

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**

**“EFEITO DE IMPUREZAS DE TRANSIÇÃO EM
BOROCARBETOS E ANTIPEROVSKITAS”**

Tese de Doutorado

Carmem Magela de Almeida Granada

Santa Maria, RS, Brasil

2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

Programa de Pós-graduação em Física.

**“Efeito de impurezas de transição em
borocarbeto e antiperovskitas”**

‡

Carmem Magela de Almeida Granada

Tese realizada sob a orientação dos
Profs. Celso A. M. da Silva e Afonso
A. G. Gomes, apresentada ao Pro-
grama de Pós Graduação em Física em
preenchimento final dos requisitos para
a obtenção do grau de Doutor em Física.

Santa Maria

2005

‡Trabalho parcialmente financiado pela CAPES

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**

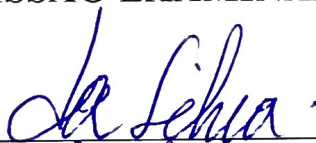
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**Efeito de Impurezas de Transição em Borocarbeto e
Antiperovskitas**

elaborada por
Carmem Magela A. Granada

como requisito para a obtenção do grau de
Doutor em Física

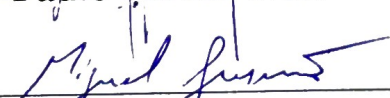
COMISSÃO EXAMINADORA:



Celso Arami Marques da Silva
(Presidente/Orientador)



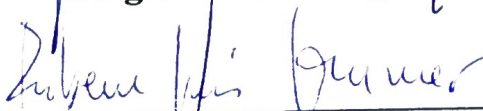
Paulo Pureur Neto



Miguel Angelo Cavalheiro Gusmão



Sergio Garcia Magalhães



Rubem Luis Sommer

Santa Maria, 26 de setembro de 2005.

Aos meus tios, Lito e Beto, aos meus pais e ao Vando

Agradecimentos

Agradeço, de forma geral, a todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho e em particular:

- ao Prof. Celso Marques da Silva pela orientação sempre presente, incentivo e apoio;
- ao Prof. Afonso Gomes, que muito contribuiu, com suas idéias e observações e também pela hospitalidade no CBPF;
- aos meus amigos do curso de Física;
- ao Paulo, secretário da pgfis, pela prestatividade e disponibilidade;
- a Silvete e ao Mario, pelo nosso bom relacionamento durante todos esses anos;
- aos meus familiares, que sempre estiveram presentes em todas etapas de minha vida e,
- ao Vando Luis Franke, pela cumplicidade em todos os momentos.

Resumo

Este trabalho foi dividido basicamente em três etapas. Na primeira etapa realizamos um estudo sobre o momento magnético em impurezas de transição (Co, Fe, Mn, Cr ou V) na antiperoviskita supercondutora $MgCNi_3$ onde, usando uma simples aproximação Hartree-Fock, calculamos o momento magnético destas impurezas no limite diluído. Através destes cálculos mostramos que a impureza de Co não possui momento magnético, ao contrário das outras impurezas onde existe a formação de momento magnético a medida que aumentamos a interação coulombiana ΔU . Na segunda etapa realizamos um estudo sobre a formação do momento magnético em impurezas de Mn no borocarbeto $(Y, Lu)Ni_2B_2C$ com desordem na rede do Ni e na rede do Y. Nesta etapa usamos o método LMTO para os compostos puros, a aproximação do potencial coerente (CPA) e a aproximação do cristal virtual (VCA). O momento magnético foi obtido usando-se o modelo de duas sub-redes, estando os valores do momento magnético em boa concordância com os valores obtidos experimentalmente. Também obtivemos o gráfico da temperatura crítica versus concentração, onde incluímos a concentração das impurezas usando a função Moriya. Na última etapa estudamos o parâmetro de ordem e o momento magnético nas impurezas de metais de transição (Fe e Mn) diluídas em supercondutores do tipo borocarbeto em temperaturas abaixo da temperatura de transição supercondutora. Este sistema introduz um problema teoricamente complexo, pois os mesmos elétrons que supercondzem são os responsáveis pela formação do momento magnético. Outra questão interessante deste problema foi saber se o momento magnético local da impureza muda com a temperatura. Usamos o formalismo de Nambu para a função de Green e a partir deste formalismo calculamos o momento

magnético na impureza que é função dos termos diagonais descritos por g_{11} e g_{22} , e a variação do parâmetro de ordem, que é dado pelo termo fora da diagonal g_{12} . A partir destes obtivemos a variação do parâmetro de ordem em função da temperatura o comportamento do momento magnético.

Abstract

This work was presented basically in three parts. In the first part we did a study about the magnetic moment of transition impurities in superconducting antiperovskites (Co, Fe, Mn, Cr or V), we calculate the magnetic moment of transition impurities T in the dilute limit, where was to describe the cause of impurities not to form magnetic moment. In the second part we did a study about the magnetic moment formation in Mn impurity in borocarbide $(Y, Lu)Ni_2B_2C$ with disorder in the lattice of Ni and in the lattice of Y. In This part we have used the LMTO, the coherent potential approximation (CPA) and virtual crystal approximation (VCA). Magnetic moments are obtained within a two sublattice model and the calculation date agreement with the observed experimental data. In the last part we did a study about the order parameters and magnetic moment of transition impurities (*Fe* and *Mn*) in the borocarbides. This system introduces a quite complex theoretical problem, namely the same electrons that are expected to superconduct are also responsible for magnetic moment formation. Another question raised by these systems is to know if the local magnetic moment changes with temperature. We use Nambu's formalism for the Green function to calcute the diagonal spin dependent Green functions, and so doing to calculate the impurity's magnetic moment. The magnetic moment and variation order parameter were calculated in function of the temperature.

Sumário

1	Apresentação	3
2	Antiperoviskitas e Borocarbeto	10
2.1	Antiperoviskitas	10
2.1.1	Efeito da dopagem nas posições dos átomos de C e Mg	13
2.2	Borocarbeto	20
2.2.1	Estrutura cristalina	21
2.2.2	O Borocarbeto YNi_2B_2C	23
3	Fundamentação Teórica	34
3.1	O problema de Koster-Slater	34
3.2	A regra da soma de Friedel	38
3.3	Aproximação do Potencial Coerente (CPA)	42
3.3.1	Desordem diagonal	44
4	Método de Orbitais Muffin-Tin Linearizados	48
4.1	Introdução	48
4.1.1	Métodos de base fixa	49
4.1.2	Métodos de base móvel	50

4.1.3	Métodos lineares	51
4.2	O Método de Orbitais Muffin-Tin Linearizado	53
4.2.1	Função potencial	56
4.2.2	Hamiltoniano “Tight-Binding”	58
5	Momento magnético de impurezas	63
5.1	Em antiperoviskitas	63
5.1.1	Resultados	67
5.2	Em borocarbeto	71
5.2.1	Procedimentos Numéricos	74
5.2.2	Resultados	76
5.2.3	Estudo da variação de T_c	78
6	Parâmetro de ordem e momento magnético na fase supercon-	
	ductora	81
6.1	Modelo teórico	84
6.2	Resultados numéricos	89
6.3	Análise dos resultados	94
7	Conclusão	95

Capítulo 1

Apresentação

A supercondutividade foi descoberta em 1911 quando o físico holandês Kamerlingh Onnes [1] descobriu que a resistência elétrica do mercúrio cai para um valor nulo quando resfriado abaixo de uma dada temperatura, denominada temperatura crítica (T_c). O mercúrio passa de um estado normal para um estado supercondutor quando a temperatura cai abaixo de $T_c = 4.2K$. Desde então a supercondutividade tem sido um dos fenômenos físicos mais intrigantes e desafiadores, e nas últimas décadas tem atraído um grande interesse por parte de físicos experimentais na busca de novos materiais supercondutores com temperaturas críticas mais elevadas, e dos físicos teóricos na busca de uma explicação para esse fenômeno.

Já no início do século passado Onnes descobriu que, mesmo em $T < T_c$, a supercondutividade era destruída e a resistência voltava ao normal quando o material era submetido a um campo magnético de intensidade acima de um

valor crítico H_c . Ele também observou que a supercondutividade era destruída em presença de uma corrente elétrica com densidade acima de um valor crítico.

Em 1933, Meissner e Oschenfeld [?] descobriram que se uma substância supercondutora for resfriada abaixo de sua temperatura crítica na presença de um campo magnético aplicado, ela expulsa todo e qualquer fluxo magnético de seu interior (efeito Meissner) [2]. Um supercondutor age, portanto, como um material diamagnético perfeito.

Somente em 1957, Bardeen, Cooper e Schrieffer propuseram uma teoria microscópica detalhada que ficou conhecida como a teoria BCS [3]. As previsões da teoria BCS mostraram-se em excelente acordo com os resultados experimentais. Entretanto, com a descoberta da supercondutividade de alta T_c , em 1986, verificou-se que a teoria BCS não explicava a supercondutividade dessa nova classe de materiais, que até o momento não possuem uma teoria microscópica completa.

Até 1986 a maior temperatura crítica conhecida era $T_c = 23,3K$ para o composto Nb_3Ge . Neste mesmo ano Bednorz e Müller, pesquisadores do laboratório da IBM em Zurique, observaram a supercondutividade em cerâmicas de $LaBaCuO$, com temperatura crítica de aproximadamente 30K.

Em 1987 o grupo de Paul Chu descobriu a supercondutividade em cerâmicas com a fórmula química $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ e $T_c = 92K$. A importância da descoberta de Chu [4] está no fato de que o $YBaCuO$ é o primeiro material supercondutor com temperatura crítica superior a 77K, que é a temperatura de ebulição do nitrogênio.

Desde 1987 outros óxidos cuprosos supercondutores foram sintetizados com temperatura crítica acima de 77K. O material estável de maior T_c conhecido até

o momento é o $HgBa_2Ce_2Cu_2O_{10}$ com temperatura crítica de 133K.

Em 1994 foi descoberto por Cava e colaboradores [5] uma nova classe de compostos supercondutores intermetálicos com temperatura crítica de aproximadamente 23K. Estes compostos quaternários tem fórmula estequiométrica RM_2B_2C , onde R é uma terra-rara e M é um elemento de transição Ni, Co, ou Pd. Devido a presença de B e C esses compostos passaram a ser conhecidos como borocarbeto.

Alguns anos depois, em 2001, foi descoberto um novo composto intermetálico supercondutor com temperatura crítica de 8K [6]. Este composto denominado antiperoviskita e com fórmula geral $MgCNi_3$, apesar de possuir uma temperatura crítica baixa, tem sido muito estudado, sendo um forte candidato a exibir uma supercondutividade não convencional. O $MgCNi_3$ possui uma estrutura tridimensional e pertence a mesma classe dos borocarbeto. Estes dois compostos apresentam várias semelhanças. Entre elas, o forte papel dos átomos de Ni na supercondutividade.

Atraídos pelo tema dos borocarbeto e antiperoviskitas, ao elaborarmos esta tese encontramos motivação em uma série de medidas feitas em borocarbeto constituídos por terras raras não magnéticas. Estas medidas fizeram parte da tese de doutorado de Fábio da Rocha preparada e defendida no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) [7].

As amostras deste material específico foram preparadas com a inclusão de Mn substituindo o Ni com concentrações de 0,0 a 0,15. Com as amostras foram feitas várias medidas experimentais, entre as quais podemos citar a temperatura crítica e o momento magnético como uma função da concentração de Mn. No entanto, as propriedades supercondutoras desses compostos não foram tratadas

teoricamente.

Baseados nestes resultados fizemos um estudo sobre a formação do momento magnético em impurezas de Mn no composto $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ [8]. Foi necessário realizarmos inicialmente um cálculo de primeiros princípios da estrutura eletrônica do borocarbeto puro YNi_2B_2C . Neste cálculo usamos o Método de Orbitais Muffin-Tin Linearizado (LMTO) na aproximação de esferas atômicas (ASA), que nos forneceu várias informações sobre o composto, entre as quais, a densidade de estados do composto puro YNi_2B_2C e o parâmetro de rede.

Os valores teóricos para o momento magnético nas impurezas de Mn foram encontrados efetuando-se uma conexão entre a aproximação do potencial coerente (CPA), válida para qualquer concentração e usada para tratar do problema da desordem devido a substituição dos átomos de Ni pelos átomos de Mn, e os valores obtidos do material puro através do método LMTO.

Nesse trabalho, devido a desordem química, usamos o modelo de duas sub-redes, no qual o composto foi dividido em duas partes ou sub-redes: uma ocupada pelos átomos de Y e a outra ocupada pelos átomos de Ni e Mn. Os átomos restantes B e C contribuíram mediando o acoplamento entre estas duas sub-redes. Os valores calculados para o momento magnético nas impurezas de Mn forneceram um excelente resultado quando comparados aos valores experimentais [7].

Após este trabalho e ainda tendo como motivação a obtenção de momentos magnéticos de impurezas em compostos intermetálicos, estudamos a possível formação do momento magnético em uma série de impurezas de metais de transição em antiperoviskitas $MgC(Ni_{1-x}T_x)_3$ onde T=Co, Fe, Mn, Cr ou V com pequenas concentrações x [9].

Dentro da aproximação Hartree-Fock e levando em conta apenas as propriedades magnéticas, fixamos os nossos parâmetros usando o problema clássico de Koster-Slater via regra da soma de Friedel. Para isso, partimos novamente de um cálculo de primeiros princípios do qual foi retirado a densidade de estados do composto puro $MgCNi_3$.

Este estudo nos permitiu sugerir testes experimentais para a comprovação da existência ou não da supercondutividade no composto $MgC(Ni_{1-x}T_x)_3$. Salientamos que os resultados experimentais poderiam indicar também um comportamento “d-wave” nestes supercondutores.

Mais tarde ficou demonstrado que as impurezas de Mn diluídas numa proporção entre 0 e 0.05 suprimem a supercondutividade neste composto [10]. Com este resultado observamos que as mesmas impurezas de Mn causam efeitos diferentes nos borocarbeto e nas antiperovskitas, pois nos borocarbeto estas impurezas de Mn apenas diminuem linearmente a temperatura crítica.

Ainda em 2003 Cava e colaboradores [11] sugeriram que as antiperovskitas apresentam uma supercondutividade não convencional, observada através de medidas de profundidade de penetração de London, citando como suporte para sua conclusão nossos cálculos teóricos [9].

Neste mesmo ano, recebemos um convite de Anant Narlikar para contribuímos com um capítulo no livro intitulado “Studies of high temperature superconductors” [12]. Neste capítulo desenvolvemos vários temas, alguns com resultados obtidos anteriormente em colaboração com F. da Rocha.

O interessante neste convite é que o estudo realizado no composto intermetálico $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$, teve continuidade, pois começamos a trabalhar com o composto $Y_{1-y}Lu_y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$. Desta vez usando novamente o

método LMTO para os compostos puros $LuNi_2B_2C$ e YNi_2C_2B e a CPA para uma das redes mais o cristal virtual para a outra, obtivemos resultados do valor do momento magnético da impureza de Mn para diferentes concentrações de Lutécio.

Ainda neste mesmo trabalho, introduzimos uma solução extremamente simplificada das equações BCS para o parâmetro de ordem $\Delta_{3d}(k)$, onde incluímos a concentração das impurezas usando a função Moriya. Desta forma obtivemos o gráfico da temperatura crítica versus concentração. Cabe ressaltar que nos limitamos a utilizar simplesmente a fórmula clássica BCS onde a forma do potencial foi colocada como um termo constante mais um termo quadrático tipo Moriya, sem entrar nos detalhes envolvendo o propagador, a blindagem e as interações elétron-bóson que constitui, entre outros, o assunto deste trabalho.

Depois de realizados estes dois trabalhos, onde tivemos como principal motivação o estudo da possível formação do momento magnético em impurezas tanto para borocarbeto como para as antiperovskitas nos restou a necessidade de efetuarmos uma extensão incluindo a supercondutividade observada experimentalmente nas amostras de borocarbeto contendo pequenas quantidades de Mn. Para isto foi preciso uma série de explicações sobre os mecanismos envolvidos no processo da supercondutividade dos borocarbeto. Este problema é intrinsecamente complexo, pois descreve um sistema onde os portadores da interação magnética também são responsáveis pela supercondutividade.

A apresentação desta tese foi dividida em sete capítulos. O segundo capítulo foi destinado a uma revisão sobre as propriedades físicas das antiperovskitas ($MgCNi_3$) e dos borocarbeto (RNi_2B_2C). Estes dois compostos possuem um parentesco estrutural, possibilitando a comparação entre as suas propriedades

físicas. Cálculos de banda realizados nestes compostos mostraram que o Ni é o grande responsável pelo fenômeno da supercondutividade.

No terceiro capítulo realizamos uma revisão sobre o problema de Koster-Slater que consiste em calcular o propagador na presença de uma perturbação localizada. Além disso, descrevemos a regra da soma de Friedel e a aproximação do potencial coerente. Estas três técnicas foram utilizadas para encontramos as soluções das questões relatadas acima.

O quarto capítulo é dedicado à descrição do Método Linear de Orbitais Muffin-Tin Linearizado, que neste trabalho foi usado para obtermos a densidade de estados dos compostos puros YNi_2B_2C , $LuNi_2B_2C$ e da antiperoviskita $MgCNi_3$. Este programa, de primeiros princípios, é composto por três partes principais: a primeira estabelece a estrutura cristalina, a segunda realiza a autoconsistência e a última o cálculo de bandas, das densidades de estados e de outras quantidades físicas, entre as quais, a energia total.

No quinto capítulo apresentamos nossos resultados sobre a formação do momento magnético em impurezas na antiperoviskita $MgC(Ni_{1-x}T_x)_3$ com T igual ao Co, Fe, Mn Cr ou V e sobre o borocarbeto $Y_{1-y}Lu_y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$.

O sexto capítulo foi destinado ao estudo das propriedades eletrônicas e supercondutoras do borocarbeto (YNi_2B_2C) com baixa concentração de Mn. Nesta parte da tese fizemos um estudo sobre a possível mudança do parâmetro de ordem e do momento magnético quando a temperatura varia de 0 a 16.5K. E finalmente, por último, no sétimo capítulo relatamos as conclusões desta tese.

Capítulo 2

Antiperoviskitas e Borocarbeto

Como o nosso trabalho é estudar a possível formação de momento magnético na antiperoviskita $MgCNi_3$ e no borocarbeto YNi_2B_2C , faremos neste capítulo uma revisão sobre as principais características da estrutura eletrônica e de possíveis modificações devido a inclusão de impurezas nesses compostos.

2.1 Antiperoviskitas

Em 2001 foi descoberto um novo composto intermetálico supercondutor com fórmula estequiométrica $MgCNi_3$ e temperatura crítica cerca de 8K menor do que a dos borocarbeto [6]. Apesar de possuir uma temperatura crítica baixa, este composto tem atraído interesse, devido a sua estrutura cristalina do tipo antiperoviskita e a ausência de ferromagnetismo, mesmo tendo uma grande proporção de átomos de Ni por célula unitária. No composto $MgCNi_3$ a supercondutividade é descrita pelo modelo BCS. Entretanto, ainda há muitas

questões em aberto.

O composto $MgCNi_3$ possui uma estrutura cúbica simples, com o átomo de Mg situado nos cantos do cubo (0,0,0), o átomo de C no centro (0.5,0.5,0.5) e os átomos de Ni nas faces (0.5,0.5,0), (0.5,0,0.5) e (0,0.5,0.5). Esta estrutura é chamada de antiperoviskita porque os metais de transição estão localizados nos cantos do octaedro (figura 2.1), ao contrário da estrutura peroviskita $RNiO_3$, onde nestas mesmas posições estão os átomos de oxigênio.

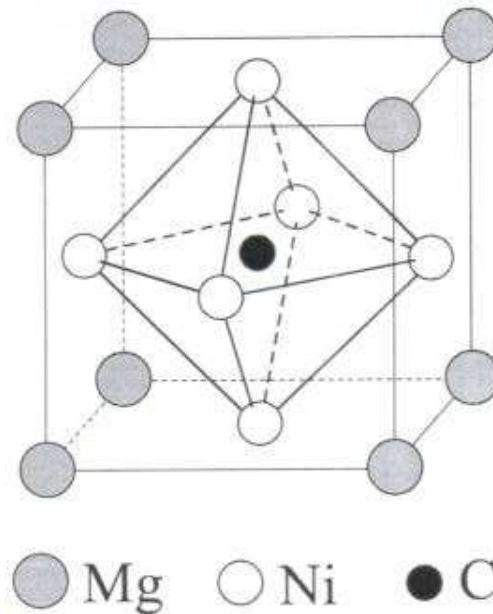


Figura 2.1: *Estrutura cristalina da antiperoviskita $MgCNi_3$.*

A antiperoviskita é derivada de uma outra família de supercondutores, os borocarbeto com fórmula estequiométrica RNi_2B_2C , onde R pode ser um

átomo terra-rara ou ítrio o que possibilita a comparação das propriedades eletrônicas destes dois compostos.

Calculos de banda na antiperoviskita e no borocarbeto mostraram que ambos os compostos possuem um pico alto e estreito na densidade de estados próximo ao nível de Fermi que é dominado pelos elétrons $3d$ do Ni . Sendo que na antiperoviskitas os átomos de Mg e C contribuem para a densidade de estados com energias menores que $1 eV$.

