joice Pereira Terra e Souza. *Estrutura eletrônica e interações hiperfinas de compostos de Sn*. Tese de Doutorado. CBPF, Rio de Janeiro (1990).
- [8] P. Hohenberg e W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [9] J. C. Slater, *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids: Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 4, New York, McGraw-Hill (1974).
- [10] W. Kohn e L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [11] J. P. Perdew, *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986).
- [12] A. D. Becke, *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour*, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [13] U. von Barth e L. Hedin, *A local exchange-correlation potential for the spin-polarized case*, J. Phys. C: Solid state Phys. Vol. **5**, 1629 (1972).

- [14] J. M. MacLaren, D. P. Clougherty, M. E. McHenry e M. M. Donovan, *Parameterised local spin density exchange-correlation energies and potentials for electronic structure calculations*, Comp. Phys. Communications **66**, 383 (1991).
- [15] S. J. Vosko, L. Wilk e M. Nusair, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [16] D. M. Ceperley, *Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions*, Phys. Rev. B **18**, 3126 (1978).
- [17] D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Ground state of the electron gas by a stochastic method*, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [18] D. E. Ellis e G. S. Painter, *Discrete Variational Method for the Energy-band Problem with General Crystal Potentials*, Phys. Rev. B **2**, 2887 (1970).
- [19] Nelson Cardoso Amaral, *Estrutura eletrônica de flouretos de alcalinos terrosos pelo Método Variacional Discreto*. Tese de Mestrado. PUC-Rio, Dept. Física, Rio de Janeiro (1981).
- [20] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York (1964).
- [21] B. C. Haselgrove, *A Method for Numerical Integration*, Math. Computation **15**, 323 (1961).
- [22] H. Conroy, *Molecular Schrödinger Equation. VIII. A New Method for the Evaluation of Multidimensional Integrals*, J. Chem. Phys. **47**, 5307 (1967).
- [23] D. E. Ellis, *Application of Diophantine Integration to Hartree-Fock and Configuration Interaction Calculations*, Int. J. Quant. Chem. **2S**, 35 (1968).
- [24] R. S. Mulliken, *Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions .1.*, J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955); R. S. Mulliken, *Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions .2. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies*, J. Chem. Phys. **23**, 1841 (1955)
- [25] B. Delley e D. E. Ellis, *Efficient and accurate expansion methods for molecules in local density models*, J. Chem. Phys. **76**, 1949 (1982).
- [26] D. Guenzburger e D. E. Ellis, *Magnetism of Fe impurities in alkaline-earth metals and Al*, Phys. Rev. B **45**, 285 (1992).
- [27] B. Delley, D. E. Ellis, A. J. Freeman, E. J. Baerends e D. Post, *Binding energy and electronic structure of small copper particles*, Phys. Rev. B **27**, 2132 (1983).