Nos últimos anos tem sido realizado um grande número de estudos teóricos e experimentais sobre o efeito da dopagem nas posições do Ni no composto $MgCNi_3$ [11-14]. A troca dos átomos de Ni por outros átomos de transição geram mudanças no preenchimento da banda d do Ni que, conseqüentemente, influencia nas propriedades supercondutoras.

Experimentalmente, os efeitos da dopagem no $MgCNi_{3-x}T_x$ com T= Cu, Co, Fe ou Mn suprimem a supercondutividade de diferentes maneiras. Substituindo átomos de Ni por átomos de Cu (limitado a 3% pela solubilidade do Cu no Ni), a temperatura crítica cai de 7.7K para 6K [15]. Medições da resistividade em amostras dopadas com Co mostram que T_c diminui sistematicamente de 7.7 para 7.1K para concentrações de x entre 0 e 0.4. No caso da substituição de átomos de Ni por átomos de Fe a temperatura crítica supercondutora tem um aumento em baixas concentrações [16]. Também observa-se que nestas amostras com Co e Fe não existe ordem magnética. Na substituição dos átomos de Ni por átomos de Mn temos que a supercondutividade é suprimida drasticamente com a concentração de Mn variando de 0 a 0.05. Esta rápida destruição da supercondutividade é atribuída à quebra de pares devido à formação do momento magnético localizado no Mn.

Também tem sido estudado a sensibilidade das propriedades supercondutoras em relação às quantidades de C e Mg, onde foi encontrado que a temperatura crítica diminui sistematicamente com a diminuição da quantidade de C [17]. Além disso, foi mostrado teoricamente que existe a possibilidade do sistema tornar-se ferromagnético, quando cerca de 12% dos átomos de Mg, são trocados por um metal monovalente como o Li ou Na.

2.1.1 Efeito da dopagem nas posições dos átomos de C e Mg

A estrutura eletrônica do $MgCNi_3$ foi investigada por Shim [18] usando o método LMTO, onde os raios atômicos dos átomos de Mg, C e Ni foram considerados, respectivamente, 3.20 , 1.54 e 2.49 Å.

Para averiguar a instabilidade magnética foi calculado o parâmetro de Stoner (S), definido como:

$$S = \frac{N(E_F)}{I_{XC}}, \quad (2.1)$$

onde I_{XC} é a integral de troca-correlação intra-sítio. Para investigar as propriedades supercondutoras do $MgCNi_3$ foi calculada a constante de acoplamento electrón-fônon λ_{ph} dada pela equação de McMillan:

$$\lambda_{ph} = \sum_{\alpha} \frac{N(E_F) \langle I_{\alpha}^2 \rangle}{M_{\alpha} \langle \omega_{\alpha}^2 \rangle}, \quad (2.2)$$

onde $\langle I_{\alpha}^2 \rangle$ é a matriz de interação média elétron-íon, M_{α} é a massa atômica e $\langle \omega^2 \rangle$ é a frequência média dos fônons. Visto que não existe nenhuma informação

sobre a frequência média dos fônons, foi usada a frequência média $\langle \omega^2 \rangle \approx \theta_D^2/2$, onde θ_D é a temperatura de Debye, adotada como 300 e 400K.

A densidade de estados total e parcial do $MgCNi_3$ é mostrada na figura 2.2. Nesta figura notamos que os estados Ni-3d e C-2p estão fortemente hibridizados. Os picos próximos a -7 eV e 4 eV, correspondem, respectivamente

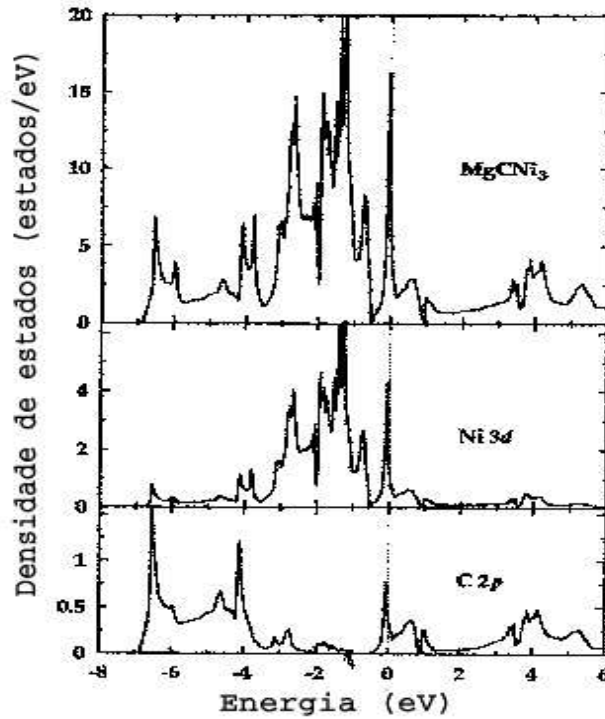


Figura 2.2: Densidade de estados total e parcial do $MgCNi_3$ [18].

a estados ligantes σ e anti-ligantes σ^* . Entretanto, os picos próximos a -4 eV e no nível de Fermi correspondem, respectivamente, a estados ligantes π e estados anti-ligantes π^* . Devido aos estados anti-ligantes próximos a E_F , a densidade de estados é composta principalmente por estados Ni-3d e C-2p (tabela 2.1),

sendo que os estados Ni-3d contribuem com 76% na $N(E_f)$. Devido ao pico alto e estreito localizado abaixo da E_F , espera-se que o sistema seja perturbado por pequena dopagem com elétrons ou com vacâncias.

	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	Total
<i>Mg</i>	0.00	0.19	0.03	-	0.22
<i>C</i>	0.02	0.40	0.00	-	0.42
<i>Ni</i>	0.07	0.13	1.37	0.01	1.58

Tabela 2.1: *Densidade de estados (estados/eV) calculada para o MgCNi₃ em $E = E_F$.*

O parâmetro de Stoner $S=0.64$ mostra que este sistema não é magnético. Entretanto, através da dopagem e usando o modelo simples de banda rígida este sistema pode se tornar magnético.

Com a escolha de $\theta_D = 400K$, obtém-se $\lambda_{ph} = 0.77$ e usando a equação de McMillan com o parâmetro de interação efetivo elétron-elétron $\mu^* = 0.3$, obtém-se uma temperatura crítica supercondutora de 11K que esta em concordância com o valor experimental. As propriedades supercondutoras também deverão mudar com a dopagem de elétrons.

A figura 2.3 mostra os efeitos que a dopagem nas posições dos átomos de C provocam na densidade de estados. Primeiramente as posições dos átomos de C são dopadas por átomos de B ou N, isto corresponde respectivamente, a dopagem com vacâncias ou com elétrons. A figura 2.3 revela que a dopagem com átomos de B gera um diminuição do pico próximo a E_F enquanto que a dopagem com átomos de N gera uma perturbação maior na forma da densidade

de estados próxima a E_F .

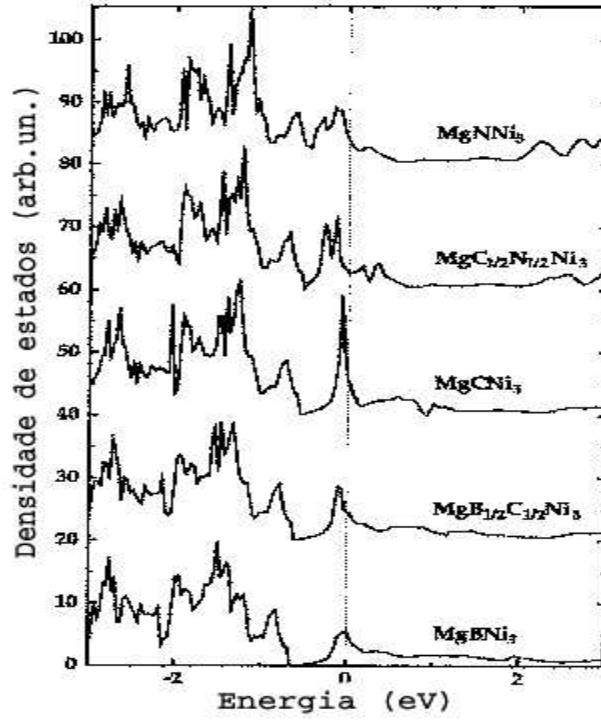


Figura 2.3: *Efeitos da dopagem com átomos de B e N nas posições dos átomos de C na densidade de estados total [18].*

A densidade de estados na energia de Fermi $N(E_F)$, o parâmetro de Stoner (S) e a constante de acoplamento elétron-fônon (λ_{ph}) para diferentes sistemas dopados aparecem na tabela 2.2.

	$N(E_F)$	S	$\lambda_{ph}(300K)$	$\lambda_{ph}(400K)$
$MgBNi_3$	5.26	0.60	0.44	0.25
$MgB_{\frac{1}{2}}C_{\frac{1}{2}}Ni_3$	4.61	0.53	0.78	1.11
$MgCNi_3$	5.56	0.67	1.36	0.76
$MgC_{\frac{1}{2}}N_{\frac{1}{2}}Ni_3$	2.84	0.34	0.59	0.33
$MgNNi_3$	4.01	0.51	1.16	0.65

Tabela 2.2: Valores da $N(E_F)$ ($\frac{estados}{eV}$), do fator de Stoner S e do acoplamento elétron-fônon λ_{ph} com $\theta_D=300K$ e $400K$ para o composto $MgCNi_3$ com as posições do C dopadas.

Na figura 2.4 a dopagem é feita nas posições do Mg, que não possui uma participação importante na $N(E_F)$ do composto $MgCNi_3$. A dopagem nas posições do Mg com átomos de Li ou Al, correspondem, respectivamente, a menos um elétron (uma vacância) e mais um elétron. Observando esta figura notamos que a dopagem feita com átomos de Al provoca um deslocamento do pico próximo a E_F .

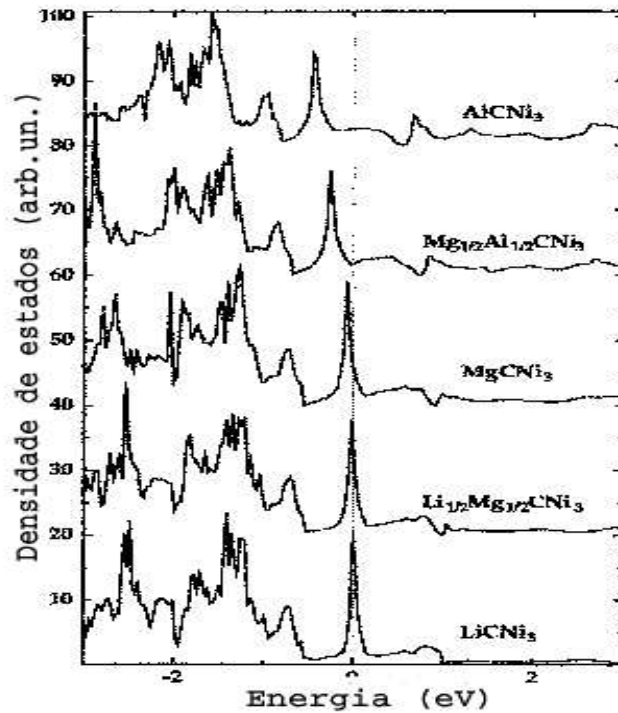


Figura 2.4: *Efeitos da dopagem na densidade de estados (Li e Al) [18].*

A tabela 2.3 mostra que a dopagem com átomos de Li torna a $N(E_F)$ muito grande e produz uma instabilidade magnética. Em 50% de Li o sistema torna-se ferromagnético. Por outro lado, a dopagem com átomos de Al provoca uma

diminuição na $N(E_F)$, resultando na supressão da supercondutividade.

	$N(E_F)$	S	$\lambda_{ph}(300K)$	$\lambda_{ph}(400K)$
$LiCNi_3$	20.43	2.43	2.86	1.61
$Li\frac{1}{2}Mg\frac{1}{2}CNi_3$	15.27	1.87	2.15	1.21
$MgCNi_3$	5.56	0.67	1.36	0.76
$Mg\frac{1}{2}Al\frac{1}{2}CNi_3$	1.81	0.21	0.39	0.22
$AlCNi_3$	2.61	0.29	0.52	0.29

Tabela 2.3: Valores da $N(E_F)$ ($\frac{\text{estados}}{\text{eV}}$), do fator de Stoner e do acoplamento elétron-fônon λ_{ph} com $\theta_D=300K$ e $400K$ para o composto $MgCNi_3$ com as posições de Mg dopadas.

2.2 Borocarbetos

Em 1994 Cava e colaboradores descobriram a supercondutividade com temperatura crítica de aproximadamente 23K no composto $YPd_5B_3C_{0.35}$ e em materiais com fórmula estequiométrica RNi_2B_2C , onde $R = Y, Lu, Tm, Er$ e Ho , com temperatura crítica de 15.5K, 16.5K, 11K, 10.5K e 8K, respectivamente [5].

Esta nova classe de compostos intermetálicos quaternários recebeu o nome genérico de borocarbetos, e desde a sua descoberta tem atraído muito interesse, devido à vasta variedade em suas propriedades físicas. Muitas destas propriedades físicas como o calor específico [19], propriedades magnéticas [20], além da supercondutividade têm sido intensivamente estudada.

Dentre as várias peculiaridades dos borocarbetos, é interessante ressaltar que os compostos com $R = Lu$ e Y não são magnéticos [21], em compostos onde R é Dy, Ho, Er e Tm [22] existe uma coexistência entre a ordem magnética e a supercondutividade. Para compostos com $R = Pr, Nd, Sm, Gd$ e Tb [23] a ordem é antiferromagnética.

A competição entre supercondutividade e magnetismo foi observada pela primeira vez por Matthias em 1958, que verificou que impurezas de terras raras dentro de um supercondutor diminuem rapidamente a temperatura crítica supercondutora, destruindo completamente a supercondutividade para uma concentração de impurezas acima de aproximadamente 1%.

Nos últimos anos alguns mecanismos têm sido usados para interpretar o comportamento supercondutor dos borocarbetos, mas ainda é preciso uma informação microscópica clara. Esta situação é aplicável para compostos supercondutores com $R = Y, Lu, Tm, Er, Ho$ e Dy , onde experimentos recentes mostram

que a interação de pares pode ser feita pelo acoplamento elétron-fônon. Para os borocarbeto supercondutores YNi_2B_2C e $LuNi_2B_2C$ estudos experimentais revelaram um caráter “s-wave” anisotrópico [24].

Na família de borocarbeto podemos citar como compostos supercondutores: $ScNi_2B_2C$, YM_2B_2C com $M = Ni, Pt$ ou Ru ; $LaNi_2B_2C$, $CeNi_2B_2C$, $PrPt_2B_2C$, $DyNi_2B_2C$, $HoNi_2B_2C$, $ErNi_2B_2C$, $TmNi_2B_2C$, $LuNi_2B_2C$ e ThM_2B_2C com $M = Ni, Pd$ ou Pt .

2.2.1 Estrutura cristalina

A estrutura cristalina dos borocarbeto é formada por uma célula tetragonal de corpo centrado (BCT), com planos de terra rara e carbono alternados com os planos de níquel e boro, pertencente ao grupo espacial $I4/mmm$. Esta estrutura cristalina aparece ilustrada na figura 2.5.

Existem três parâmetros que definem a estrutura do borocarbeto: os parâmetros de rede a e c , e o parâmetro $z = 0.353$ que determina as posições dos átomos de boro em relação aos planos de terra rara e de níquel.

A estrutura do composto RNi_2B_2C é altamente anisotrópica com a razão c/a aproximadamente igual a 3. Em uma boa aproximação, os parâmetros c e z diminuem linearmente com o aumento do raio R , enquanto que o parâmetro a aumenta linearmente com o crescimento do raio R , com exceção do composto contendo átomos de Ce . Desta forma, se seguirmos a série dos elementos R do La até o elemento Lu a estrutura não mostra um aumento ao longo do eixo tetragonal c , mas sim uma contração na orientação perpendicular, ou seja, um aumento da anisotropia caracterizada por c/a , e os átomos de B próximos as

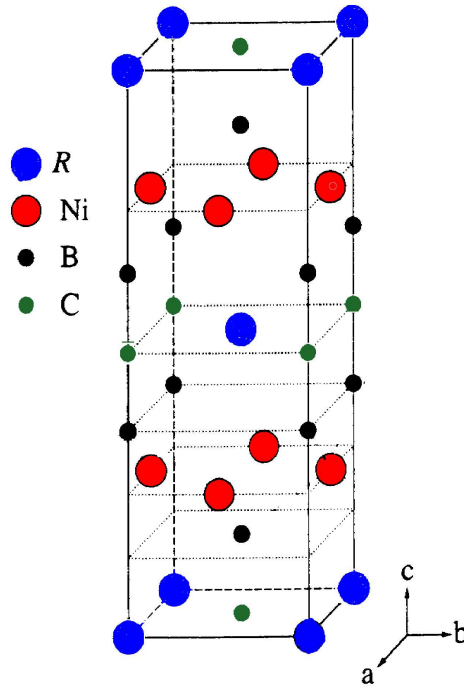


Figura 2.5: *Estrutura tetragonal dos borocarbeto*s. Os círculos azuis representam os átomos de Y , os vermelhos os de Ni , os verdes os de C e os pretos os de B [25].

camadas de RC deslocam-se mais para a vizinhança dos átomos de Ni .

A variação dos raios iônicos dos elementos terras raras não afetam muito as distâncias $B - C$ e $B - Ni$. Consequentemente há uma redução do ângulo tetragonal $B - Ni - B$ de 108° do Lu até 102° para o La . Acredita-se que estas mudanças nos ângulos influenciem a variação da estrutura eletrônica dentro da série RNi_2B_2C .

Resultados de difração de nêutrons indicam que todas as posições do com-

posto RNi_2B_2C são ocupadas e que não existe nenhuma posição com elementos misturados. Entretanto a técnica de difração convencional pode não ser sensível o suficiente para determinar a troca de átomos ou defeitos nas sub-redes dos átomos de carbono e boro. Tais defeitos podem ser a causa da supercondutividade e das propriedades magnéticas dependerem do estado metalúrgico das amostras.

Ao contrário dos supercondutores cerâmicos de alta temperatura, cálculos de banda mostraram uma clara natureza tridimensional neste composto [26] e [27]. Os cálculos da largura de banda na direção z da estrutura tetragonal são da mesma ordem de magnitude que as larguras de banda no plano xy .

Estes compostos intermetálicos são comparáveis aos compostos de Heusler [28] e às fases de Laves [29] pois existe a possibilidade da colocação seletiva de impurezas nas camadas Ni_2B_2 , trocando os átomos de Ni por outros metais de transição. Exemplos deste caso são as ligas $Y(Ni_{1-x}M_x)_2B_2C_2$ com $M=Co, (Co,Cu), (Ru, Fe,Co)$ [30] - [32], onde foi observado experimentalmente que as impurezas de Fe e Co não formam momento magnético nestes materiais.

2.2.2 O Borocarbeto YNi_2B_2C

Bandas de energia

A estrutura de bandas do composto YNi_2B_2C é mostrada na figura 2.6. Esta figura mostra que a banda mais baixa é derivada dos estados $2s$ do carbono e está separada das bandas que participam da condução indicando que o carbono não é um estado hibridizado sp^3 . Acima da banda $2s$ do carbono existe uma

banda parabólica originada dos estados $2s$ do boro que também está separada dos estados de condução por um gap. O nível de Fermi é cruzado por três

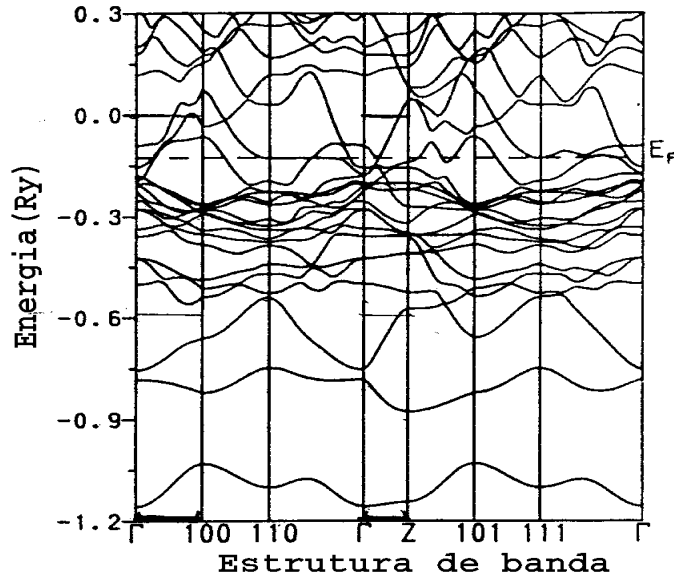


Figura 2.6: *Estrutura de banda do composto YNi_2B_2C [33].*

bandas que possuem participação dos estados $3d$ do níquel com uma pequena contribuição dos estados $4d$ do ítrio.