- [28] J. Ziman, *Principles Of The Theory Of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, England (1972); C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1996).
- [29] J. Guo, D. E. Ellis e D. J. Lam, *Electronic structure and energetics of sapphire (0001) and (1102) surfaces*, Phys. Rev. **45**, 13647 (1992).
- [30] D. E. Parry, *The electrostatic potential in the surface region of an ionic crystal*, Surf. Sci. **49**, 433 (1975).
- [31] D. E. Parry, , *The electrostatic potential in the surface region of an ionic crystal (Errata)*, Surf. Sci. **54**, 195 (1976).
- [32] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, New York (1985).
- [33] B. Bleaney, *Hyperfine structure and electron paramagnetic resonance*, em *Hyperfine Interactions*, editado por A. J. Freeman e R. B. Frankel, Academic Press, London (1967).
- [34] A. P. Guimarães e I. S. Oliveira, *Magnetism and magnetic resonance in solids*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1998).
- [35] Sheila Chirola Garcia, *Estudos dos efeitos de valência do cobre em ferro e ferricianetos por espectroscopia Mössbauer*. Tese de mestrado. Instituto de Física da UFRJ, Rio de Janeiro (1979).
- [36] J. A. Weil, J. R. Bolton e J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley, New York (1994).
- [37] Suely Reis Nogueira da Silva, *Estrutura eletrônica e parâmetros do hamiltoniano de spin de complexos paramagnéticos de metais de transição*. Tese de doutorado. Instituto de Física da UFRJ, Rio de Janeiro (1993).
- [38] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten e G. Thomas, *Giant magnetoresistance in heterogeneous Co-Cu alloys*, Phys. Rev. Lett. **68**, 3745 (1992).
- [39] J. Q. Xiao, J. S. Jiang e C. G. Chien, *Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems*, Phys. Rev. Lett. **68**, 3749 (1992).
- [40] P. Allia, C. Beatrice, M. Knobel, P. Tiberto e F. Vinai, *Relaxation of magnetoresistance and magnetization in granular $Cu_{90}Co_{10}$ obtained from rapidly quenched ribbons*, J. Appl. Phys. **76**, 6817 (1994).
- [41] H. Sato, K. Honda, Y. Aoki, N. Kataoka, I. J. Kim e K. Fukamichi, *Transport properties in Co-Cu granular alloy*, J. Magn. Magn. Mater. **152**, 109 (1996).

- [42] M. Tsunoda, K. Okuyama, M. Ooba e M. Takahashi, *Microstructure and giant magnetoresistance of Co-Cu granular films fabricated under the extremely clean sputtering process*, J. Appl. Phys. **83**, 7004 (1998).
- [43] Y. Ueda, S. Ikeda e S. Chicazawa, *Magnetotransport and Magnetic Properties of Mechanically Alloyed $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$* , Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **35**, 3414 (1996).
- [44] A. N. Pohorilyi, A. F. Kravetz, O. V. Shypil, A. Ya. Vovk, C. S. Kim e H. R. Khan, *Composition dependence of transport properties in Co-Cu granular films*, J. Magn. Magn. Mater. **196-197**, 43 (1999).
- [45] P. Allia, P. Tiberto, F. Vinai, L. Pareti e G. Turilli, *Magnetic correlation among nanosized Co particles in Cu-Co heterogeneous thin films*, J. Magn. Magn. Mater. **196-197**, 56 (1999); P. Allia, P. Tiberto e F. Vinai, *High-temperature superparamagnetic behaviour of $\text{Cu}_{100-x}\text{Co}_x$ systems containing Co particles in the nanometer range*, J. Magn. Magn. Mater. **203**, 76 (1999).
- [46] M. Kuzminski, A. Slawska-Waniewska e H. K. Lachowicz, *The influence of superparamagnetic particle size distribution and ferromagnetic phase on GMR in melt spun Cu-Co granular alloys*, IEEE Trans. Mag. **35**, 2853 (1999); M. Kuzminski, A. Slawska-Waniewska, H. K. Lachowicz e M. Knobel, *The effect of particle size and surface-to-volume ratio distribution on giant magnetoresistance (GMR) in melt-spun Cu-Co alloys*, J. Magn. Magn. Mater. **205**, 7 (1999).
- [47] L. Xing and Y. C. Chang, Phys. *The Theory of Magnetoresistance in Magnetic Granular Systems*, Rev. B **48**, 4156 (1993); L. Xing, Y. C. Chang, M. B. Salomon, D. M. Frenkel, J. Shi e J. P. Lu, *Magnetotransport properties of magnetic granular solids: The role of unfilled d bands*, Phys. Rev. B **48**, 6728 (1993).
- [48] M. A. Uimin, A. Ye. Yermakov, V. V. Serikov, A. Yu. Korobeinikov e A. K. Shtolz, *Structural State of Mechanically Alloyed Cu-Co Compound with a Considerable Magnetoresistance Effect*, Phys. Stat. Sol. (a) **165**, 337 (1998).
- [49] M. Malinowska, M. Wójcik, S. Nadolski, E. Jedryka, C. Mény, P. Panissod, M. Knobel, A. D. C. Viegas e J. E. Schmidt, *Identification of magnetic phases in granular $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ alloy using Co-59 NMR method*, J. Magn. Magn. Mater. **198-199**, 599 (1999).
- [50] E. H. C. P. Sinnecker, I. S. Oliveira, P. Tiberto e A. P. Guimarães, *Magnetic and structural properties of Cu-Co granular alloys measured with NMR*, J. Magn. Magn. Mater. **218**, L132 (2000)
- [51] J. Stöhr e R. Nakajima, *X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy of transition metal multilayers*, J. Phys. IV (C2), 47 (1997); J. Stöhr, *Exploring the microscopic origin of*

- magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy*, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 470 (1999).
- [52] M. G. Samant, J. Stöhr, S. S. P. Parkin, G. A. Held, B. D. Hermsmeier, F. Herman, M. van Schilfgaarde, L. C. Duda, D. C. Mancini, N. Wassdahl e R. Nakajima, *Induced spin polarization in Cu spacer layers in Co/Cu multilayers*, Phys. Rev. Lett. **72**, 1112 (1994).
- [53] J. Hunter Dunn, D. Arvanitis, N. Martensson, M. Tisher, F. May, M. Russo e K. Baberschke, *An angle-dependent magnetic circular x-ray dichroism study of Co/Cu(100): experiment versus theory*, J. Phys. Condens. Matter **7**, 1111 (1995).
- [54] M. Tisher, O. Hjortstam, D. Arvanitis, J. Hunter Dunn, F. May, K. Baberschke, J. Trygg, J. M. Wills, B. Johansson e O. Eriksson, *Enhancement of Orbital Magnetism at Surfaces: Co on Cu(100)*, Phys. Rev. Lett. **75**, 1602 (1995).
- [55] P. Srivastava, F. Wilhelm, A. Ney, M. Farle, H. Wende, N. Haack, G. Ceballos e K. Baberschke, *Magnetic moments and Curie temperatures of Ni and Co thin films and coupled trilayers*, Phys. Rev. B **58**, 5701 (1998).
- [56] D. A. Eastham, Y. Qiang, T. H. Maddock, J. Kraft, J-P Schille, G. S. Thompson e H. Haberland, *Quenching of ferromagnetism in cobalt clusters embedded in copper*, J. Phys. Condens. Matter **9**, L497 (1997).
- [57] R. N. Nogueira, Ph. D. Thesis. Instituto de Física, Universidade de São Paulo; R. N. Nogueira e H. M. Petrilli, *Local magnetic properties of Co grains in bulk Ag and Cu: A first-principles study*, Phys. Rev. B **63**, art. No. 012405 (2001).
- [58] Xiao Chuanyun, Yang Jinlong, Deng Kaiming e Wang Kelin, *Magnetic properties of cobalt clusters embedded in a copper matrix*, Phys. Rev. B **55**, 3677 (1997).
- [59] Zhi-qiang Li e Bing-lin Gu, *Electronic structure calculations of cobalt clusters*, Phys. Rev. B **47**, 13611 (1993).
- [60] K. Miura, H. Kimura e S. Imanaga, *Calculation of the low-spin and high-spin states of $I_h Co_{13}$* , Phys. Rev. B **50**, 10335 (1994).
- [61] N. Fujima e Sh. Sakurai, *Magnetic Shells of Co Clusters*, J. Phys. Soc. Jap. **68**, 586 (1999).
- [62] J. Crangle, *The Magnetic Moments of Cobalt-Copper Alloys*, Philos. Mag. **46**, 499 (1955).
- [63] V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, K. Schwarz e P. Mohn, *Total Energy Surfaces in the M-V plane for bcc e fcc cobalt*, J. Magn. Magn. Mater. **54-57**, 955 (1986).