As bandas de energia, obviamente, possuem um papel importante na supercondutividade. Se observarmos as estruturas de bandas dos compostos YNi_2B_2C e $LaPt_2B_2C$, que parecem ser similares, notaremos que existe uma diferença sutil entre os compostos na direção $\Gamma - 110$. A banda que está relacionada com a supercondutividade no composto YNi_2B_2C encontra-se mais próxima da energia de Fermi do que a banda do composto com platina $LaPt_2B_2C$. Isto pode

ser o motivo da temperatura crítica supercondutora ser mais alta no YNi_2B_2C (15.6K) do que no $LaPt_2B_2C$ (10K). No caso do $LuNi_2B_2C$ e YNi_2B_2C as estruturas de bandas são similares em todos os aspectos. Sendo assim estes compostos possuem temperaturas críticas supercondutoras muito próximas.

Também tem sido relatado que a banda de energia que está relacionada com o mecanismo da supercondutividade é sensível à geometria tetragonal do NiB_4 [33]. Quando substituímos o átomo de Y pelo átomo de La , estamos aumentando o raio atômico, o que corresponde a uma diminuição no ângulo tetragonal Ni_2B_4 . Como consequência, a banda de energia do YNi_2B_2C encontra-se próxima do nível de Fermi, ao contrário do composto $LaNi_2B_2C$, onde esta banda encontra-se afastada do nível E_F . Por este motivo o $LaNi_2B_2C$ não é supercondutor.

Densidade de estados

Diferentemente dos sistemas com Cu , os átomos de Ni no composto YNi_2B_2C não carregam momento magnético local. Consequentemente este composto não é magnético. Isto foi confirmado em 1996 por Suh e colaboradores, analisando valores de suscetibilidade e NMR [34].

A principal contribuição na densidade de estados no nível de Fermi, $N(E_F)$, é originada dos elétrons $3d$ do Ni . Entretanto, existe uma pequena contribuição dos elétrons $4d$ do Y bem como dos elétrons $2p$ do B e do C . Esta contribuição dos elétrons na $N(E_f)$ encontra-se na faixa de 58%, 30%, 2% e 10%, respectivamente, para os átomos de Ni , Y , C e B .

A supercondutividade está relacionada com a alta densidade de estados no

nível de Fermi. Na teoria BCS da supercondutividade a temperatura crítica supercondutora aumenta com o aumento da densidade de estados no nível de Fermi de acordo com:

$$T_c = 1.13\theta_D \exp(-1/N(E_F)V), \quad (2.3)$$

onde θ_D é a temperatura de Debye caracterizando o espectro fonônico do material e V é a medida da interação elétron-fônon.

Tomando como exemplo o composto $LaNi_2B_2C$, temos que o valor da sua densidade de estados é aproximadamente metade do valor da densidade de estados dos compostos $LuNi_2B_2C$ e YNi_2B_2C . Então de acordo com a equação (2.3), o composto $LaNi_2B_2C$ não é supercondutor. Entretanto foi apontado em 1999 que o composto $LaPt_2B_2C$ é supercondutor com temperatura crítica de aproximadamente 11K, apesar de possuir uma baixa densidade de estados comparável à do $LaNi_2B_2C$. A partir desta informação verifica-se também que devem ser considerados os parâmetros θ_D e V , ou estes materiais não são supercondutores BCS.

Para os compostos YNi_2B_2C e $LaNi_2B_2C$ têm sido observado o efeito isotópico do boro, dando suporte a classificação destes materiais como supercondutores mediados pela interação elétron-fônon. A teoria BCS prediz para o efeito isotópico que T_c é proporcional a $M^{-\alpha}$, onde M é a massa dos átomos que participam das vibrações na rede e $\alpha = 0.5$ é o valor canônico do expoente isotópico. No entanto o valor de α pode ter variações. Para o YNi_2B_2C e o $LaNi_2B_2C$ encontrou-se, respectivamente, para os expoentes isotópicos do B $\alpha \approx 0.21$ e 0.11 .

Supercondutividade e desordem no $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$

Vários estudos já foram feitos em borocarbeto quando trocamos átomos de Ni por outros metais de transição. Podemos citar, como exemplo o composto $Y(Ni_{(1-x)}Mn_x)_2B_2C$ [5].

Na tabela 2.4 temos os valores do parâmetro de rede, da temperatura crítica, do momento magnético e do campo crítico para baixas temperaturas e nas figuras 2.7 e 2.8 temos medidas da resistividade em função da temperatura crítica para diferentes concentrações de Mn e medidas do momento magnético da impureza de Mn em função da concentração $m(x)$.

Outros estudos mostram que a existência de desordem na rede do Ni gera uma diminuição na temperatura crítica. Isto é compreensível, pois a *banda - d* do Ni tem um efeito dominante na densidade de estados na região da energia de Fermi. A energia de Fermi está localizada em um ponto máximo da densidade de estados que é representada por um pico estreito. Conseqüentemente, usando-se o modelo de banda rígida, qualquer que seja o deslocamento da energia de Fermi teremos uma diminuição em $N(E_F)$.

x	a	c	T_c	μ	H_{c1}
0.0	3.5271	10.5428	16.18	0.00	224.4
0.01	3.5266	10.5449	15.48	0.40	167.3
0.05	3.5272	10.5477	12.70	0.68	96.7
0.1	3.5264	10.5525	8.70	1.16	-
0.15	3.5275	10.5605	5.70	0.69	-

Tabela 2.4: *Parâmetros de rede a , c (\AA), temperatura crítica T_c (K), momento magnético μ (μ_B/Mn) e campo magnético crítico H_{c1} (Oe) para $T=0$ (YNi_2B_2C).*

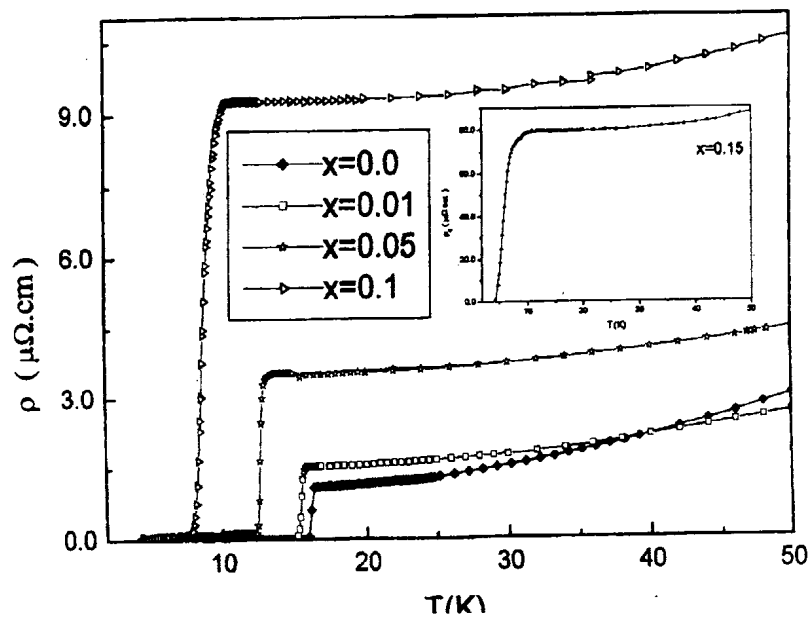


Figura 2.7: Medidas da resistividade em função da temperatura $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ [7].

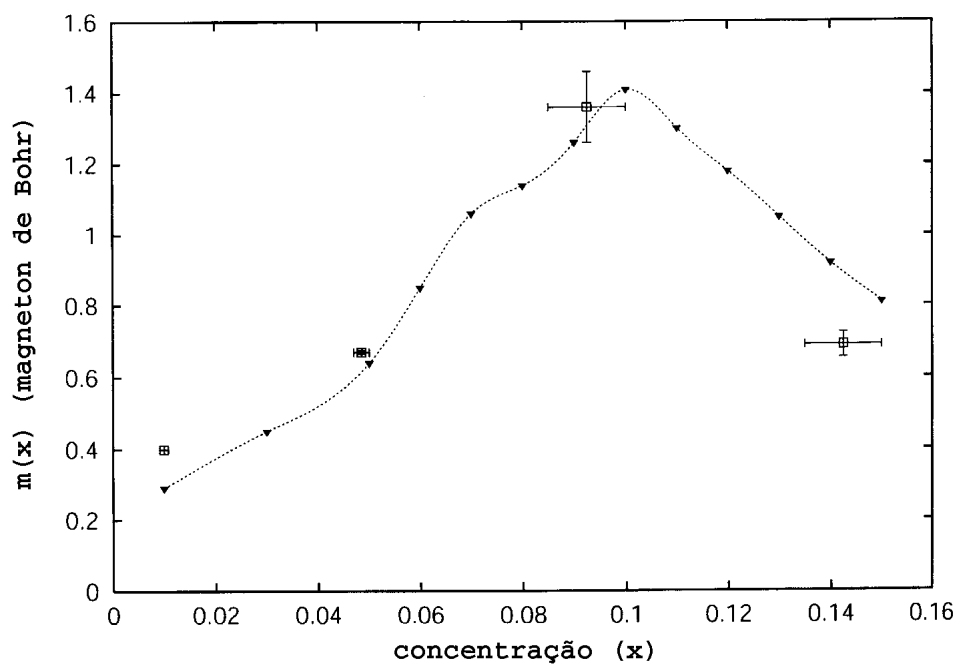


Figura 2.8: Valores experimentais para o momento magnético Mn , com as barras de erro em magneton de Bohr (quadrados abertos) e os resultados obtidos através do modelo [8] (linhas tracejadas) $Y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$.

Apesar da importância dos átomos de Ni, os elementos terras raras não magnéticos também influenciam na temperatura crítica. Este fato foi comprovado experimentalmente no composto $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ [35] .

Para entendermos a relação entre a desordem na rede do Y ocasionada pelas concentrações de Lu e a diminuição da temperatura crítica, observamos as figuras 2.9 e 2.10.

A primeira figura sugere uma dependência linear dos parâmetros de rede com as diferentes concentrações no composto $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$. Na segunda figura temos a temperatura crítica versus a concentração de Y. Aumentando a concentração x , T_c diminui rapidamente passando por um mínimo ao redor de $x=0.5$ a 0.7 . Depois T_c volta a aumentar chegando aproximadamente a $15.5K$.

Estes resultados experimentais sugerem que a substituição de átomos de Lu podem provocar mudanças nas distâncias dos átomos de $Ni - Ni$, gerando, conseqüentemente mudanças na densidade de estados da *banda - d*, que por sua vez causaram variações em T_c .

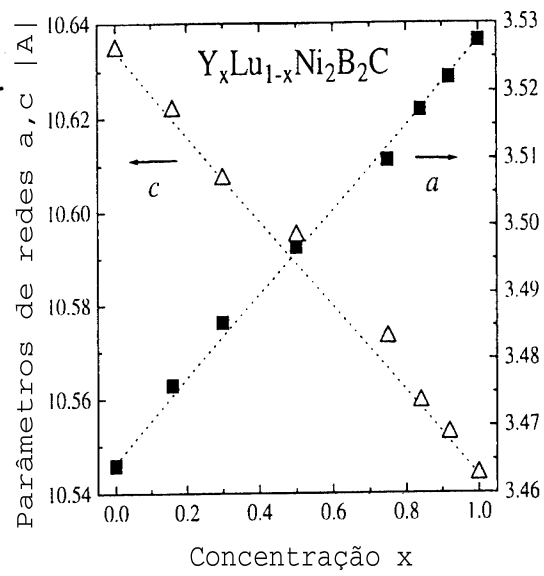


Figura 2.9: *Parâmetro de rede em função da concentração para o composto $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ na temperatura ambiente [35].*

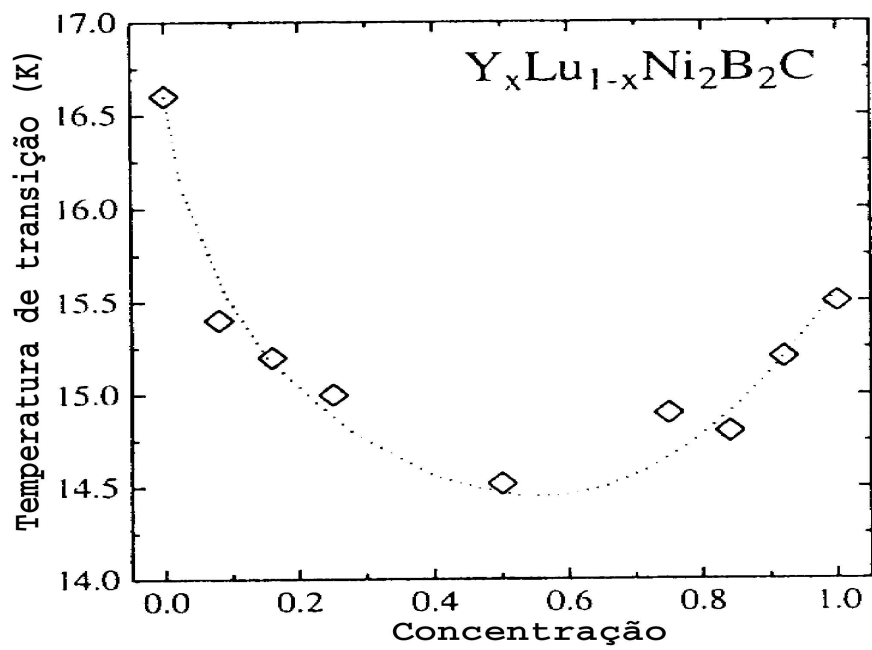


Figura 2.10: *Temperatura de transição supercondutora T_c em função da concentração de Y no composto $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$ [35].*

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

Depois de feito uma revisão sobre as antiperovskitas e borocarbetos, estudamos as possíveis modificações no momento magnético gerada pela troca dos átomos de Ni por outros metais de transição . Sendo assim, este capítulo é dedicado à descrição do problema de Koster-Slater, que descreve o sistema na presença de uma impureza, tendo como idéia principal escrever o hamiltoniano geral separando o sistema puro da perturbação , a regra da soma de Friedel e a aproximação do potencial coerente (CPA) que é o método mais usado quando tratamos de desordem química.

3.1 O problema de Koster-Slater

O problema de Koster-Slater consiste em calcularmos o propagador para um sistema na presença de uma perturbação localizada. O propagador consiste na função de Green retardada que é continua na metade superior do plano

complexo.

A função de Green é dada por:

$$(\omega - H)G(r, r') = \delta(r - r'), \quad (3.1)$$

onde ω é a energia no espaço complexo ($\omega = \epsilon + i\delta$) e H é o hamiltoniano do sistema. No espaço de Hilbert a equação é escrita como:

$$(\omega - H)G(\omega) = 1, \quad (3.2)$$

ou

$$G(\omega) = (\omega - H)^{-1}. \quad (3.3)$$

Neste problema H pode ser escrito como o hamiltoniano do sistema sem perturbação (H_0) mais uma perturbação (V) que deve ser pequena quando comparada com H_0 . Assim:

$$H = H_0 + V, \quad (3.4)$$

A idéia deste procedimento consiste em obtermos uma identidade separando os termos do sistema puro da perturbação. Primeiramente, para separarmos estes dois termos, introduzimos o hamiltoniano geral (3.4) na equação dada para o propagador (3.3). Temos então:

$$G = (\omega - H_0 - V)^{-1}. \quad (3.5)$$

Multiplicando e dividindo esta equação (3.5) por $(\omega - H_0)$ e somando e subtraindo V no termo $(\omega - H_0)$, teremos:

$$G = (\omega - H_0)^{-1} + (\omega - H_0)^{-1}V(\omega - H_0 - V)^{-1}. \quad (3.6)$$

Definimos agora o propagador do sistema não perturbado como:

$$g_0 = (\omega - H_0)^{-1}, \quad (3.7)$$

e substituindo esta equação em (3.6) teremos como resultado:

$$G = g_0 + g_0 V G,$$

que é a chamada equação de Dyson na forma de operador.

Depois de encontrada a equação de Dyson podemos obter os elementos de matriz dos propagadores associada às posições i e j , ou seja, na notação de Wannier:

$$G_{ij}(\omega) = \langle i | \frac{1}{\omega - H_0 - V} | j \rangle \quad (3.8)$$

e

$$g_{ij}(\omega) = \langle i | \frac{1}{\omega - H_0} | j \rangle. \quad (3.9)$$

Reescrevendo a equação de Dyson:

$$G_{ij} = g_{ij}(\omega) + \langle i | g V G | j \rangle,$$

e utilizando o conjunto completo e ortonormal $\sum_l |l\rangle\langle l| = 1$, teremos

$$G_{ij}(\omega) = g_{ij}(\omega) + \sum_{lm} g_{il}(\omega) V_{lm} G_{mj}(\omega), \quad (3.10)$$

onde esta equação é a solução geral do problema de perturbação usando o conjunto de base citado anteriormente.

O propagador do sistema puro (3.9) é obtido usando os estados “tight-binding”, que tem como autoenergia ϵ_k , assim:

$$H|k\rangle = \epsilon_k|k\rangle. \quad (3.11)$$

A relação entre os estados $|k\rangle$ e os estados de deposição $|l\rangle$ é dada pela transformação de Fourier:

$$|k\rangle = \sum_l e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l} |l\rangle. \quad (3.12)$$

Utilizando a relação de completeza dos estados $|k\rangle$ na equação (3.9) teremos:

$$g_{ij}(\omega) = \sum_k \langle i | \frac{1}{\omega - H_0} | k \rangle \langle k | j \rangle \quad (3.13)$$

$$= \sum_k \frac{\langle i | k \rangle \langle k | j \rangle}{\omega - \epsilon_k}, \quad (3.14)$$

como os "brackets" $\langle i | k \rangle$ são dados em mecânica quântica elementar por:

$$\langle i | k \rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \quad e \quad \langle k | j \rangle = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j},$$

a equação (3.14) toma a forma:

$$g_{ij}(\omega) = \sum_k \frac{e^{ik(R_i - R_j)}}{\omega - \epsilon_k}. \quad (3.15)$$

Para um caso particular temos que o propagador local será:

$$g_{ii} = \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k}, \quad (3.16)$$

e lembrando que $\omega = \epsilon + i\delta$, a densidade de estados do sistema puro é:

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(g_{ii}(\omega)). \quad (3.17)$$

No caso do potencial localizado na origem, o termo V_{lm} pode ser escrito como:

$$V_{lm} = \langle l | V | m \rangle = \delta_{lm} \delta_{l0} V_0,$$

e substituindo na equação (3.10):

$$G_{ij}(\omega) = g_{ij}(\omega) + \sum_{l,m} g_{il}(\omega) \delta_{lm} \delta_{l0} V_0 G_{mj}(\omega) \quad (3.18)$$

$$= g_{ij}(\omega) + g_{i0}(\omega) V_0 G_{0j}(\omega). \quad (3.19)$$

Agora tomamos $G_{ij}(\omega)$ para o caso de $i=0$:

$$G_{0j}(\omega) = g_{0j}(\omega) + g_{00}(\omega) V_0 G_{0j}(\omega) \quad (3.20)$$

ou

$$G_{0j}(\omega) = \frac{1}{1 - V_0 g_{00}(\omega)} g_{0j}(\omega), \quad (3.21)$$

e obtemos como resultado final:

$$G_{ij}(\omega) = g_{ij}(\omega) + g_{i0}(\omega) T(\omega) g_{0j}(\omega), \quad (3.22)$$

onde

$$T(\omega) = \frac{V_0}{1 - V_0 g_{00}(\omega)} \quad (3.23)$$

é a chamada matriz transferência.

Tendo o valor de V_0 , a estrutura de bandas ϵ_k e o resultado de g_{ij} calculado anteriormente, o resolvente $G_{ij}(\omega)$ é completamente determinado.