- [64] B. J. Braspenning, R. Zeller, A. Loddler e P. H. Dederichs, *Self-consistent cluster calculations with correct embedding for 3d, 4d, and some sp impurities in copper*, Phys. Rev. B **29**, 703 (1984).
- [65] B. Dritler, H. Ebert, R. Zeller e P. H. Dederichs, *Ab initio calculations of NMR satellite data for 3d impurities in Cu*, Phys. Rev. B **39**, 6334 (1989).
- [66] R. Podloucky, R. Zeller e P. H. Dederichs, *Electronic structure of magnetic impurities calculated from first principles*, Phys. Rev. B **22**, 5777 (1980).
- [67] A. M. Portis e A. C. Gossard, *Nuclear Resonance in Ferromagnetic Cobalt*, J. Appl. Phys. **31**, 205S (1960).
- [68] R. N. Nogueira e H. M. Petrilli, *Local properties at Fe and Co impurities in Nb_{1-x}Mo_x alloys*, Phys. Rev. B **53**, 15071 (1996).
- [69] R. N. Nogueira e H. M. Petrilli, *Theoretical study of the hyperfine fields of Co impurities in Mo hosts*, Hyperfine Interact. **120/121**, 131 (1999).
- [70] V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, K. Schwarz e P. Mohn, *Ferromagnetic phases of bcc and fcc Fe, Co, and Ni*, Phys. Rev. B **34**, 1784 (1986).
- [71] C. S. Wang, B. M. Klein e H. Krakauer, *Theory of magnetic and structural ordering in iron*, Phys. Rev. Lett. **54**, 1852 (1985).
- [72] M. Uhl, L. M. Sandratskii e J. Klüber, *Electronic and Magnetic States of γ -Fe*, J. Magn. Magn. Mater. **103**, 314 (1992).
- [73] O. N. Mryasov, V. A. Gubanov e A. I. Liechtenstein, *Spiral-spin-density-wave states in fcc iron: Linear-muffin-tin-orbitals band-structure approach*, Phys. Rev. B **45**, 12330 (1992).
- [74] W. A. A. Macedo e W. Keune, *Magnetism of epitaxial fcc Fe(100) films on Cu(100) investigated in Situ by conversion-electron Mössbauer spectroscopy in ultrahigh vacuum*, Phys. Rev. Lett. **61**, 475 (1988).
- [75] W. A. A. Macedo, W. Keune e E. D. Ellerbrock, *Magnetic Properties of Ultrathin Epitaxial fcc-Fe(001) Films on Cu(001) and Cu₃Au(001)*, J. Magn. Magn. Mater. **93**, 552 (1991).
- [76] W. Keune, A. Schatz, R. D. Ellerbrock, A. Fuest, K. Wilmers e R. A. Brand, *Mossbauer effect study of face-centered-cubic-like Fe on Cu(001)*, J. Appl. Phys. **79**, 4265 (1996).
- [77] R. Halbauer e U. Gonser, *Antiferromagnetism of fcc Iron Films*, J. Magn. Magn. Mater. **35**, 55 (1983).