3.2 A regra da soma de Friedel

A regra da soma estabelece que dado o número máximo de elétrons por átomo em uma dada banda, o teorema de Friedel permite calcular o potencial repulsivo ou atrativo de uma impureza de carga diluída em um metal de maneira que a

carga fique blindada. Para este cálculo usamos a solução geral do problema de Koster-Slater para um potencial localizado na origem, onde como já vimos, a energia ω contém uma pequena parte imaginária positiva ($\omega = \epsilon + i\sigma$):

$$G_{ij}(\omega) = g_{ij}(\omega) + g_{i0}(\omega) \frac{V_0}{1 - V_0 g_{00}(\omega)} g_{0j}(\omega). \quad (3.24)$$

Em particular

$$\sum_i G_{ii}(\omega) = \sum_i g_{ii}(\omega) + \sum_i g_{i0}(\omega) \frac{V_0}{1 - V_0 g_{00}(\omega)} g_{0i}(\omega). \quad (3.25)$$

A variação na densidade de estados induzida pela impureza como uma função da energia ω pode ser calculada através da seguinte equação :

$$\sum_i [G_{ii}(\omega) - g_{ii}(\omega)] = \frac{V_0}{1 - V_0 g_{00}(\omega)} \sum_i g_{i0}(\omega) g_{0i}(\omega). \quad (3.26)$$

De acordo com a equação (3.15) o propagador $g_{i0}(\omega)$ é dado por :

$$g_{i0}(\omega) = \sum_k \frac{e^{ik \cdot R_i}}{\omega - \epsilon_k} \quad (3.27)$$

e

$$g_{0i}(\omega) = \sum_{k'} \frac{e^{-ik' \cdot R_i}}{\omega - \epsilon_{k'}}. \quad (3.28)$$

Desta forma,

$$\begin{aligned} \sum_i g_{i0}(\omega) g_{0i}(\omega) &= \sum_{k, k'} \frac{1}{(\omega - \epsilon_k)(\omega - \epsilon_{k'})} \sum_i e^{i(k-k') \cdot R_i} \\ &= \sum_{k, k'} \frac{1}{(\omega - \epsilon_k)(\omega - \epsilon_{k'})} \delta_{k, k'} \\ &= \sum_k \frac{1}{(\omega - \epsilon_k)^2} . \end{aligned} \quad (3.29)$$

Da equação (3.16) sabemos que:

$$g_{00}(\omega) = \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k}. \quad (3.30)$$

Assim, tomando-se a derivada da função acima com relação a energia:

$$\frac{\partial}{\partial \omega} g_{00}(\omega) = - \sum_k \frac{1}{(\omega - \epsilon_k)^2}. \quad (3.31)$$

e comparando com a equação (3.30), teremos que:

$$-\frac{\partial}{\partial \omega} g_{00} = \sum_i g_{i0}(\omega) g_{0i}(\omega), \quad (3.32)$$

ou seja:

$$\begin{aligned} \sum_i (G_{ii}(\omega) - g_{ii}(\omega)) &= \frac{-V_0}{1 - V_0 g_{00}(\omega)} \frac{\partial}{\partial \omega} g_{00}(\omega) \\ &= \frac{\partial}{\partial \omega} \log(1 - V_0 g_{00}(\omega)) \quad . \end{aligned} \quad (3.33)$$

Agora, definimos o número complexo Z como:

$$Z = 1 - V_0 g_{00}(\omega) \quad (3.34)$$

que pode ser escrito na forma:

$$Z = Z^R + iZ^I, \quad (3.35)$$

como o imaginário do propagador não perturbado ($g_{00}(\omega)$) é proporcional a densidade de estados (equação 3.17), teremos que:

$$Z^R = 1 - V_0 F_{00}(\epsilon), \quad (3.36)$$

onde $F_{00}(\omega)$ é a parte real de $g_{00}(\omega)$ e a parte imaginária é dada por:

$$Z^I = \pi V_0 \rho(\epsilon). \quad (3.37)$$

Chamamos $Z_1 = \log Z$ e introduzimos $Z_1 = Z_1^R + iZ_1^I$. Isto implica que $Z = e^{Z_1} = e^{Z_1^R + iZ_1^I} = e^{Z_1^R} (\cos Z_1^I + i \sin Z_1^I) = Z^R + iZ^I$. Consequentemente teremos:

$$Z^R = e^{Z_1^R} \cos(Z_1^I) \quad (3.38)$$

e

$$Z^I = e^{Z_1^R} \sin(Z_1^I). \quad (3.39)$$

Deste modo, a $tg(Z_1^I)$ será dada por:

$$tg(Z_1^I) = \frac{Z^I}{Z^R} = \frac{\pi V_0 \rho(\epsilon)}{1 - V_0 F_{00}(\epsilon)}. \quad (3.40)$$

Assim:

$$Z_1^I = \arctg \left[\frac{\pi V_0 \rho(\epsilon)}{1 - V_0 F_{00}(\epsilon)} \right]. \quad (3.41)$$

Por outro lado, podemos escrever a variação da densidade de estados como:

$$\begin{aligned} \Delta \rho(\epsilon) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_i (G_{ii}(\omega) - g_{ii}(\omega)) \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\partial}{\partial \omega} \log(1 - V_0 g_{00}(\omega)) \\ &= -\frac{1}{\pi} \frac{\partial}{\partial \omega} \log Z. \end{aligned} \quad (3.42)$$

No limite de $\delta \rightarrow 0$ esta equação torna-se:

$$\begin{aligned} \Delta \rho(\epsilon) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \log(Z) \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\partial}{\partial \epsilon} Z_1 \\ &= -\frac{1}{\pi} \frac{\partial Z_1^I}{\partial \epsilon}. \end{aligned} \quad (3.43)$$

A mudança na densidade de estados é então dada por:

$$\Delta\rho(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \frac{\partial}{\partial\epsilon} \left(\text{arctg} \frac{\pi V_0 \rho(\epsilon)}{1 - V_0 F_{00}(\epsilon)} \right). \quad (3.44)$$

Esta equação introduz o importante conceito do deslocamento de fase (“ phase shift ”) que é definido por:

$$\delta(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \text{arctg} \frac{\pi V_0 \rho(\epsilon)}{1 - V_0 F_{00}(\epsilon)}. \quad (3.45)$$

Finalmente o teorema de Friedel é:

$$\Delta\rho(\epsilon) = \frac{\partial}{\partial\epsilon} \delta(\epsilon) \quad (3.46)$$

ou

$$\Delta\rho(\epsilon, V_0) = \frac{\partial}{\partial\epsilon} \delta(\epsilon, V_0), \quad (3.47)$$

indicando a dependência da variação da densidade de estados com o potencial V_0 .

Através deste teorema é possível, com a densidade de estados que caracteriza o sistema puro, descrevermos a perturbação introduzida pelas impurezas no sistema somente através do conhecimento do deslocamento de fase. Um potencial repulsivo gera um empilhamento na densidade de estados no nível de Fermi.

3.3 Aproximação do Potencial Coerente (CPA)

A aproximação do potencial coerente (CPA) , é a técnica mais popular para tratar da desordem substitucional combinada com o método KKR ou com o método LMTO.

Originalmente introduzida há mais de três décadas em termos da função de Green por Soven [36] para problemas de estrutura eletrônica e por Taylor [37] para fônons em ligas desordenadas.

Primeiramente a CPA foi desenvolvida usando o método “tight-binding” (CPA-TB), seguida depois pela teoria KKR-CPA. Nos últimos anos um grande esforço foi feito para o uso do LCAO-CPA ou TB-CPA e LMTO-CPA como métodos alternativos ao método KKR-CPA.

Deve ser notado que o formalismo LMTO-CPA tem uma forte similaridade com a teoria do KKR-CPA dentro da aproximação ASA. As expressões para densidade de estados e densidade de carga eletrônica são totalmente análogas. Entretanto, existem diferenças que se originam a partir do espaço de Hilbert e do hamiltoniano: a teoria KKR baseia-se no hamiltoniano $H = -\Delta + V(r)$ agindo no espaço de Hilbert da função $\psi(r)$, onde r é uma variável contínua tridimensional, enquanto que o método LMTO usa um conjunto de base local com um número finito de orbitais.

Em 1998 a densidade de estados e a energia total de ligas desordenadas de vários metais foram calculadas usando a CPA e o método da função de Green autoconsistente localizada (LSGF) [38]. O LSGF é um método de ordem-N desenvolvido por Abrikosov e usado para calcular sistemas desordenados. Assim como a CPA, o LSGF deve ser combinado com outro método. Neste caso foi usado o método da supercélula. Os resultados utilizando estes dois métodos foram comparados e chegou-se a conclusão que a CPA é uma boa aproximação para resolver o problema de ligas substitucionais [39]. Nesta seção descreveremos a CPA através do caso simples de ligas binárias desordenadas onde os átomos A e B são distribuídos aleatoriamente nas posições da rede.

Para descrever o sistema é necessário somente o cálculo de uma quantidade física média. Como esta quantidade média é difícil de encontrar, foi sugerida a introdução de um novo conceito, chamado meio efetivo σ .

A descrição parte do hamiltoniano do sistema escrito no formalismo “tight-binding”:

$$H = \sum_i \epsilon_i c_i^\dagger c_i + \sum_{i,j} t_{ij} c_i^\dagger c_j. \quad (3.48)$$

Considerando que o operador criação c_i^\dagger é dado por $|i\rangle\langle 0|$, ou seja, a atuação do operador no estado de vácuo ($|0\rangle$) o transforma no estado ($|i\rangle$), então:

$$c_i^\dagger c_j = |i\rangle\langle 0|0\rangle\langle j| = |i\rangle\langle j|. \quad (3.49)$$

Considerando o estado de vácuo como normalizado, o hamiltoniano pode ser escrito como:

$$H = \sum_i \epsilon_i |i\rangle\langle i| + \sum_{ij} |i\rangle t_{ij} \langle j|, \quad (3.50)$$

onde $\epsilon_i = \epsilon_A$ ou ϵ_B e t_{ij} é a probabilidade de transição (“hoppings”) entre as posições i e j . Trataremos da aproximação conhecida como desordem na diagonal. Neste caso os ”hoppings” t_{ij} são independentes das ocupações em i e j dos átomos A ou B, ou seja, a desordem está presente somente nos termos da diagonal do hamiltoniano ($\epsilon_i = \epsilon_A$ ou ϵ_B).

3.3.1 Desordem diagonal

O meio efetivo σ é dependente da energia, portanto $\sigma(\omega)$ ($\omega = \epsilon + i\delta$) substitui os átomos A ou B por um átomo efetivo caracterizado pela energia

$\sigma(\omega)$. Os saltos são independentes da ocupação dos átomos A ou B num dado sítio, ou seja, $t_{ij}^{AA} = t_{ij}^{AB} = t_{ij}^{BA} = t_{ij}^{BB}$. O hamiltoniano efetivo é então dado por:

$$H_{ef} = \sum_i \sigma(z) |i\rangle \langle i| + \sum_{ij} |i\rangle t_{ij} \langle j|.$$

A construção do meio efetivo é esquematicamente representada por matrizes das ocupações :

$$\left\langle \begin{bmatrix} A & B & B & A \\ B & A & B & A \\ A & B & B & A \end{bmatrix} \right\rangle \equiv \begin{bmatrix} \otimes & \otimes & \otimes & \otimes \\ \otimes & \otimes & \otimes & \otimes \\ \otimes & \otimes & \otimes & \otimes \end{bmatrix},$$

onde \otimes são os átomos efetivos. O hamiltoniano efetivo H_{ef} preserva toda as simetrias do material puro. A aproximação do potencial coerente é o procedimento adotado para calcularmos o meio efetivo $\sigma(\omega)$.

Substituímos um dado átomo na origem do meio efetivo por um átomo A com probabilidade $(1 - x)$ ou por um átomo B com probabilidade x , onde x é a concentração de B. A definição de concentração para uma rede de N átomos é $\frac{N_B}{N} = x$ e $\frac{N_A}{N} = \frac{N - N_B}{N} = 1 - x$. Deste modo, a liga é tomada como completamente desordenada e a probabilidade de ocupação é dada pelas concentrações. Este procedimento e representado por

$$\left\langle \begin{bmatrix} \otimes & \otimes & \otimes & \otimes \\ \otimes & A, B & \otimes & \otimes \\ \otimes & \otimes & \otimes & \otimes \end{bmatrix} \right\rangle \equiv (1 - x) \begin{bmatrix} \otimes & \otimes & \otimes & \otimes \\ \otimes & A & \otimes & \otimes \\ \otimes & \otimes & \otimes & \otimes \end{bmatrix} + x \begin{bmatrix} \otimes & \otimes & \otimes & \otimes \\ \otimes & B & \otimes & \otimes \\ \otimes & \otimes & \otimes & \otimes \end{bmatrix},$$

onde o lado esquerdo é necessariamente igual ao meio efetivo escrito como

$$\left\langle \begin{bmatrix} \otimes & \otimes & \otimes & \otimes \\ \otimes & A, B & \otimes & \otimes \\ \otimes & \otimes & \otimes & \otimes \end{bmatrix} \right\rangle \equiv \begin{bmatrix} \otimes & \otimes & \otimes & \otimes \\ \otimes & \otimes & \otimes & \otimes \\ \otimes & \otimes & \otimes & \otimes \end{bmatrix}.$$

Este problema é equivalente a uma impureza A ou B mergulhada em um metal caracterizado pelo meio efetivo σ . Se os propagadores são bem definidos, então o problema pode ser visto como um problema de Koster-Slater.

O potencial do átomo A ou B dissolvido em um meio efetivo é dado por

$$V_{imp} = \varepsilon_i - \sigma \quad \text{com} \quad \varepsilon_i = \varepsilon_A \quad \text{ou} \quad \varepsilon_B.$$

O propagador G para o problema Koster-Slater é então definido por

$$G = g + gV_{imp}G, \quad (3.51)$$

onde g é o propagador do meio efetivo. O potencial V_{imp} é localizado na origem. temos então:

$$\begin{aligned} G_{ij}^Q &= g_{ij} + g_{i0} \frac{V_{imp}^Q}{1 - V_{imp}^Q g_{00}} g_{0j} \\ &= g_{ij} + g_{i0} \frac{\varepsilon_Q - \sigma}{1 - (\varepsilon_Q - \sigma)g_{00}} g_{0j}, \end{aligned} \quad (3.52)$$

onde Q é A ou B. A média configuração do propagador é necessariamente igual ao resolvente do meio efetivo $\langle G_{ij}^Q \rangle = g_{ij}$, então:

$$g_{ij} = g_{ij} + g_{i0} \left\langle \frac{\varepsilon_Q - \sigma}{1 - (\varepsilon_Q - \sigma)g_{00}} \right\rangle g_{0j}, \quad (3.53)$$

Isto, corresponde ao mesmo que dizer que o espalhamento médio tem que ser o mesmo. Desta maneira, temos que:

$$\left\langle \frac{\varepsilon_Q - \sigma}{1 - (\varepsilon_Q - \sigma)g_{00}} \right\rangle = 0, \quad (3.54)$$

ou de uma forma mais completa

$$(1-x)\frac{\varepsilon_A - \sigma}{1 - (\varepsilon_A - \sigma)g_{00}} + x\frac{\varepsilon_B - \sigma}{1 - (\varepsilon_B - \sigma)g_{00}} = 0. \quad (3.55)$$

Considerando que $g_{00}=g_{00}(\sigma) = F(\omega - \sigma)$, onde

$$F(\omega) = \int d\varepsilon \frac{\rho(\varepsilon)}{\omega - \varepsilon}, \quad (3.56)$$

a equação (3.55) fixa o valor da autoenergia $\sigma(\omega)$.

A aproximação cristal virtual (VCA) é recuperada da equação (3.55), fazendo-se $g_{00} = 0$. Logo:

$$\sigma = (1-x)\varepsilon_A + x\varepsilon_B, \quad (3.57)$$

ou seja, a autoenergia é a energia média.

Capítulo 4

Método de Orbitais Muffin-Tin Linearizados

Antes de estudarmos o efeito das impurezas, foi preciso inicialmente obter a estrutura eletrônica dos compostos puros (antiperoviskitas e borocarbetos). Estas informações foram fornecidas pelo método LMTO. Sendo assim, este capítulo é usado para descrevermos este método incluindo suas vantagens e desvantagens, e uma visão geral sobre os métodos de base fixa e de base móvel.

4.1 Introdução

O cálculo de estrutura eletrônica dos materiais metálicos é de fundamental importância no estudo de suas características físicas. Cálculos de estrutura eletrônica envolvem, em geral, procedimentos numéricos complexos, muitas vezes impraticáveis pelo tempo de processamento computacional envolvido no

procedimento.

Para solucionar este problema, foram desenvolvidos métodos que procuram aliar a facilidade numérica com a precisão dos resultados. Dentre estes podemos citar os métodos lineares, usados a mais de vinte anos para encontrar soluções autoconsistentes da equação de Schrödinger de um elétron [40].

Existem basicamente três tipos de métodos usados para a determinação da estrutura eletrônica de materiais: métodos baseados em ondas parciais, métodos de base fixa e métodos lineares .

4.1.1 Métodos de base fixa

Nos métodos de base fixa, as funções de onda são escritas como combinações lineares das funções de base independentes da energia aqui denominadas $|x_i\rangle$:

$$|\psi_j\rangle = \sum_i a_{ij} |x_i\rangle. \quad (4.1)$$

O próximo passo é substituir $|\psi_j\rangle$ na equação de Schrödinger (em unidades atômicas e a energia dada em Ry):

$$\begin{aligned} [-\nabla^2 + V]|\psi_j\rangle &= E_j |\psi_j\rangle \\ \sum_i [-\nabla^2 + V]|x_i\rangle a_{ij} - E_j \sum_i |x_i\rangle a_{ij} &= 0 \end{aligned} \quad (4.2)$$

multiplicando o termo da esquerda por $\langle x_j|$:

$$\sum_i \langle x_j| [-\nabla^2 + V]|x_i\rangle a_{ij} - E_j \sum_i \langle x_j|x_i\rangle a_{ij} = 0. \quad (4.3)$$

Sendo assim, temos que resolver o sistema:

$$[H - EO]a = 0 \quad (4.4)$$

onde H é a matriz hamiltoniana

$$H = \sum_i \langle x_i | [\nabla^2 + V] | x_j \rangle \quad (4.5)$$

e O é a matriz de “overlap”

$$O_{j,i} = \langle x_j | x_i \rangle. \quad (4.6)$$

A grande vantagem dos métodos de base fixa é o fato deles se resumirem na resolução de uma equação de autovalores obtidos pelo método variacional (parâmetro variacional é a_{ij}), que normalmente pode ser resolvida por métodos numéricos bastante simples. A desvantagem é a necessidade de um grande número de funções de base para o sistema ser completo, o que resulta num grande número de integrais envolvendo orbitais e potenciais atômicos. Dos métodos de base fixa podemos citar o método da combinação linear de orbitais atômicos “LCAO” também chamado de “Tight-binding”.

4.1.2 Métodos de base móvel

Para resolvermos a equação de Schrödinger através do método de ondas parciais, primeiramente supõe-se que o potencial usado pode ser aproximado pelo potencial “muffin-tin” (MT). Na verdade isto não é necessário, mas torna o problema mais simples. Para descrevermos melhor o potencial “muffin-tin” consideramos o cristal preenchido com esferas de raio S centradas num sítio caracterizado pelo vetor R . Dentro de cada uma dessas esferas o potencial é esféricamente simétrico e nas regiões entre as esferas, denominadas interstício, é constante. Denominamos então, de onda parcial a solução radial da equação de Schrödinger dentro da esfera de raio S . Se fizermos um estudo mais detalhado das ondas parciais veremos que estas possuem uma dependência com a energia.

Esta dependência em energia vem do fato de que a solução dentro da esfera deve ser contínua com a solução na região intersticial que é uma onda plana. Se impussermos o limite de raio tendendo ao infinito a solução será independente da energia. Porém na esfera "muffin-tin" esta condição não é exigida, já que para qualquer energia haverá uma continuidade com as ondas da região fora da esfera.

Ao contrário do que ocorre com os métodos de base fixa, as condições de contorno nas esferas nos levam a um sistema não linear em energia. A resolução de um sistema não linear é mais complexa do que a de uma equação de autovalores do tipo $(H - E) \psi = 0$, mas em contrapartida podem ser obtidas soluções mais precisas e geralmente são necessárias poucas ondas parciais para o sistema ser completo. Dos métodos que empregam as ondas parciais podemos citar o método das ondas planas aumentadas (APW) e o método de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR).

4.1.3 Métodos lineares

O desenvolvimento de métodos lineares começou em 1971 por O. K. Andersen. Mais tarde suas idéias foram desenvolvidas dentro de um método prático de cálculo de bandas chamado de método da combinação linear de orbitais muffin-tin (LCMTO) [41] e [42], incluindo o uso da aproximação de esferas atômicas (ASA) e o conceito de parâmetros de potenciais.

Os métodos lineares empregam funções de base independentes da energia, mas obtidas a partir de ondas parciais. Assim eles nos levam a uma matriz hamiltoniana tipo base fixa, com a vantagem de não ser necessário tantas funções

de base para termos um sistema completo. Portanto os métodos lineares unem a simplicidade numérica dos métodos de base fixa à precisão dos resultados dos métodos de ondas parciais.

O método de orbitais “muffin-tin” linearizados (LMTO) é a versão linearizada do método KKR, também chamado de método da função de Green. Computacionalmente é o mais rápido dos métodos lineares e seu formalismo é simples e transparente. Este método emprega um conjunto de bases fixas na forma de orbitais “muffin-tin” (MTO), que são em toda sua extensão contínuos e diferenciáveis. Dentro da esfera MT são descritos por funções parciais $\varphi_l(E_\nu, r)$ e suas primeiras derivadas com relação a energia $\dot{\varphi}_l(E_\nu, r) = \frac{\partial \varphi_l(E_\nu, r)}{\partial E}$, avaliados para uma energia fixa e arbitrária, (E_ν). Fora da esfera o MTO é uma função esférica de energia fixa e com um deslocamento de fase.

Resumindo: a função de onda é dividida em duas partes, a primeira, situada dentro da esfera de raio R e a segunda situada fora da esfera chamada de cauda. A parte de dentro da esfera é uma combinação linear de ondas parciais e suas derivadas com relação a energia calculada em torno de uma dada energia $E = E_\mu$. Deste modo obtemos funções independentes da energia E_ν que pode ser o centro de gravidade da parte ocupada na banda l. Esta escolha nos leva a uma densidade de carga precisa que é usada no procedimento de autoconsistência. Podemos obter outras escolhas de $E_{\nu l}$, como $E_\nu = E_F$, que fornece a correta superfície de Fermi ou ainda $E_{\nu l} = C_l$, que resulta nos melhores valores de energia total.

Já o prolongamento da função de onda é determinada resolvendo-se a equação de Schrödinger fora da esfera de raio R, onde, na aproximação ASA, $V(r)$ é nulo e, portanto, a equação radial de Schrödinger se reduz à equação de Helmholtz,

cujas as soluções são as equações de Bessel.

4.2 O Método de Orbitais Muffin-Tin Linearizado

Formalmente a estrutura de bandas de energia para um cristal infinito é definido pelos autovalores $E_j(k)$ da equação de Schrödinger a um elétron :

$$[-\nabla^2 + V(\vec{r})]\psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = E_j(\vec{k})\psi_j(\vec{k}, \vec{r}). \quad (4.7)$$

Fisicamente esta definição não é muito esclarecedora, pois nada é dito sobre a função de onda $\psi(\vec{k}, \vec{r})$. Devemos então definir a formação de bandas de energia de uma forma que possa ter uma boa interpretação física. Começaremos então, definindo os orbitais “muffin-tin” e o cancelamento da cauda.

A definição do orbital dependente da energia, é dado pelas equações :

$$\begin{aligned} \chi_L(E, \vec{r}) &= i^l Y_l^m(\hat{r}) \left[\psi_l(E, r) + P_l(E)(r/S)^l \right], \quad \text{para } r \leq S \quad (4.8) \\ &= i^l Y_l^m(\hat{r})(S/r)^{l+1} \quad \text{para } r \geq S, \end{aligned}$$

onde $\psi_l(E, r)$ é uma solução da equação radial de Schrödinger dentro da esfera de raio r . Este orbital é regular, contínuo e diferenciável em toda sua extensão.

A chamada função potencial $P_l(E)$ mais a normalização da função de onda radial $\psi_l(E, r)$, são determinadas pelo requerimento da continuidade e diferenciabilidade na superfície da esfera ($r = S$). Aplicando-se essas condições para a equação (3.2) temos:

$$\psi_l(E, S) + P_l(E) = 1 \quad (4.9)$$

$$\left. \frac{d\psi(E, r)}{dr} \right|_{r=S} + P_l(E) \frac{l}{S} = -(l+1) \frac{1}{S}. \quad (4.10)$$

Rearranjando os termos e dividindo a segunda equação pela primeira, teremos:

$$\frac{-S}{\psi_l(E, S)} \frac{d\psi(E, \vec{r})}{dr} \Big|_{r=S} = \frac{P_l(E)l + l + 1}{1 - P_l(E)}, \quad (4.11)$$

onde o termo da esquerda é chamado de derivada logarítmica de $\psi(E, r)$, pois:

$$D_l(E) = \frac{S}{\psi_l(E, r)} \frac{\partial \psi_l(E, r)}{\partial r} \Big|_{r=S} = \frac{\partial(\ln \psi_l(E, r))}{\ln r} \Big|_{r=S}. \quad (4.12)$$

Então:

$$-D_l(E) = \frac{P_l(E)l + l + 1}{1 - P_l(E)}, \quad (4.13)$$

e a função potencial é dada por:

$$P_l(E) = \frac{D_l(E)l + l + 1}{D_l(E) - 1}. \quad (4.14)$$

A parte externa da esfera, também chamada cauda do orbital, é escolhida de forma que a energia cinética seja zero, isto é, representa uma solução da equação de Laplace $\nabla^2 \chi = 0$, que tem suas soluções, uma regular e outra irregular no infinito. Consequentemente, a cauda pode ser expandida em termos de funções regulares nas origens centradas nas outras esferas, originando:

$$\sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \left(\frac{S}{|\vec{r} - \vec{R}|} \right)^{l+1} i^l Y_l^m(\hat{r} - \vec{R}) = \sum_{l'm'} \frac{-1}{2(2l'+1)} \left(\frac{r}{S} \right)^{l'} i^{l'} Y_{l'}^{m'}(\hat{r}) S_{l'm',lm}^{\vec{k}} \quad (4.15)$$

que são as funções que convergem para dentro da esfera, vinda dos vizinhos mais próximos. Os coeficientes de expansão $S_{l'm',lm}^{\vec{k}}$ compõem a constante de estrutura canônica que terá um papel importante no método LMTO.

Temos agora que obter uma condição para que a combinação linear dos MTOs:

$$\psi_l(E, \vec{r}) = \sum_{lm} a_{lm}^{j\vec{k}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \chi_{lm}(E, \vec{r} - \vec{R}), \quad (4.16)$$

seja uma solução da equação de Schrödinger para o cristal. Dentro da esfera atômica o primeiro termo do orbital muffin-tin $i^l Y_l^m \psi_l(E, r)$ já é uma solução da equação de Schrödinger, assim a solução na origem e no interior de outras esferas serão dadas por $\sum_{lm} a_{lm}^{j\vec{k}} i^l Y_l^m(\hat{r}) \psi_l(E, r)$. Isto faz com que as caudas de todas as outras esferas cancelem o termo:

$$\sum_{lm} a_{lm}^{j\vec{k}} i^l Y_l^m(\hat{r}) P_l(E) (r/S)^l. \quad (4.17)$$

Comparando este termo com o correspondente da expansão para as caudas MTO (4.15), o referido teorema de cancelamento, será satisfeito se:

$$\sum_{lm} [P_l(E) \sigma_{l'l} \sigma_{m'm} - S_{l',l}^{\vec{k}}] a_{lm}^{j\vec{k}} = 0 \quad (4.18)$$

onde $L = lm$ e a função potencial é definida por:

$$P_l(E) = 2(2l + 1) \frac{D_l(E) + l + 1}{D_l(E) - l}. \quad (4.19)$$

As equações obtidas exibem claramente dois tipos de termos: a função potencial $P_l(E)$ e a matriz estrutura $S_{L',L}^{\vec{k}}$. Enquanto $P_l(E)$ é uma função da energia, que depende somente do potencial dentro da esfera atômica, a matriz estrutura $S_{L',L}^{\vec{k}}$ é uma função de k , que depende somente da estrutura do cristal.

A função potencial tem uma interpretação . Ela é proporcional às cotangentes dos deslocamentos de fase associadas ao potencial da esfera centrada em R. Já a matriz estrutura conecta as funções centradas em diferentes posições .

A equação (4.18) estabelece uma ligação entre o potencial e a estrutura, fornecendo assim a conexão entre E e k , que é a estrutura de bandas do cristal.

A interpretação física da equação (4.18) é explicada do seguinte modo: o problema de bandas de energia pode ser aproximado por um problema de valor

de contorno, no qual a rede, através das constantes de estrutura, impõe uma dependência em k nas soluções para o $P_l(E)$ dentro das esferas atômicas.

Dentro da aproximação “muffin-tin” o potencial é constante e com simetria esférica. Um modo simples para abordar a região intersticial é via aproximação de esferas atômicas (ASA). A aproximação ASA consiste em substituir as esferas MT por esferas de Wigner-Seitz (WS), conseqüentemente introduzindo sobreposições. O método ASA fornece uma boa descrição da estrutura eletrônica se as esferas de WS se sobrepuserem de uma maneira tal que o “overlap” contenha quase todos elétrons da região intersticial. A validade da aproximação é dada por uma intersecção menor que 30%,

$$\frac{|s_R + s'_R - d|}{d} < 0,3, \quad (4.20)$$

onde $d = |R - R'|$ é a distância entre o centro das esferas WS mais próximas.

4.2.1 Função potencial

A função Potencial, $P_l(E)$, está unicamente relacionada com a função derivada logarítmica, $D_l(E)$, através da equação (4.19). A derivada logarítmica $D_l(E)$ (equação 4.12) é uma função que diminui monotonicamente com a energia. Conseqüentemente a função potencial, também função da energia, deve aumentar.

A forma do comportamento destas duas funções é esquematicamente ilustrada na figura (4.1), de onde podemos definir três parâmetros A_l , B_l e C_l como:

$$D_l(B_l) = 0; \quad D_l(C_l) = -l - 1; \quad D_l(A_l) = -\infty; \quad D_l(V_l) = l. \quad (4.21)$$

Estas energias (A, B e C) e (V_l) representam: o alto, o baixo, o centro e o

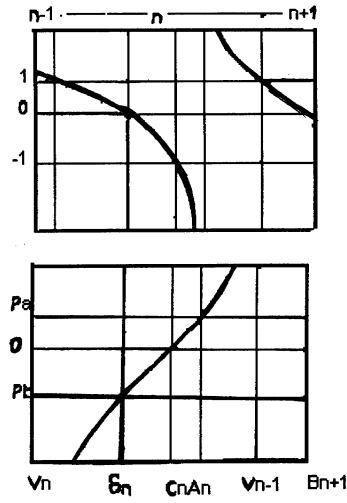


Figura 4.1: Derivada logarítmica $D_l(E)$ e função potencial $P_l(E)$ [43].

pseudo potencial poço quadrado da banda n_l e conseqüentemente originam a primeira aproximação para as propriedades desta banda.

Três parâmetros definidos anteriormente são necessários para descrever a dependência de energia da função potencial $P_l(E)$ com razoável exatidão na faixa de energia na ordem $A_l - B_l$, ou seja, que tenha aproximadamente a mesma forma daquela mostrada na figura (4.1). Definimos então para o potencial a seguinte expressão:

$$P_l(E) \approx \frac{1}{\gamma} \frac{E - C_l}{E - V_l} \quad , \quad (4.22)$$

que é exato para V_l e C_l . Outra forma é escrevermos:

$$P_l(E) \approx \left[\frac{\nabla_l}{E - C_l} + \gamma \right]^{-l} \quad (4.23)$$

onde introduzimos ∇ e γ que são a largura e a distorção da banda l . A forma mais usada para o potencial é:

$$P_l(E) = \frac{E - C_l}{\nabla_l + \gamma_l(E - C_l)} \quad (4.24)$$

Podemos também escrever o P_l em outra representação, o que torna possível escolhermos uma base mais ou menos localizada. Seja a representação genérica α podemos escrever o P_l^α na aproximação dada pela equação de Dyson:

$$P_l^\alpha = P_l^0 + P_l^0 \alpha P_l^\alpha \quad (4.25)$$

onde $P_l^0 = P_l(E)$. De maneira equivalente:

$$P_l^\alpha = P_l [1 - \alpha P_l]^{-1} \quad (4.26)$$

ou

$$P_l^\alpha = \frac{E - C}{\Delta_l + (\gamma_l - \alpha_l)(E - C_l)}. \quad (4.27)$$

Novamente a função potencial está parametrizada em termos de uma largura (Δ), um centro (C), uma distorção da banda γ e um parâmetro α que define a base em que se quer trabalhar.

4.2.2 Hamiltoniano “Tight-Binding”

Uma evolução do método LMTO foi colocar as bandas s e p em igualdade com a banda d . Isso é possível quando se escreve a matriz estrutura S e a função potencial P de forma mais localizada. Esta aproximação é chamada de LMTO-TB ou LMTO de segunda geração.

A matriz estrutura S é escrita em uma outra base, como foi feito anteriormente para a função potencial (equação (4.25)). Dessa forma na representação genérica α , temos:

$$S^\alpha = S^0 + S^0 \alpha S^\alpha, \quad (4.28)$$

onde o parâmetro que define a base α pode ser calculado de forma a tornar a matriz de estrutura mais localizada que neste caso é chamada de representação MTO_β , com os seguintes valores: $\beta_s = 0.320535$, $\beta_p = 0.041332$ e $\beta_d = 0.008429$.

Para encontrarmos o hamiltoniano do sistema, começamos pela definição dos orbitais “muffin-tin” independentes da energia (MTO) $\chi_{RL}^\alpha(\vec{r}R)$, na representação genérica α , que é dado por:

$$\chi_{RL}^\alpha(\vec{r}R) = \varphi_{RL}(\vec{r}R) + \sum_{R'L'} \dot{\varphi}_{RL}^\alpha(\vec{r}R) h_{R'L',RL}^\alpha + K_{RL}^{\alpha,i}(\vec{r}R). \quad (4.29)$$

Nesta definição $\varphi_{RL}(\vec{r}R) = \varphi_{RL}(rR)Y(\hat{r}R)$, onde $Y(\hat{r}R)$ são os harmônicos esféricos e o vetor \vec{r}_R é dado por $\vec{r} - \vec{R}$ com $r_R = |\vec{r}_R|$. A função $\varphi_{RL}(\vec{r}R)$ é a solução da equação radial de Schrödinger para um dado potencial $V_R(\vec{r}R)$ e $k_{RL}^{\alpha,i}(\vec{r}R)$ é uma contribuição para o MTO originada da região intersticial. Finalmente a matriz dada por $h_{RL,R'L'}^\alpha$, conecta as funções centradas em diferentes posições .

A função potencial P_{RL}^α e suas derivadas em relação a energia, \dot{P}_{RL}^α , \ddot{P}_{RL}^α , estas calculadas na mesma energia $E_{\gamma RL}$ podem ser escritas em termos dos parâmetros de potenciais (Δ^α e C^α), juntamente com a amplitude de mistura 0_{RL}^α . Teremos então as seguintes relações :

$$\Delta_{RL}^\alpha = [\dot{P}_{RL}^\alpha(E_{\gamma RL})]^{-1} \quad (4.30)$$

$$C_{RL}^\alpha - E_{\gamma RL} = -\frac{P_{RL}^\alpha(E_{\gamma RL})}{\dot{P}_{RL}^\alpha(E_{\gamma RL})} \quad (4.31)$$

$$0_{RL}^\alpha = \frac{\ddot{P}_{RL}^\alpha(E_{\gamma RL})}{2\dot{P}_{RL}^\alpha(E_{\gamma RL})} \quad (4.32)$$

que mais tarde terão grande importância. A equação semi-relativística de Schrödinger para o sólido é resolvida tomando-se para $\varphi^\alpha(\vec{r})$ uma combinação linear de funções de onda MTO,

$$\varphi^\alpha(\vec{r}) = \sum \xi_{RL}^\alpha \chi_{RL}^\alpha(\vec{r}_R) . \quad (4.33)$$

O método variacional de Ritz fornece os autovetores ξ_{RL}^α e os autovalores de energia para a equação :

$$\sum (H_{RL,R'L'}^\alpha - E O_{RL,R'L'}) \xi_{RL}^\alpha = 0 . \quad (4.34)$$

Os elementos de matriz H^α e O^α são independentes da energia. A equação descrita acima é uma equação de autovalores para a energia E e tem um papel fundamental no método LMTO.

O “overlap” da matriz $O_{RL,R'L'}^\alpha = \langle x_{RL}^\alpha | x_{R'L'}^\alpha \rangle$ é facilmente obtido substituindo a função de onda 4.29 e supondo $\langle \dot{x}_{RL}^\alpha | \dot{x}_{R'L'}^\alpha \rangle = 0$, isto nos leva a:

$$O_\alpha = (1 + o^\alpha h^\alpha)(h^\alpha o^\alpha + 1) + h^\alpha p h^\alpha + \langle k^{\alpha,i} | k^{\alpha,i} \rangle. \quad (4.35)$$

A matriz hamiltoniana é então definida por:

$$H_{RL,R'L'}^\alpha = \langle x_{RL}^\alpha | -\nabla^2 + V(r) | x_{R'L'}^\alpha \rangle, \quad (4.36)$$

e usando a equação (4.29) nós obtemos

$$\begin{aligned} H &= h^\alpha + h^\alpha o^\alpha h^\alpha + (1 + h^\alpha o^\alpha) E_\nu (o^\alpha h^\alpha + 1) \\ &+ h^\alpha E_\nu p h^\alpha + \langle k^{\alpha,i} | -\nabla^2 + V(r) | k^{\alpha,i} \rangle. \end{aligned} \quad (4.37)$$

Nesta equação o^α e E_ν são matrizes diagonais e p é a matriz diagonal de elementos $p_{RL} = \langle \dot{\psi}_{RL} | \dot{\psi}_{RL} \rangle$.

Usando a aproximação de esferas atômicas nas equações (4.35) e (4.38), o último termo destas equações anula-se e considerando que a quantidade P_{RL} é um pequeno parâmetro na teoria LMTO, teremos:

$$O_\alpha = (1 + o^\alpha h^\alpha)(h^\alpha o^\alpha + 1) \quad (4.38)$$

$$H = h^\alpha + (1 + h^\alpha o^\alpha) + (1 + h^\alpha o^\alpha)E_\nu(o^\alpha h^\alpha + 1). \quad (4.39)$$

Uma representação mais simples para estas equações é obtida quando α_{RL} é dado pelo parâmetro potencial γ_{RL} , deste modo a função potencial que é dada pela da equação :

$$P_l^\alpha = \frac{E - C}{\Delta + (\gamma - \alpha)(E - C)}, \quad (4.40)$$

pode ser fixada com a forma simples, na chamada representação γ :

$$P_{RL}^\gamma = \frac{E - C_{RL}}{\nabla_{RL}}. \quad (4.41)$$

Usando as equações (4.30), (4.31) e (4.32) as funções H^γ e O^γ terão a forma :

$$H^\gamma = h^\gamma + E_\gamma \quad (4.42)$$

$$O^\gamma = 1. \quad (4.43)$$

Já que o “overlap” desaparece, esta representação é então chamada representação ortogonal. Finalmente obteremos as seguintes equações :

$$H_{RL,R'L'}^\gamma = C_{RL}\delta_{RR'}\delta_{LL'} + \nabla_{RL}^{1/2}S_{RL,R'L'}^\gamma\nabla_{R'L'}^{1/2} \quad (4.44)$$

$$O_{RL,R'L'}^\gamma = \delta_{RR'}\delta_{LL'} \quad (4.45)$$

$$S_{RL,R'L'}^\gamma = [S^o(1 - \gamma S^o)^{-1}]_{RL,R'L'}. \quad (4.46)$$

No hamiltoniano de primeiros princípios (4.44) os saltos (“hoppings”) estão associados aos termos estruturais (S^γ) e aos parâmetros potenciais característicos dos átomos localizados em R e R' .

Capítulo 5

Momento magnético de impurezas

Estes dois últimos capítulos tratam da obtenção e da análise dos resultados obtidos, quando colocamos diferentes impurezas no lugar dos átomos de Ni. Tratamos aqui a existência ou não do momento magnético nas impurezas de Co, Fe, Mn Cr ou V na antiperoviskita e da impureza de Mn no borocarbeto.

5.1 Em antiperoviskitas

O estudo da formação do momento magnético em compostos cúbicos denominados antiperoviskitas $MgC(Ni_{1-x}T_x)_3$ onde T é Co, Fe, Mn, Cr ou V, foi realizado no limite diluído, ou seja, para pequenos valores de concentrações de impurezas. Neste caso apenas consideramos espalhamentos por impurezas isoladas.

A principal razão que nos levou a optar pelo limite diluído foi a simplificação do espaço de parâmetros. Nessa condição não é necessário um cálculo CPA, onde o nível de energia da impureza V_0 é determinado de tal maneira que a ocupação na impureza esteja assegurada por neutralidade de carga local. No limite diluído o nível V_0 é determinado de forma a se obter uma blindagem para a carga, através da regra da soma de Friedel.

A regra da soma de Friedel envolve apenas a densidade de estados (DOS) e a correspondente transformada de Hilbert. A DOS é obtida do cálculo LMTO, restando apenas um parâmetro a ser definido, a repulsão coloumbiana U .

Neste estudo o primeiro passo é escrevermos o hamiltoniano geral para o composto pseudoternário como:

$$H = H_0 + V, \quad (5.1)$$

onde o primeiro termo (H_0) representa o hamiltoniano do composto puro não magnético $MgCNi_3$. H_0 é escrito na notação de Wannier na forma:

$$H_0 = \sum_{i\sigma} \epsilon_0 c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_j t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma},$$

onde t_{ij} é o tunelamento entre as posições i e j .

O segundo termo (V) é o operador que representa os efeitos da impureza. Podemos então escrever o segundo termo do hamiltoniano geral como:

$$V = V_0 + \Delta U \sum_{\sigma} n_{0\sigma} n_{0-\sigma}. \quad (5.2)$$

Usando a aproximação Hartree-Fock, o último termo da equação acima é linearizado, na forma:

$$n_{0\uparrow} n_{0\downarrow} \approx \langle n_{0\uparrow} \rangle n_{0\downarrow} + \langle n_{0\downarrow} \rangle n_{0\uparrow} \quad (5.3)$$

$$\approx \sum_{\sigma} \langle n_{0-\sigma} \rangle c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \delta_{ij}. \quad (5.4)$$

Assim a equação (5.2) torna-se:

$$V = \sum_{\sigma} [V_0 + \Delta U \langle n_{0-\sigma} \rangle] c_{0\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma},$$

onde ΔU é a variação da repulsão coulombiana com relação ao hospedeiro e V_0 é o nível de impureza fixado pela regra da soma de Friedel.

O cálculo do momento magnético nas impurezas é um problema clássico de Koster-Slater com a autoconsistência introduzida pelo deslocamento de energia Hartree-Fock $\Delta U \langle n_{0-\sigma} \rangle$.