- [78] W. Keune, T. Ezawa, W. A. A. Macedo, U. Glos, K. P. Schletz e U. Kirschbaum, *Magneto-Volume Effects in γ -Fe Ultrathin Films and Small Particles*, Physica B **161**, 269 (1989).
- [79] R. D. Ellerbrock, A. Fuest, A. Schatz, W. Keune e R. A. Brand, *Mössbauer Effect Study of Magnetism and Structure of fcc-like Fe(001) Films on Cu(001)*, Phys. Rev. Lett. **74**, 3053 (1995).
- [80] D. Pescia, M. Stampanoni, G. L. Bona, A. Vaterlaus, R. F. Willis e F. Meier, *Magnetism of epitaxial fcc: Iron films on Cu(001) investigated by spin-polarized photoelectron emission*, Phys. Rev. Lett. **58**, 2126 (1987).
- [81] H. Magnan, D. Chandesris, B. Villette, O. Heckmann e J. Lecamte, *Structure of thin metastable epitaxial Fe films on Cu(100): Reconstruction and interface ordering by coating*, Phys. Rev. Lett. **67**, 859 (1991).
- [82] J. Thomassen, F. May, B. Feldmann, M. Wuttig e H. Ibach, *Magnetic live surface layers in Fe/Cu(100)*, Phys. Rev. Lett. **69**, 3831 (1992).
- [83] M. Wuttig e J. Thomassen, *Structure Determination For Fe Films on Cu(100)*, Surf. Sci. **282**, 237 (1993).
- [84] D. Li, M. Freitag, J. Pearson, Z. Q. Qiu e S. D. Bader, *Magnetic phases of ultrathin Fe grown on Cu(100) as epitaxial wedges*, Phys. Rev. Lett. **72**, 3112 (1994).
- [85] S. Müller, P. Bayer, C. Reischl, K. Heinz, B. Feldmann, H. Zillgen e M. Wuttig, *Structural Instability of Ferromagnetic fcc Fe Films on Cu(100)*, Phys. Rev. Lett. **74**, 765 (1995).
- [86] K. Heinz, S. Müller e P. Bayer, *Iron multilayers on Cu(100) - A case of complex reconstruction investigated by quantitative LEED*, Surf. Sci. **352-354**, 942 (1996).
- [87] S. Pizzini, A. Fontaine, C. Giorgetti, E. Dartyge, J-F. Bobo, M. Piecuch e F. Baudelet, *Evidence for the Spin Polarization of Copper in Co /Cu and Fe /Cu Multilayers*, Phys. Rev. Lett. **74**, 1470 (1995).
- [88] M. Straub, R. Vollmer e J. Kirschner, *Surface Magnetism of Ultrathin gamma -Fe Films Investigated by Nonlinear Magneto-optical Kerr Effect*, Phys. Rev. Lett. **77**, 743 (1996).
- [89] M. Zharnikov, A. Dittschar, W. Kuch, C. M. Schneider e J. Kirschener, *Magnetic Order-Disorder Transition Mediated by a Temperature-Driven Structural Transformation*, Phys. Rev. Lett. **76**, 4620 (1996).
- [90] C. L. Fu e A. J. Freeman, *Electronic and magnetic properties of the fcc Fe(001) thin films: Fe/Cu(001) and Cu/Fe/Cu(001)*, Phys. Rev. B **35**, 925 (1987).

- [91] C. Li, A. J. Freeman e C. L. Fu, *Electronic-Structure and Magnetism of Surfaces and Interfaces – Selected Examples*, J. Magn. Magn. Mater. **83**, 51 (1990).
- [92] G. W. Fernando e B. R. Cooper, *Theory of electronic structure and magnetic behavior of fcc iron grown on Cu(001)*, Phys. Rev. B **38**, 3016 (1988).
- [93] D. Guenzburger e D. E. Ellis, *Magnetic and hyperfine properties of fcc Fe*, Phys. Rev. B **51**, 12519 (1995).
- [94] D. Guenzburger e D. E. Ellis, *Magnetic and electronic properties of γ -Fe and γ -Fe/Al particles in copper*, Phys. Rev. B **52**, 13390 (1995).
- [95] B. Újfalussy, L. Szunyogh e P. Weinberger, *Magnetic anisotropy in Fe/Cu(001) overlayers and interlayers: The high-moment ferromagnetic phase*, Phys. Rev. B **54**, 9883 (1996); L. Szunyogh, B. Újfalussy e P. Weinberger, *Magnetic structure and anisotropy in Fe/Cu(001) over- and interlayers with antiferromagnetic interlayer coupling*, Phys. Rev. B **55**, 14392 (1997).
- [96] T. Asada e S. Blügel, *Total Energy Spectra of Complete Sets of Magnetic States for fcc-Fe Films on Cu(100)*, Phys. Rev. Lett. **79**, 507 (1997).
- [97] E. G. Moroni, G. Kresse e J. Hafner, *Coherent epitaxy and magnetism of face-centred-cubic Fe films on Cu(100)*, J. Phys.: Condens. Matter **11**, L35 (1999).
- [98] E. G. Moroni, G. Kresse e J. Hafner, *Structure and magnetism of FCC-Fe films on Cu(100)*, J. Magn. Magn. Mater. **198-199**, 551 (1999).
- [99] D. Spisák e J. Hafner, *Complex reconstruction of γ -iron multilayers on Cu(100): Ab initio local-spin-density investigations*, Phys. Rev. B **61**, 16129 (2000).
- [100] G. Y. Guo e H. Ebert, *First-principles study of the magnetic hyperfine field in Fe and Co multilayers*, Phys. Rev. B **53**, 2492 (1996); G. Y. Guo e H. Ebert, *First-principles studies of the magnetic hyperfine field in Fe multilayers*, Hyp. Int. **97/98**, 11 (1996).
- [101] V. Popescu, H. Ebert, L. Szunyogh, P. Weinberger e M. Donath, *Spin-resolved appearance potential spectroscopy investigations on Fe/Cu(001) overlayers*, Phys. Rev. B **61**, 15241 (2000).
- [102] P. R. Peduto e S. Frota-Pessôa, *Real Space Electronic Structure Calculations for Metallic Surfaces*, Bras. J. Phys. **27**, 574 (1997).
- [103] R. Allenspach, *Ultrathin Films - Magnetism on The Microscopic Scale*, J. Magn. Magn. Mater. **129**, 160 (1994).
- [104] K. J. Kirk, *Nanomagnets for sensors and data storage*, Contemporary Physics, **41**, 61 (2000).