Partimos então da equação de Koster-Slater:

$$\sum_i G_{ii}^{\sigma} = \sum_i \left(g_{ii}(\omega) + g_{i0}(\omega) \frac{V_0^{\sigma}}{1 - V_0^{\sigma} g_{00}(\omega)} g_{0i}(\omega) \right), \quad (5.5)$$

onde a solução de $\sum_i (G_{ii}^{\sigma} - g_{ii})$, descrito no Capítulo 4, nos leva a regra da soma de Friedel :

$$\Delta \rho_{\sigma}(\epsilon) = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \delta_{\sigma}(\epsilon), \quad (5.6)$$

onde $\delta_{\sigma}(\epsilon)$ é dado por:

$$\delta_{\sigma}(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{arctg} \frac{\pi V_0^{\sigma} \rho_0(\epsilon)}{1 - V_0^{\sigma} F_0(\epsilon)}. \quad (5.7)$$

ou, explicitando o potencial,

$$\delta_{\sigma}(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{arctg} \frac{\pi (V_0 + \Delta U \langle n_{0-\sigma} \rangle) \rho_0(\epsilon)}{1 - (V_0 + \Delta U \langle n_{0-\sigma} \rangle) F_0(\epsilon)}. \quad (5.8)$$

A variação da ocupação é dada pela integral:

$$\begin{aligned} \Delta Z &= \sum_{\sigma} \int^{\epsilon_F} \Delta \rho_{\sigma}(\epsilon) d\epsilon \\ &= \sum_{\sigma} \int_{\epsilon}^{\epsilon_F} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \delta_{\sigma}(\epsilon) d\epsilon \end{aligned} \quad (5.9)$$

então:

$$\Delta Z = \sum_{\sigma} \delta_{\sigma}(\epsilon_F), \quad (5.10)$$

portanto a variação na energia é

$$\begin{aligned} \Delta Z &= -\frac{5}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi(V_0 + \Delta U n_{0\downarrow}) \rho_0(\epsilon_F)}{1 - (V_0 + \Delta U n_{0\downarrow}) F_0(\epsilon_F)} \\ &+ -\frac{5}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\pi(V_0 + \Delta U n_{0\uparrow}) \rho_0(\epsilon_F)}{1 - (V_0 + \Delta U n_{0\uparrow}) F_0(\epsilon_F)}, \end{aligned} \quad (5.11)$$

onde número 5 é devido a degenerescência da banda d .

Esta equação (5.11) não é suficiente para determinar V_0 como função de ΔZ , visto que os números de ocupação estão explicitamente incluídos na regra de soma. Precisamos então obter uma expressão que relacione os números de ocupação com o potencial (V_0^{σ}).

Começamos com a equação geral:

$$G_{00}^{\sigma} = g_{00}(\omega) \left(1 + \frac{V_0^{\sigma} g_{00}(\omega)}{1 - V_0^{\sigma} g_{00}(\omega)} \right), \quad (5.12)$$

que é igual a:

$$G_{00}^{\sigma}(\omega) = \frac{g_{00}(\omega)}{1 - V_0^{\sigma} g_{00}(\omega)}. \quad (5.13)$$

Usando nesta equação o fato que g_{00} pode ser escrito como parte real e imaginária, temos:

$$g_{00}(\epsilon + i\delta) = F_0(\epsilon) - i\pi \rho_0(\epsilon), \quad (5.14)$$

assim:

$$G_{00}^{\sigma}(\epsilon + i\delta) = \frac{F_0(\epsilon) - i\pi \rho_0(\epsilon)}{1 - V_0^{\sigma} F_0(\epsilon) + i\pi V_0^{\sigma} \rho_0(\epsilon)}.$$

Eliminando o imaginário do denominador:

$$G_{00}^{\sigma}(\epsilon + i\delta) = \frac{(1 - V_0^{\sigma} F_0)F_0 - \pi^2 V_0^{\sigma} \rho_0^2 - i\pi \rho_0}{(1 - V_0^{\sigma} F_0)^2 + (\pi V_0^{\sigma} \rho_0)^2}, \quad (5.15)$$

e considerando o limite $\delta \rightarrow 0_+$:

$$-\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{00}(\epsilon + i\delta) = \frac{\rho_0(\epsilon)}{(1 - V_0^{\sigma} F_0(\epsilon))^2 + (\pi V_0^{\sigma} \rho_0(\epsilon))^2} \quad (5.16)$$

O número de ocupação da impureza é dado por:

$$n_{0,\alpha} = \int^{\epsilon_F} \frac{d\epsilon \rho(\epsilon_F)}{(1 - V_0^{\sigma} F(\epsilon))^2 + (\pi V_0^{\sigma} \rho(\epsilon))^2}. \quad (5.17)$$

Finalmente o momento magnético das impurezas dado por:

$$m = n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}, \quad (5.18)$$

onde índice i refere-se aos átomos dos metais de transição Co, Fe, Mn, Cr e V.

5.1.1 Resultados

Para o cálculo das ocupações (equação 5.17) precisamos usar a densidade de estados $\rho(\epsilon)$ do composto puro. Esta densidade de estados é obtida de um cálculo de primeiros princípios.

Nesta primeira etapa deste obtivemos então a densidade de estados do o composto puro $MgCNi_3$ através do método LMTO. Como o LMTO é um cálculo baseado na aproximação do funcional da densidade a parametrização para a energia de troca e correlação foi a aproximação do gradiente generalizado GGA [31].

Mostramos na figura 5.1 a densidade de estados total e a densidade de estados projetada $3d$ do Ni. Observamos nesta figura que o pico alto e estreito em torno

da energia de Fermi é devido aos átomos de Ni que são os responsáveis por uma contribuição dominante neste região. Estas duas características apresentadas na densidade de estados também estão presentes nos borocarbeto, o que gera uma semelhança entre as estruturas eletrônicas destes dois compostos.

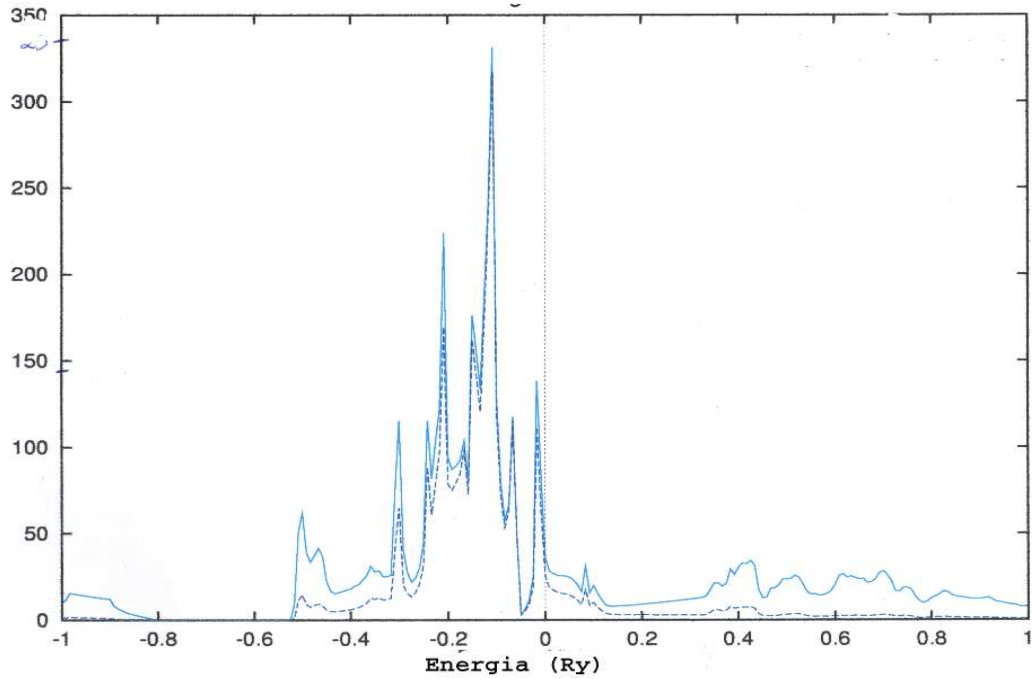


Figura 5.1: *Densidade de estados total (contínuo) e densidade de estados do Ni (pontilhado).*

Na segunda etapa, utilizando o modelo descrito no capítulo 4 e com a densidade de estados, calculamos os valores do momento magnético para a série de impurezas do Co até o V, que apresentam uma diferença de carga ΔZ de -1 a -5 elétrons. Os valores dos momentos magnéticos calculados são mostrados na tabela 5.1.

$\Delta U(eV)$	$\Delta Z(a.u.)$				
	-1(Co)	-2(Fe)	-3(Mn)	-4(Cr)	-5(V)
2.5					0.02
2.8				0.04	1.72
3.0				1.67	-
3.5			0.75	3.00	-
4.0			1.73	-	-
4.5		0.40	-	-	-
5.0		0.84	-	-	-
5.2	0.00	-	-	-	-

Tabela 5.1: Valores do momento magnético para a aniperoviskita, em μ_B , como uma função da interação Coulombiana ΔU e da variação da carga ΔZ . Espaços em branco, correspondem a valores nulos, - correspondem a valores não calculados

Adotamos para a interação coulombiana, ΔU , valores entre 2.5 e 5.2 eV, compatíveis com a aproximação Hartree-Fock, pois a largura de banda do $MgCNi_3$ é de aproximadamente 8 eV.

Observando a tabela 5.1 notamos que para a impureza de Co não existe a formação de momento magnético e para a impureza de Fe existe a formação do momento magnético somente para altos valores de ΔU , entre 4 e 5 eV. O contrário é observado para as impurezas de Mn, Cr e V pois aparece um momento magnético para pequenos valores da repulsão coulombiana (ΔU).

Nesta tabela por razões práticas somente são colocados valores correspondentes a formação do momento magnético.

Podemos compreender melhor estes resultados se pensarmos em um forte empilhamento de estados ao redor da energia de Fermi induzido por impurezas repulsivas. Deste forma, como a impureza de Co é pouco repulsiva, ela não induz um grande empilhamento de estados e, conseqüentemente, a densidade de estados no nível de Fermi não aumenta significativamente. Sendo assim não forma momento magnético.

Os resultados sobre a formação do momento magnético para uma série de metais de transição em antiperovskitas sugerem dois tipos de estudos experimentais. Primeiro a medida do momento magnético em conjunto com a determinação da temperatura de transição supercondutora T_c , assim podemos constatar se estas impurezas, que formam momento magnético, causam ou não variação em T_c . Segundo, para o caso de impurezas de Co, onde não há formação de momento magnético, a determinação de T_c pode indicar a existência de supercondutores do tipo “d-wave” se dT_c/dx for diferente de zero [9].

5.2 Em borocarbeto

Nesta seção vamos apresentar nossos resultados sobre a formação do momento magnético no átomo de Mn no composto $(Y, Lu)(Ni, Mn)_2B_2C$, com desordem tanto na rede do Ni quanto na rede do Y.

Os borocarbeto podem ser divididos em duas sub-redes, da mesma forma que as fases de Laves e os compostos Heusler [44]. Uma das sub-redes é ocupada pelos átomos de Y e Lu e a outra pelos átomos de Ni e Mn. Os átomos de B e C, que fazem parte do composto, contribuem mediando o acoplamento entre estas duas sub-redes. Para o modelo de duas sub-redes, precisamos primeiramente encontrar o centro da banda que depende das concentrações dos átomos de Y e Lu. Para isto devemos lembrar que o momento de ordem i de uma densidade de estados é definido como:

$$M_i = \int (\epsilon - \epsilon_0)^i \rho(\epsilon) d\epsilon, \quad (5.19)$$

onde o momento de ordem zero ($i=0$) é a ocupação, o momento de ordem um o centro da banda e o momento de ordem dois, a largura quadrática média.

Partimos de um cálculo de primeiros princípios para os compostos puros YNi_2B_2C e $LuNi_2B_2C$. Com o cálculo do primeiro e do segundo momento das densidades de estados $4d$ e $5d$, obtivemos respectivamente, os centros de banda (ϵ_Y e ϵ_{Lu}) e as larguras (α_{4d} e α_{5d}).

Para o composto $Y_{1-x}Lu_x(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ o modelo de duas sub-redes foi definido em termos do momento da densidade de estados juntamente com a aproximação cristal virtual (VCA), onde o centro da banda dependente da concentração y é:

$$\epsilon^{(y)} = (1 - y)\epsilon^{(Y)} + y\epsilon^{(Lu)} \quad (5.20)$$

e a largura:

$$\alpha^{(y)} = (1 - y)\alpha^{(Y)} + y\alpha^{(Lu)}. \quad (5.21)$$

Considerando o modelo de bandas homotéticas com o centro e a largura de banda obtidos acima, temos que a relação de dispersão da banda $4d - 5d$ é dada, em termos da relação de dispersão da banda $3d$ do Ni, na forma:

$$\epsilon_k^{(y)} = \epsilon^{(y)} + \alpha^{(y)}\epsilon_k^{3d}. \quad (5.22)$$

Tendo $\epsilon_k^{(y)}$, o segundo passo é escrever o propagador para o sistema de duas sub-redes, dentro da aproximação CPA, que neste caso é dado por :

$$G_k(z) = \begin{bmatrix} z - \epsilon_k^y & \Gamma \\ \Gamma & z - \Sigma(z, \sigma; x, y) - \epsilon_k^{3d} \end{bmatrix}^{-1}, \quad (5.23)$$

onde o parâmetro Γ representa a correção devido ao tunelamento de elétrons entre as sub-redes, sendo ajustado de acordo com os dados experimentais.

A energia CPA para elétrons $3d$ com spin σ definida por $\Sigma(z, \sigma; x, y)$, descreve todas as impurezas que induzem efeitos de desordem para as concentrações $x(Mn)$ e $y(Lu)$, e é calculada usando os valores dos níveis ϵ_{Ni} e V_0 . Desta maneira, na aproximação CPA, todos os efeitos das impurezas são incluídos na banda $3d$ via a auto-energia.

Para descrever os momentos magnéticos precisamos usar um nível de energia de impureza autoconsistente dependente do spin que é introduzido dentro da aproximação Hartee-Fock

$$\epsilon_{i\sigma} = \epsilon_i + U_i \langle n_{i-\sigma} \rangle, \quad (5.24)$$

onde $\langle n_{i,\sigma} \rangle$ é o número médio de ocupação atômica com $i=Ni$ ou Mn . O nível de energia envolvido para o átomo de Ni ($\epsilon_i = \epsilon_{Ni}$) é obtido da estrutura de banda

do composto puro, ou seja, do cálculo de primeiro momento da densidade de estados 3d, e para o átomo de Mn o nível de energia ($\epsilon_{Mn} = V_0$) é um parâmetro a ser obtido.

O procedimento para determinar a auto-energia $\Sigma(z, \sigma; x, y)$ é obtido através da equação CPA, dada por:

$$\begin{aligned} & \frac{(1-x)(\epsilon_{Ni,\sigma} - \Sigma(z, \sigma; x, y))}{1 - (\epsilon_{Ni,\sigma} - \Sigma(z, \sigma; x, y))g_{00,\sigma}^{3d3d}(z)} + \\ & + \frac{x(V_0 - \Sigma(z, \sigma; x, y))}{1 - (V_0 - \Sigma(z, \sigma; x, y))g_{00,\sigma}^{3d3d}(z)} = 0, \end{aligned} \quad (5.25)$$

com a função de Green local dada por:

$$g_{00,\sigma}^{3d3d} = \sum_k \frac{z - \epsilon_k^{(y)}}{(z - \epsilon_k^{(y)})(z - \Sigma(z, \sigma; x, y) - \epsilon_k^{3d}) - \Gamma(x, y)^2}. \quad (5.26)$$

Claramente a densidade de estados 3d pode ser modificada pelo tunelamento representado pelo parâmetro $\Gamma(x, y)$.

Para determinar o nível de Fermi em termos do número de ocupação $n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}$ dos átomos $i = Ni$ e Mn , impõe-se a condição :

$$\begin{aligned} (1-x)n_{Ni}^{(0)} + xn_{Mn}^{(0)} &= (1-x)[n_{Ni\uparrow} + n_{Ni\downarrow}] \\ &+ x[n_{Mn\uparrow} + n_{Mn\downarrow}], \end{aligned} \quad (5.27)$$

onde $n_i^{(0)}$ são os números de elétrons 3d do Ni obtido dos cálculos de primeiros princípios para os átomos de Mn ($n_{Mn}^{(0)} = n_{Ni}^{(0)} - \Delta Z$), onde ΔZ é a diferença de carga, sendo que neste caso $\Delta Z = 3$. O valor da ocupação do átomo i é dado por:

$$n_{i\sigma} = -\frac{1}{\pi} \int^\mu Im \left[\frac{g_{00\sigma}^{3d3d}(z)}{1 - (\epsilon_{i\sigma} - \Sigma)(g_{00\sigma}^{3d3d}(z))} \right]. \quad (5.28)$$

Das equações (5.27) e (5.28) obtemos o nível de Fermi μ para uma dada energia Σ e a energia da impureza $\epsilon_{i\sigma}$. A solução do sistema de equações acopladas (5.24) a (5.28) fornece os valores autoconsistentes de $n_{i\sigma}$ como uma função de (x, y) e do momento magnético local dependente da concentração que é dada por:

$$m_i(x, y) = n_{i\uparrow}(x, y) - n_{i\downarrow}(x, y). \quad (5.29)$$

5.2.1 Procedimentos Numéricos

Nossos procedimentos numéricos começaram com os resultados de um cálculo LMTO para a densidade de estados dos compostos puros YNi_2B_2C e $LuNi_2B_2C$. Devido a estrutura pouco compacta destes borocarbeto, usamos, além dos seis átomos constituintes do composto duas esferas vazias, sendo que os valores dos raios foram $3.5016a_0$ para o Y, $2.5011a_0$ para o Ni e $1.5007a_0$ para o B, C e para as esferas vazias, sendo a_0 o raio de Bohr (0.529 \AA). Para as energias de correlação e de troca também utilizamos a aproximação do gradiente generalizado.

Numa segunda etapa minimizamos a energia total considerando fixa a relação dos parâmetros de rede c/a igual a 2.9886 para o Y e 3.069 para o Lu obtivemos para ambos os compostos um parâmetro de rede em concordância com o valor experimental.

Através do cálculo LMTO para os compostos puros nós obtivemos a densidade de estados local (DOS) para o $Ni - 3d$, para o $Y - 4d$ e para o $Lu - 5d$ que são mostradas na figura 5.2, onde a densidade de estados local para o $Y - 4d$ e $Lu - 5d$ tiveram a escala modificada, pois estas são, de um modo geral, muito menores que a DOS do Ni.

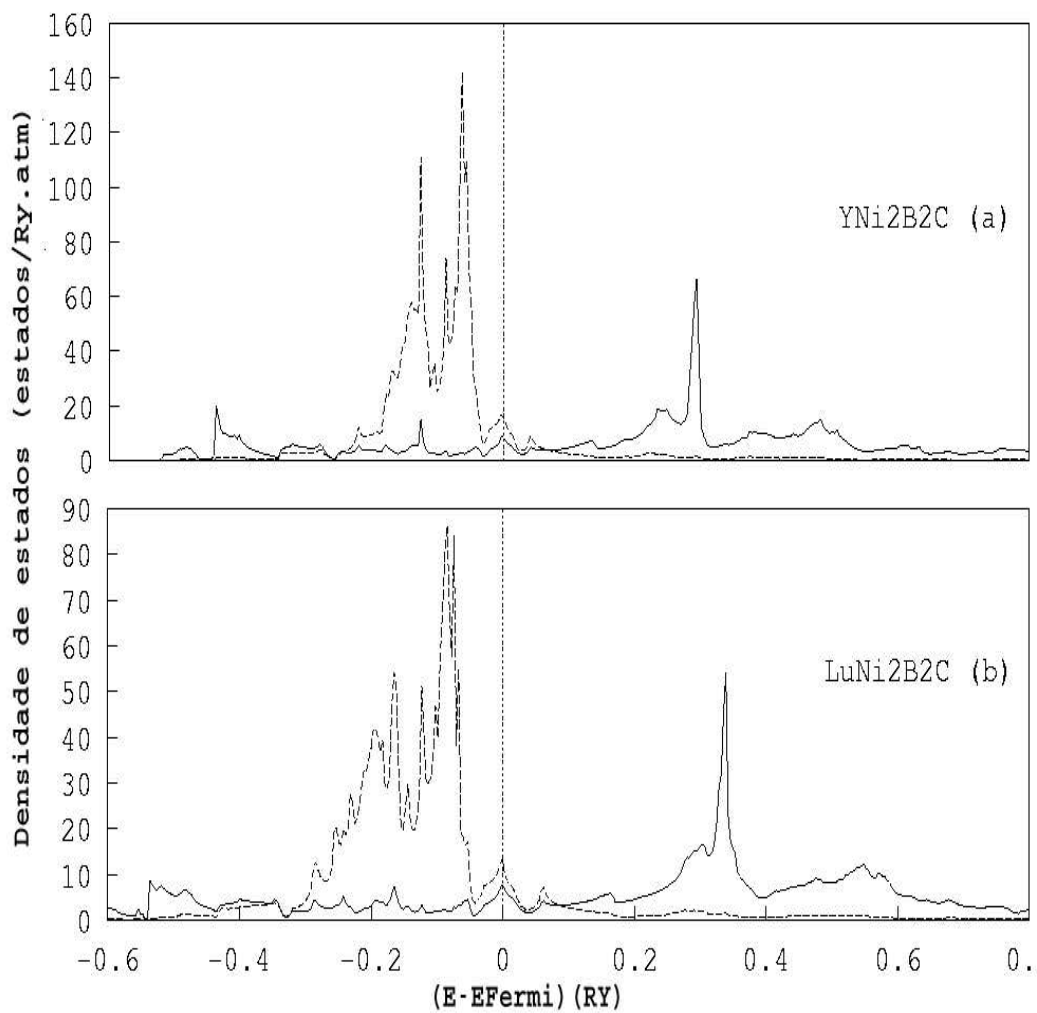


Figura 5.2: a) Densidade de estados local do $3d - Ni$ (linha pontilhada) e do $4d - Y$ (linha sólida) para o composto puro YNi_2B_2C [8] b) Densidade de estados local do $3d - Ni$ (linha pontilhada) e do $5d - Lu$ (linha sólida) para o composto puro $LuNi_2B_2C$.

As quantidades $\epsilon^{(y)}$ e $\alpha^{(y)}$ foram obtidas pelas equações (5.20) e (5.21) usando os valores calculados para os materiais puros. Os valores dos parâmetros restantes foram extraídos das equações acopladas (5.24) a (5.26).

Dos resultados do cálculo de banda mencionados acima e usando a aproximação cristal virtual retiramos a largura $\alpha^{(y)} = 2.9eV$ e o centro $\epsilon^{(y)} = 4.9eV$. Além disso, usamos para a interação coulombiana $U_{Ni} = 3.5eV$ e $U_{Mn} = 3.3eV$ compatíveis com a aproximação Hartree-Fock, pois a largura de banda neste caso é de aproximadamente 10eV.

Para as energias das impurezas nós adotamos valores positivos em relação a ϵ_{Ni} . Sendo assim, consideramos apenas impurezas repulsivas, como o Co, Fe e Mn. Os valores da interação coulombiana, da energia da impureza, V_0 , e dos valores da hibridização $\Gamma(x, y)$ foram escolhidos e fixados, e utilizando o sistema de equações acopladas (5.25 - 5.28), forneceram o momento magnético do Mn em função da concentração $m(x, y)$.

5.2.2 Resultados

Dos resultados obtidos verificamos que para os valores de $\Gamma_{(x,y)}$ na faixa de 0.6 a 0.7 eV não existe momento magnético para as impurezas se $V_0 < 1.0 eV$. Podemos utilizar este resultado para explicar por que impurezas como o Co e o Fe não formam momento magnético. Isto acontece pois é necessário uma intensidade repulsiva mínima para que seja possível magnetizar a impureza.

Usamos para $\Gamma(x, y)$ valores entre 0.6 e 0.7 eV e, juntamente com $V_0 = 1.62 eV$ obtivemos os resultados que melhor reproduziram os valores experimentais para $y=0$. Os resultados experimentais do momento magnético do Mn,

em função da concentração nominal x e da concentração $y=0$, aparecem na figura 5.3, onde os pontos são tomados no centro da barra de erro definidos como quadrados abertos. Estes resultados experimentais, como já descrito anteriormente, deram origem a um trabalho onde foi estudado a formação do momento magnético na impureza de Mn [8]. Ainda nesta figura apresentamos os resultados teóricos que mostram o momento magnético do Mn no composto $Y_{1-y}Lu_y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ com diferentes concentrações de y .

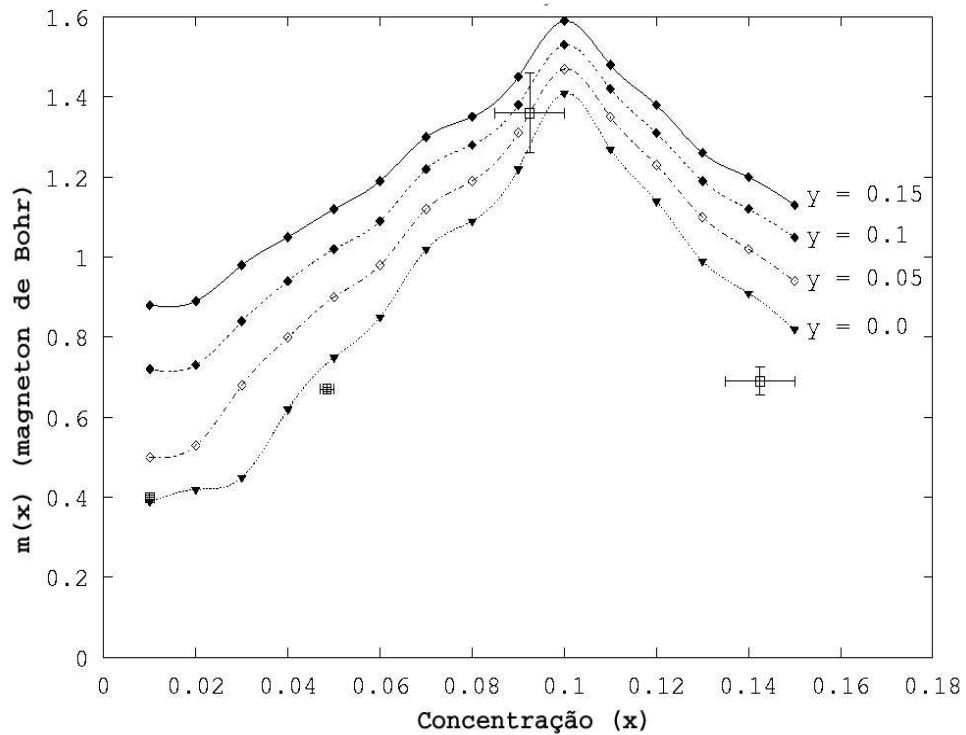


Figura 5.3: Valores experimentais para o momento magnético do Mn, com as barras de erros em magneton de Bohr (quadrados abertos) e os resultados calculados para o composto $Y_{1-y}Lu_y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$ com diferentes concentrações de y .

Observando a figura 5.3 notamos que à medida que aumentamos a concentração de Mn até $x = 0.1$ e de Lu até $y=0.15$ o momento magnético aumenta, mas para concentrações maiores que $x = 0.1$ o valor do momento magnético do Mn passa a diminuir. Este comportamento aparece para as diferentes concentrações de y . Para explicarmos este fenômeno precisamos levar em conta dois efeitos que ocorrem simultaneamente: o aumento da concentração da impureza de Mn e o aumento ou diminuição de $\Gamma(x, y)$.

Nesta figura (5.3) constatamos que aumentando a concentração de Mn, o momento magnético aumenta até $x = 0.1$. Isto acontece provavelmente por causa do empilhamento de estados $3d$ ao redor do nível de Fermi que ocorre devido ao caracter repulsivo do potencial da impureza. Notamos ainda que a concentração $x = 0.10$ corresponde a um mínimo dado por $\Gamma(x, y) = 0.6$. Esta diminuição favorece o aumento da densidade de estados e, conseqüentemente, o aumento do momento magnético.

A partir da concentração de 0.1 de Mn temos uma diminuição no momento magnético. Isto acontece por que, apesar de aumentarmos a concentração de Mn, estamos aumentando os valores de $\Gamma(x, y)$ que geram por sua vez uma diminuição na densidade de estados.

Através destes resultados para o composto $Y_{1-y}Lu_y(Ni_{1-x}Mn_x)_2B_2C$, notamos também que o aumento da concentração de Lu gera um aumento no valor do momento magnético na impureza de Mn.

5.2.3 Estudo da variação de T_c

Nesta subseção é realizado um estudo qualitativo da temperatura de transição supercondutora em função da concentração de Lu no composto inter-

metálico $Y_{1-y}Lu_y(Ni_{(.99)}Mn_{.91})_2B_2C$.

Começamos com a equação para o “gap” dado pela teoria BCS:

$$\Delta^{3d}(\vec{k}) = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}'} V_{\vec{k}\vec{k}'}^{3d} \Delta_{3d}(\vec{k}') \frac{\tanh(E_{\vec{k}'}^{3d}/2k_b T)}{E_{\vec{k}'}^{3d}}, \quad (5.30)$$

onde $\Delta(\vec{k})$ é o parâmetro de ordem, $V_{\vec{k}\vec{k}'}^{3d}$ é a interação atrativa elétron-elétron e $E_{\vec{k}\vec{k}'}^{3d}$ é definido por:

$$E_{\vec{k}'}^{3d} = [(\epsilon_{\vec{k}}^{3d} - \mu)^2 + \Delta^{3d}(\vec{k})^2]^{\frac{1}{2}}, \quad (5.31)$$

onde μ é o potencial químico.

A solução das equações (5.30) e (5.31) dependem principalmente da densidade de estados associada a relação de dispersão ϵ_k^{3d} e da interação elétron-elétron $V_{\vec{k}\vec{k}'}^{3d}$. A interação elétron-elétron, que pode ser obtida de uma transformação canônica que elimina os fônons, foi parametrizada de acordo com a relação :

$$V_{\vec{k}\vec{k}'}^{3d}(x) = V^{3d}(x) = -V_0 + A \left[1 - \left(\frac{x - x_0}{x_0} \right)^2 \right], \quad (5.32)$$

onde o segundo termo é a chamada função de Moriya, dependentemente da concentração .

Assim, para obter o gap devemos resolver a seguinte equação integral:

$$\Delta^{3d}(x) = -\frac{1}{2} \int d\epsilon \rho_{3d}(\epsilon) V^{3d}(x) \Delta^{3d}(\epsilon) \frac{\tanh(E^{3d}/2k_B T)}{E^{3d}} \quad (5.33)$$

com

$$E^{3d}(\epsilon) = [(\epsilon - \mu)^2 + \Delta(x)^2]^{\frac{1}{2}}, \quad (5.34)$$

onde consideramos o parâmetro Δ como sendo independente de k .

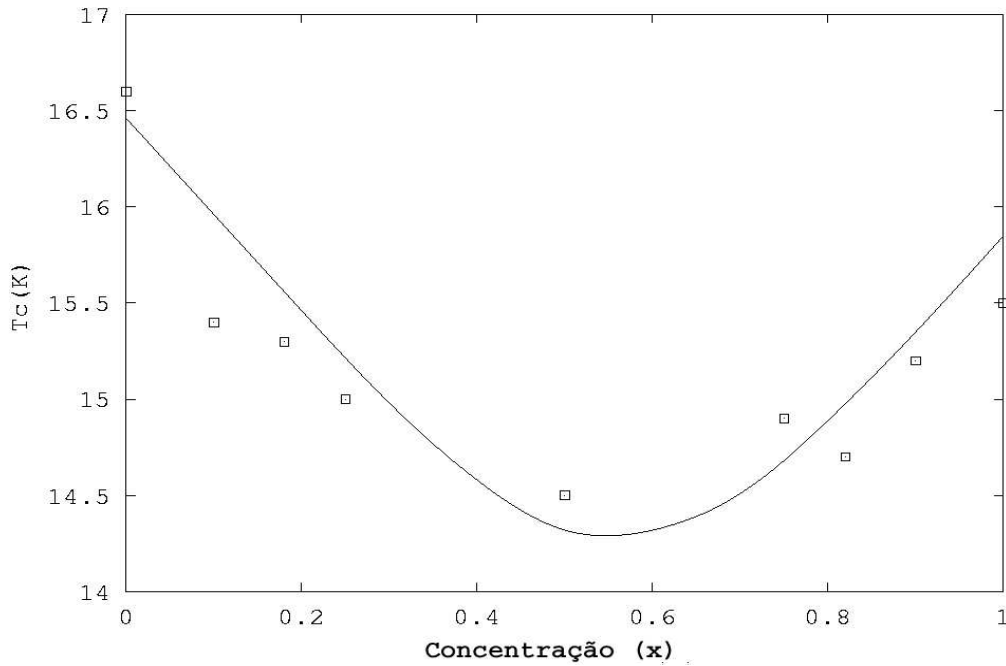


Figura 5.4: *Varição de T_c em função da concentração de Lu. Os quadros representam os resultados experimentais e a linha contínua o ajuste.*

Tendo o parâmetro A (intensidade) e o x_0 (centro) do potencial atrativo, calculamos T_c em função da concentração de Lu, obtendo uma boa descrição qualitativa quando comparada com os resultados experimentais, na figura 5.4.

Um estudo mais completo de T_c em termos da concentração deve envolver uma descrição mais detalhada da interação atrativa incluindo as possíveis flutuações de spin existente em borocarbeto, além da interação elétron-fônon.

Capítulo 6

Parâmetro de ordem e momento magnético na fase supercondutora

Um tema importante e muito discutido na literatura é o papel de impurezas diluídas nos supercondutores. Este tema pode ser dividido em dois grupos: impurezas diluídas em compostos supercondutores intermetálicos clássicos e em supercondutores de alta temperatura. Uma das principais diferenças entre estes dois grupos é o mecanismo responsável pela existência de propriedades supercondutoras. Por exemplo, em supercondutores de alta temperatura as propriedades eletrônicas são denominadas pelas correlações elétron-elétron, ou seja, as correlações são devido a flutuações de spins. Ao contrário nos compostos intermetálicos (borocarbeto) onde ocorrem essencialmente acoplamentos induzidos por bósons (fônons), deve-se atentar para o fato de que além do acoplamen-

to fonônico, temos também alguma contribuição devido às flutuações de spins [43,44].

Impurezas de metais de transição diluídas em compostos supercondutores intermetálicos podem implicar em mudanças na temperatura crítica [45,46], assim como alterar o valor do momento magnético das impurezas. Existe um resultado importante sobre o problema de impurezas diluídas em borocarbeto mostrado na figura 6.1, onde temos a temperatura crítica versus a concentração de impurezas para os compostos $Y(Ni_{1-x}M_x)_2B_2C$ com $M = Fe$ [49], Co , Cu [31] e Mn [7], e para $(Y_{1-x}A_x)Ni_2B_2C$ com $A = Ho$ e Lu [50] e [51]. Esta figura nos mostra que a variação de T_c com a concentração (dT_c/dx) é diferente para as três impurezas de Fe , Co e Mn , sendo maior em módulo para a impureza de Fe e menor para a impureza de Mn . Como podemos relacionar a variação de T_c com a variação do parâmetro de ordem supercondutor ($\delta\Delta$) observa-se que para o composto com Mn , $\delta\Delta$ deve ser menor do observado para os compostos onde o Fe é diluído.

A teoria clássica de impurezas magnéticas em supercondutores foi proposta por Abrikosov e Gorkov (AG) [52], segundo esta teoria o momento magnético está associado a elétrons diferentes daqueles que supercondzem, por exemplo, terras raras diluídos em materiais supercondutores. Neste caso incluem-se dois tipos de impurezas de terras raras: as impurezas onde o nível f está localizado abaixo da banda de condução e aquelas onde o nível f é ressonante com a banda de condução nas proximidades do nível de Fermi, como no modelo clássico de Anderson-Coqblin-Schrieffer [51,52]. Mesmo na presença de estados ressonantes, este problema é bem conhecido, desde que os elétrons responsáveis pela supercondutividade e aqueles associados à formação do momento magnético (estados

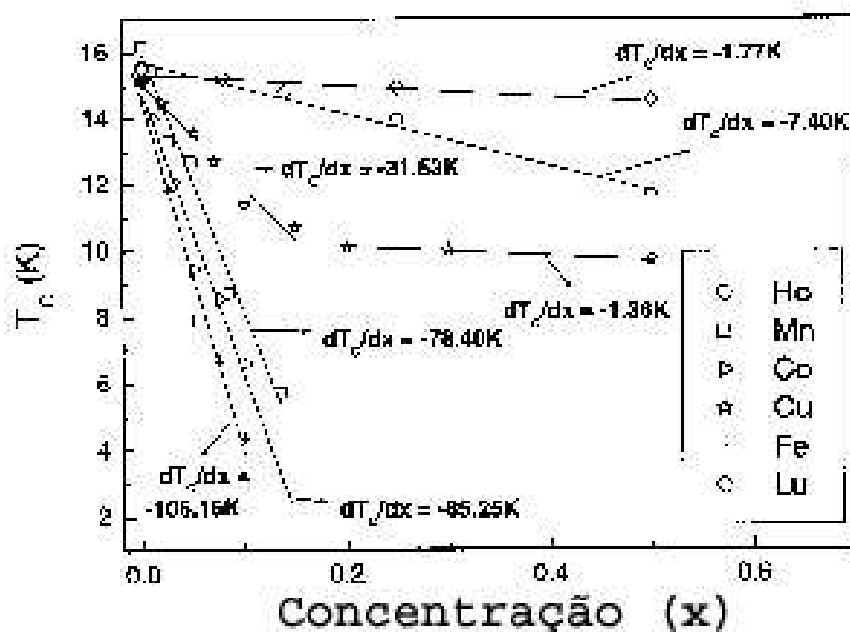


Figura 6.1: Temperatura crítica em função da concentração de impurezas de Mn, Fe, Co, Cu para as posições de Ni e de Lu e Ho para as posições de Y [7].

f) tenham caracter diferente dos elétrons responsáveis pela condução (bandas $s - p$).

Neste capítulo vamos apresentar um estudo sobre a formação do momento magnético em impurezas de metais de transição diluídos no borocarbeto supercondutor $Y(Ni_{1-x}T_x)B_2C$ e as possíveis variações do parâmetro de ordem supercondutor ($\delta\Delta$). Também apresentaremos um estudo do comportamento magnético da impureza abaixo da temperatura crítica de transição supercondutora. O borocarbeto neste caso é uma motivação, pois usaremos a relação de dispersão de uma rede cúbica simples quando, para representar o borocar-

beto, se deveria usar a relação de dispersão obtida de um cálculo de primeiros princípios.

Para este cálculo nós adotamos o hamiltoniano mais simples possível que descreve a supercondutividade induzida pela troca de bósons e um termo de impureza agindo somente na origem. Nós assumimos que a concentração de impurezas é suficientemente pequena para assegurar o espalhamento por um único sítio, ou seja, nos restringimos ao caso do limite diluído. Isto nos possibilita desconsiderar espalhamentos múltiplos ou correções CPA. A vantagem do limite diluído é que de posse da regra da soma de Friedel podemos obter o potencial de blindagem da carga de impureza. Entretanto, para facilidade de cálculo adotamos a condição de neutralidade local.

Usando as considerações acima, partimos de um hamiltoniano onde incluímos um termo atrativo entre elétrons de spins opostos e outro de repulsão coulombiana localizado nas impurezas. Além disso, usamos o formalismo de Nambu para a função de Green e, deste modo, calculamos o momento magnético da impureza, em função dos termos diagonais descritos por G_{11} e G_{22} , e, a variação do parâmetro de ordem, que é dado pela função de Green anômala G_{12} .

6.1 Modelo teórico

Para resolvermos o sistema acima iniciamos com o hamiltoniano total genericamente dado por:

$$H = H_0 + V, \tag{6.1}$$

onde H_0 é o hamiltoniano do sistema puro e V o hamiltoniano devido á impureza. Este hamiltoniano total (H) deve descrever o efeito de um metal de transição

dissolvido em um supercondutor, neste caso considerado normal.

Partimos então do hamiltoniano para o composto intermetálico puro que possui supercondutividade induzida pelo acoplamento elétron-fônon (bóson):

$$H_0 = \sum_{i\sigma} (\epsilon_0 - \mu) c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - U^b \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (6.2)$$

onde ϵ_0 é o centro da banda, t_{ij} o “hopping” entre os sítios i e j , μ o potencial químico e U^b representa o acoplamento atrativo entre elétrons de spins opostos devido aos fônons. Para o composto intermetálico puro nós negligenciamos completamente a repulsão coulombiana.

Consideramos agora o hamiltoniano contendo a impureza no limite diluído, ou seja, não estamos considerando espalhamentos múltiplos, pois estamos trabalhando apenas com baixa concentração de impurezas. A perturbação V , que descreve uma impureza de metal de transição na origem, é dada por:

$$V = \delta\epsilon_0 \sum_{\sigma} c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + U^c n_{0\uparrow} n_{0\downarrow}, \quad (6.3)$$

onde $\delta\epsilon_0$ é a diferença do centro de banda da impureza com relação ao sistema puro e U^c representa a interação coulombiana elétron-elétron no sítio da impureza. Nesta aproximação as eventuais variações na interação U^b são desconsideradas. Usamos a aproximação Hartree-Fock no segundo termo da equação (6.3), pois os cálculos de primeiros princípios para o borocarbeto puro mostram que a razão da repulsão coulombiana pela largura de banda do Ni^{3d} é menor que 1. Dessa maneira:

$$V = \delta\epsilon_0 \sum_{\sigma} (c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + U^c \langle n_{0-\sigma} \rangle n_{0\sigma}). \quad (6.4)$$

Nota-se que a formação do momento magnético envolve somente a interação coulombiana e a alteração na energia da impureza $\delta\epsilon_0$.

O próximo passo é escrever os propagadores para o sistema puro e para o sistema perturbado, dados respectivamente por:

$$g(\omega) = (\omega I - H_0)^{-1} \quad e \quad G(\omega) = (\omega I - H_0 - V)^{-1}. \quad (6.5)$$

Da maneira usual obtemos a equação de Dyson:

$$G(\omega) = g(\omega) + g(\omega)V G(\omega), \quad (6.6)$$

que no espaço real para a perturbação , agindo somente na origem, é reescrito como:

$$G_{ij}(\omega) = g_{ij}(\omega) + g_{i0}(\omega)V_0 G_{0j}(\omega). \quad (6.7)$$

Resolvemos esta equação em termos do supercondutor puro $g_{ij}(\omega)$ introduzimos a matriz T , assim:

$$G_{ij}(\omega) = g_{ij}(\omega) + g_{i0}(\omega)T g_{0j}(\omega), \quad (6.8)$$

onde T é dada por:

$$T = V_0[I - g_{00}V]^{-1}. \quad (6.9)$$

A equação (6.8) nos fornece a variação do propagador na origem :

$$\delta G_{00}(\omega) = G_{00}(\omega) - g_{00}(\omega) = g_{00}(\omega)T g_{00}(\omega). \quad (6.10)$$

Usamos agora o formalismo de Nambu para escrever os propagadores como uma matriz 2×2 . Deste modo, a diagonal nos fornece as mudanças no número de ocupação da origem, e os termos fora da diagonal fornecem a variação do parâmetro de ordem do supercondutor ($\delta\Delta$).