- [105] Ultrathin Magnetic Structure I e II, editado por B. Heinrich e J. A. C. Bland (Springer, Berlin, 1994).
- [106] D. Schmitz, C. Charton, A. Scholl, C. Carbone and W. Eberhardt, *Magnetic moments of fcc Fe overlayers on Cu(100) and Co(100)*, Phys. Rev. B **59**, 4327 (1999).
- [107] N. N. Greenwood e T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London (1971).
- [108] B. Lindgren, *SC-Molecular Cluster Calculations of The Electric-Field Gradient on Cd Atoms at Cu and Ag Surfaces*, Europhys. Lett. **11**, 555 (1990).
- [109] P. Blaha, K. Schwarz e P. H. Dederichs, *First-principles calculation of the electric-field gradient in hcp metals*, Phys. Rev. B **37**, 2792 (1988).
- [110] A. B. Villaflor, K. Shimomura, K. Kawamura, A. I. Belogorokhov e M. Kimata, *Molecular beam epitaxy grown CdTe/ α -Sn/CdTe single quantum well structures*, J. Crys. Growth **150**, 779 (1995).
- [111] W. G. Wyckoff, *Crystal structures*, 2nd ed., Krieger, 1981.
- [112] M. Averous, *Symmetry-Induced Zero-Gap Semiconductors*, Phys. Status Solidi (b) **95**, 9 (1979).
- [113] A. Continenza e A. J. Freeman, *Structural and electronic properties of α -Sn, CdTe, and their (001) monolayer superlattices*, Phys. Rev. B **43**, 8951 (1991).
- [114] L. Wei Tu, G. K. Wong e J. B. Ketterson, *Observation of quantum size effect in the resistivity of thin, gray tin epilayers*, Appl. Phys. Lett. **55**, 1327 (1989).

“Materiais de Baixa Dimensionalidade: Estrutura Eletrônica, Propriedades Magnéticas e Hiperfinas”

JAVIER ANTONIO GÓMES ROMERO

Tese apresentada no Centro Brasileiro de
Pesquisas Física, fazendo parte da Banca
examinadora os seguintes Professores:

Diana Josefina Rosa Guensburger – Presidente/CBPF

Donald Ellis – Northwestern-University – USA

Sonia Frota Pessoa – USP

Amós Troper – CBPF

Myriam Malvina Segre de Giambiagi - CBPF

Suplente: Joice Pereira Terra e Souza – CBPF

Rio de Janeiro 05 de setembro de 2001