Reescrevendo o hamiltoniano do composto puro em termos do spinor de Nambu, temos:

$$H_0 = \sum_{ij} \psi_i^\dagger \hat{H}_0 \psi_j \quad (6.11)$$

onde ψ_j é dado por:

$$\psi_{j\sigma} = \begin{bmatrix} c_{j\sigma} \\ c_{j-\sigma}^\dagger \end{bmatrix} \quad (6.12)$$

Por sua vez, a matriz hamiltoniana do composto puro é escrita como:

$$\hat{H}_0 = \begin{bmatrix} (\epsilon_0 - \mu)\delta_{il} + t_{il} & -\Delta_0(T)\delta_{il} \\ -\Delta_0^\dagger(T)\delta_{il} & -(\epsilon_0 - \mu)\delta_{il} - t_{il} \end{bmatrix}, \quad (6.13)$$

onde $\Delta_0(T)$ é o parâmetro de ordem supercondutor dependente da temperatura do composto puro e é dado pelas equações :

$$\Delta_0 = U^b \langle c_{i\downarrow} c_{i\uparrow} \rangle^{(0)} \quad e \quad \Delta_0^\dagger = U^b \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger \rangle^{(0)}. \quad (6.14)$$

O propagador não perturbado $\hat{g}(\omega)$ é dado pela matriz:

$$\hat{g}(\omega) = \frac{1}{Det(\omega)} \begin{bmatrix} (\omega + \epsilon_0 - \mu)\delta_{il} + t_{il} & -\Delta_0(T)\delta_{il} \\ -\Delta_0^\dagger(T)\delta_{il} & (\omega - \epsilon_0 + \mu)\delta_{il} - t_{il} \end{bmatrix}, \quad (6.15)$$

onde o determinante $Det(\omega)$ é:

$$Det(\omega) = [(\omega - \epsilon_0 + \mu)\delta_{il} - t_{il}][(\omega + \epsilon_0 - \mu)\delta_{il} + t_{il}] - |\Delta_0|^2 \delta_{il}.$$

A variação no parâmetro de ordem $\delta\Delta$ é obtido em termos das mudanças induzidas pelo espalhamento da impureza no termo fora da diagonal da função de Green.

Introduzimos a matriz para o potencial localizado na origem. Da equação 6.4, temos:

$$\hat{V} = \begin{bmatrix} (\delta\varepsilon_0 + U^c \langle n_{0\downarrow} \rangle) \delta_{ii} \delta_{i0} & -0 \\ 0 & -(\delta\varepsilon_0 + U^c \langle n_{0\uparrow} \rangle) \delta_{ii} \delta_{i0} \end{bmatrix}. \quad (6.16)$$

Da equação (6.8), na notação de Nambu, temos que:

$$\delta G_{00}(\omega) = \begin{bmatrix} \delta G_{11} & \delta G_{21} \\ \delta G_{21} & \delta G_{22} \end{bmatrix} \quad (6.17)$$

onde foram considerados os termos até segunda ordem do parâmetro de ordem do supercondutor puro (Δ_0), resultando:

$$\delta G_{11} = g_{11} \frac{V_{11} g_{11}}{1 - g_{11} V_{11}} \quad e \quad \delta G_{22} = g_{22} \frac{V_{22} g_{22}}{1 - g_{22} V_{22}}. \quad (6.18)$$

Por outro lado as mudanças no termo fora da diagonal, somente em primeira ordem em Δ_0 , é dada por:

$$\delta G_{12} = g_{12} \frac{g_{11} V_{11} + g_{22} V_{22} - V_{22} g_{22} g_{11} V_{11}}{(1 - g_{11} V_{11})(1 - g_{22} V_{22})}. \quad (6.19)$$

O passo seguinte e mais importante é obtermos as funções de Green g_{11} , g_{22} e g_{12} . Considerando o cálculo numérico precisamos introduzir a transformada de Fourier no propagador de ordem zero, na seguinte forma:

$$\hat{g}_k(\omega) = \frac{1}{D(k, \omega)} \begin{bmatrix} \omega + \varepsilon_0 - \mu + \varepsilon(k) & -\Delta_0(T) \\ -\Delta_0^\dagger(T) & \omega - \varepsilon_0 + \mu - \varepsilon(k) \end{bmatrix}, \quad (6.20)$$

sendo que $D(k, \omega)$ é dado por:

$$D(k, \omega) = (\omega - \varepsilon_0 + \mu - \varepsilon(k))(\omega + \varepsilon_0 - \mu + \varepsilon(k)) - |\Delta_0(T)|^2.$$

Utilizando a matriz (6.20) e fazendo a soma sobre a zona de Brillouin obtemos os três termos:

$$g_{11}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k (\omega + \varepsilon_0 - \mu + \varepsilon(k)) / D(k, \omega) \quad (6.21)$$

$$g_{22}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k (\omega - \varepsilon_0 + \mu - \varepsilon(k)) / D(k, \omega) \quad (6.22)$$

$$g_{12}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_k \Delta_0(T) / D(k, \omega). \quad (6.23)$$

Utilizando as funções g_{11} e g_{22} , juntamente com a relação de dispersão centrada em zero, obtemos o potencial químico da equação :

$$n = -\frac{1}{\pi} \int d\omega \text{Im}(g_{11}(\omega) + g_{22}(\omega)) f(\omega), \quad (6.24)$$

onde $f(\omega)$ é a função de Fermi.

6.2 Resultados numéricos

Nosso objetivo nesta seção é descrever o comportamento do parâmetro de ordem, ou mais precisamente, a variação do parâmetro de ordem em função da temperatura ($\delta\Delta(T)$), e a possível formação e variação do momento magnético abaixo da temperatura crítica em impurezas diluídas nos compostos YNi_2B_2C .

As observações experimentais mostram que ao diluirmos as impurezas de Mn e Fe no composto YNi_2B_2C ocorre uma diminuição de T_c , sendo que para o caso da impureza de Fe a queda é mais acentuada quando comparada á impureza de Mn.

O primeiro passo foi encontrar o potencial químico que é dado pela equação (6.24). Nesta equação usamos o número de ocupação do Ni^{3d} que é de 8 elétrons, e como foi dito anteriormente, $\epsilon_0=0$. Desta forma obtemos para o potencial químico o valor de 1.0 eV.

Para calcularmos as variações da função de Green, δg_{11} e δg_{12} , precisamos de $\Delta(T)$ e de uma relação de dispersão. Para o $\Delta(T)$ do composto puro e próximo a T_c , usamos a relação onde $\Delta(T)$ é proporcional a $\sqrt{1 - T/T_C}$ e para a relação de dispersão utilizamos a mais simples possível, $\epsilon(k) = \cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a$, com o parâmetro $a=1$. Essa relação nos forneceu uma banda de largura de 6 eV.

Inicialmente usamos vários valores para a repulsão coulombiana U^c , sendo que $U^c=4.8$ eV foi o que melhor reproduziu os resultados experimentais em baixa concentração [5]. Este valor usado para a repulsão coulombiana é menor que a largura de banda (6 eV), estando de acordo com a aproximação Hartree-Fock. Calculamos então o momento magnético e a variação do parâmetro de ordem para os valores de $\delta Z = 2$ e 3 , onde δZ é a variação do número de ocupação das impurezas de Fe e Mn. O valor de ϵ_{imp} foi obtido de forma que a ocupação nos sítios de Fe e Mn fosse de 6 e 5 elétrons, respectivamente. Como o centro de banda do $Ni^{3d}(\epsilon_0)$ no composto puro foi tomado como zero, obtivemos para o Fe o valor de $\epsilon_{imp}^{Fe} = 0.22$ eV e para o Mn, $\epsilon_{imp}^{Mn} = 0.70$ eV, naturalmente compatível com o fato do Mn ser mais repulsivo que o Fe.

A soma na zona de Brillouin irredutível foi feita pelo método dos tetraedros [55,56], onde usamos um número de pontos no espaço recíproco suficientemente grande para de obter uma boa precisão nos cálculos, aproximadamente 15000 pontos. No método dos tetraedros, a zona de Brillouin irredutível é dividida em

pequenos tetraedros e calcula-se a função de Green nos seus vértices fazendo-se uma média que é ponderada pelo volume de cada um dos tetraedros.

As funções de Green g_{ij} foram calculadas com a parte imaginária da energia finita ($\omega = \epsilon + i\delta$) e por continuação analítica [59] fez-se o limite para δ tender a zero. Como a largura de banda é 6 eV e usamos o intervalo de 600 pontos para a integração, a regra do trapézio nos deu uma precisão de aproximadamente 10^{-6} .

A tabela 6.1 mostra que, para diferentes temperaturas inferiores a T_c , não existe formação de momento magnético para as impurezas de Fe, ao contrário da impureza de Mn, que para baixa concentração possui momento magnético constante, da ordem de $0,13\mu_B$.

$\frac{\Delta(T)}{\Delta(T=0)}$	μ_{Mn}	$\mu_{Fe} (\mu_B)$
0.9	0.13	0
0.92	0.13	0
0.94	0.13	0
0.96	0.13	0
0.98	0.13	0

Tabela 6.1: *Valores do momento Mn e no Fe magnético para diferentes temperaturas.*

Em relação á variação do parâmetro de ordem, podemos observar os resultados na tabela 6.2 e no gráfico 6.2, sendo que $\delta\Delta_c/\Delta_0$ representa a variação do parâmetro de ordem calculado $\delta\Delta_c$ e Δ_0 o parâmetro de ordem experimental em $T=0$ para o composto puro. No gráfico mostramos o comportamento do parâmetro de ordem para o composto puro e a sua variação ($\delta\Delta(T)$) quando

$\frac{\Delta(T)}{\Delta_0(T=0)}$	$\frac{\delta\Delta_c}{\Delta_0}$ (Mn)	$\frac{\delta\Delta_c}{\Delta_0}$ (Fe)
0.9	-0.17	-0.12
0.92	-0.15	-0.11
0.94	-0.13	-0.09
0.96	-0.11	-0.08
0.98	-0.07	-0.05
1.00	0.00	0.00

Tabela 6.2: Valores da variação do parâmetro de ordem para diferentes temperaturas ($\Delta_0 = \Delta_0(T = 0)$).

diluímos Fe ou Mn. Em todos os casos a linha contínua é apenas um guia para os olhos que segue a relação $\sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}$ nos três casos.

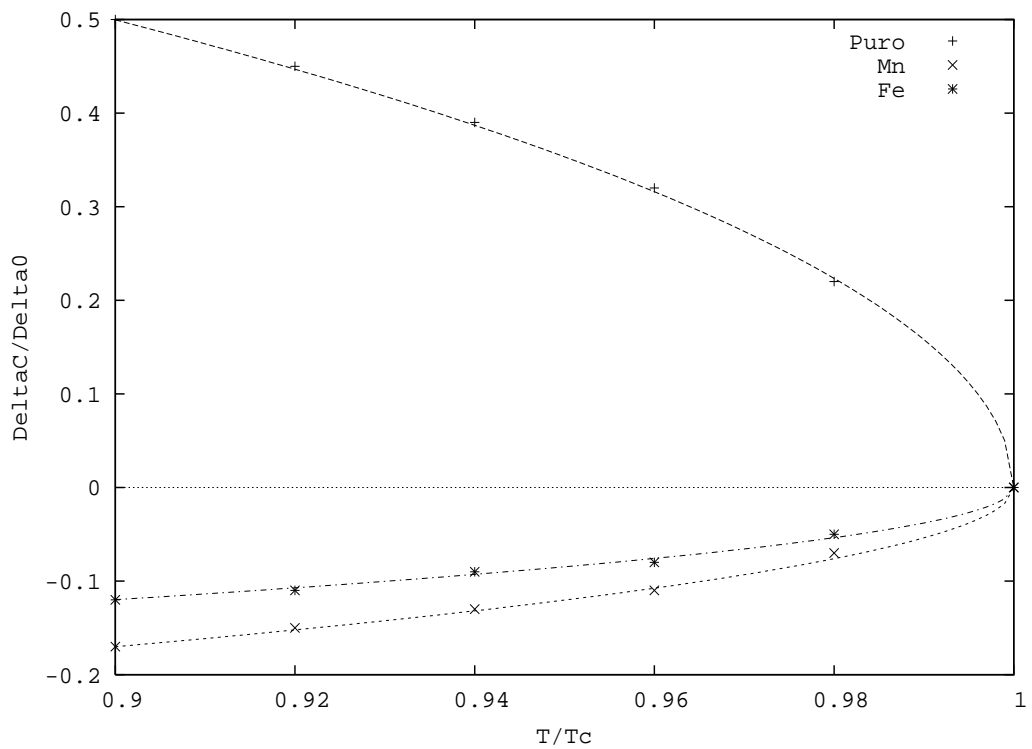


Figura 6.2: Gráfico do parâmetro de ordem ($\Delta(t)$) para o composto puro (valores positivos) e sua variação $\delta\Delta(T)$ para as impurezas de Fe e Mn.

6.3 Análise dos resultados

Com relação a formação do momento magnético o modelo mostrou que para a impureza menos repulsiva, no caso do Fe, não há formação de momento para qualquer valor de U^c compatível com a aproximação Hartree-Fock. Para o caso do Mn com $U^c=4.8$ eV obtivemos um momento magnético compatível com os resultados experimentais. Neste aspecto o modelo descreve muito bem os dados experimentais para o borocarbeto de ítrio.

O resultado experimental mostra que há uma diminuição de T_c em função da concentração de impurezas, indicando que o parâmetro de ordem também deve diminuir. Para as impurezas de Fe e Mn a diminuição do parâmetro de ordem é mais acentuada para o caso do Fe.

O resultado obtido para a variação do parâmetro de ordem mostra que para ambas as impurezas ocorre uma diminuição no parâmetro de ordem ($\Delta_0(T) - \delta\Delta(T)$). No entanto para o caso de Mn, obtivemos um decréscimo maior quando comparado com o Fe, o que não está de acordo com os dados experimentais. Isso deve-se às aproximações do modelo, em particular a estrutura eletrônica em torno da energia de Fermi.

De todos os resultados analisados, o modelo descreve muito bem a formação do momento magnético e a diminuição do parâmetro de ordem, mas deixa a desejar quando comparamos a diminuição do parâmetro de ordem entre as duas impurezas. A isso atribuímos principalmente a relação de dispersão simples que foi utilizada, para um melhor resultado deveria ser usada a banda obtida do LMTO. Também não está incluído no modelo o fato dos borocarbeto não serem somente "s-wave" e terem uma componente "d-wave".

Capítulo 7

Conclusão

Nesta tese tivemos como objetivo estudar os efeitos de impurezas de transição diluídas em borocarbeto e antiperoviskitas, mais precisamente a formação de momento magnético nestas impurezas e a variação do parâmetro de ordem em função da temperatura no borocarbeto de YNi_2B_2C .

Inicialmente estudamos a antiperoviskita $MgC(Ni_{1-x}T_x)_3$ com T= Co, Fe, Mn, Cr ou V. Nosso primeiro passo foi obter a estrutura eletrônica do composto puro através do método LMTO que nos forneceu a densidade de estados total e a densidade de estados projetada $3d$ do Ni.

As densidades de estados total e parcial revelaram a existência de um pico alto e estreito em torno da energia de Fermi, com uma contribuição dominante proveniente dos átomos de Ni. Em seguida, utilizamos a aproximação do potencial coerente para calcular o valor do momento magnético para a série de impurezas de Co até o V, que corresponde, respectivamente, a uma diferença de carga de -1 a -5 elétrons.

Como resultado obtivemos que para a impureza de Co não existe formação de

momento magnético independentemente da intensidade da interação coloumbiana (U). Para as outras impurezas o valor do momento magnético aumenta á medida que aumentamos o valor da interação coloumbiana até o limite de 5.2 eV, compatível com a aproximação de Hartree-Fock, (visto que a largura de banda desta aniperoviskita é de aproximadamente 8 eV).

Assim concluímos que as impurezas mais repulsivas, induzem um maior empilhamento de estados ao redor da energia de Fermi, tornando mais fácil o aumento do momento magnético na impureza. Para a impureza de V, um pequeno valor de U é suficiente para formar momento magnético, enquanto que para magnetizar a impureza de Fe foi necessário um valor de U mais elevado.

Numa segunda parte estudamos a formação do momento magnético nas impurezas de Mn no composto $(Y, Lu)(Ni, Mn)_2B_2C$ que apresenta desordem na rede de Y e na rede de Ni. Neste estudo foi usado o método LMTO, a aproximação do potencial coerente e a aproximação do cristal virtual. Quando trocamos seletivamente os átomos de Ni pelos átomos de Mn, o momento magnético da impureza aumenta até um valor máximo que corresponde a concentração de 0.1 de Mn, a partir desta concentração o momento magnético passa a diminuir. Este resultado se repete para as diferentes concentrações de Lu de $y=0$ até $y=0.15$.

Neste caso precisamos considerar dois efeitos que ocorrem simultaneamente: o empilhamento de estados $3d$ devido as impurezas repulsivas (Mn) e o aumento de $\Gamma(x, y)$ que faz com que a densidade de estados diminua. Assim para uma conconcentração de 0.1 de Mn, um $\Gamma(x, y) = 0.6$ e para diferentes concentrações de Lu, temos como predominante o aumento no empilhamento de estados e consequentemente o aumento do momento magnético. Valores maiores de con-

centrações de Mn, correspondem a um $\Gamma(x, y)$ também crescente o que gera uma diminuição na densidade de estados e conseqüentemente uma diminuição no valor do momento magnético. Notamos também que o aumento da concentração de Lu no composto, gera um aumento no valor do momento magnético.

Na última parte desta tese tivemos como objetivo estudar a variação do parâmetro de ordem em função da temperatura, a formação do momento magnético e sua variação abaixo da temperatura crítica nas impurezas de Fe e Mn diluídas no borocarbeto de YNi_2B_2C .

Em relação a formação do momento magnético e sua variação, tivemos como resultado que para a impureza de Fe, que é menos repulsiva, não existe formação de momento magnético, ao contrário da impureza de Mn que possui um momento magnético constante de $0.13 \mu_b$ independente da temperatura. Abaixo da temperatura crítica, o comportamento da estrutura eletrônica é semelhante ao que foi visto anteriormente, quanto mais repulsiva a impureza, maior o empilhamento de estados ao redor da energia de Fermi e conseqüentemente maior o valor do momento magnético.

Em relação a variação do parâmetro de ordem observamos que há uma diminuição deste, o que está de acordo com o esperado. Comparando-se a variação do parâmetro de ordem de ambas as impurezas, notamos que para a impureza de Fe ocorre uma maior diminuição de $\delta\Delta$ discordando dos resultados experimentais. Sendo assim, concluímos que o modelo usado não reproduz exatamente o comportamento experimental do parâmetro de ordem. Atribuído este fato ao uso de uma relação de dispersão simples do tipo; $\varepsilon(k) = \cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a$. Esta relação de dispersão não reproduz os da estrutura eletrônica dos borocarbeto em torno da energia de Fermi.

Referências Bibliográficas

- [1] H. K. Onnes, Comm. Leiden **120b**, (1911)
- [2] W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwiss, **21**, 787, (1933)
- [3] J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer, Pyhs. Rev. **106** 162, (1957)
- [4] Chu et al, Phys. Rev. Lett. **58**, 908, (1987)
- [5] R.J. Cava, H. Takagi, B. Batlogg, H. W. Zandbergen, J.J. Krajewski, W.F. Peck, R. B. van Dover, R. J. Felder, T. Siegrist, K. Mizuhashi, J.O. Lee, H. Elsakl, S.A. Carter e S. Uchida, Nature **367**, 146,(1994)
- [6] T. He, Q. Huang, A.P. Ramirez, Y. Wang, K.A. Regan, N. Rogado, M.A. Hayward, M.K. Haas, J.S. Slusky, K. Inumara, H.W. Zandbergen, N.P. Ong, R.J. Cava, Nature **411**, 54, (2001)
- [7] F.S. da Rocha, G.L.F. Fraga , D.E. Brandão e A.A. Gomes, Phys.C **363**, 41, (2001)
- [8] F.S. da Rocha, G.L.F. Fraga, D.E. Brandão, C.M. Granada, C.M. da Silva e A.A. Gomes, Eur. Phys. J. B **25**, 307, (2002)

- [9] C. M. Granada, C. M. da Silva e A. A. Gomes, Solid State Commun. **122**, 269-270, (2002)
- [10] A. Das e R. K. Kremer, Phys. Rev. B **68**, 064503, (2003)
- [11] R. Prozorov, A. Snezhko, T. He e R. J. Cava, Phys. Rev. B **68**, 180502, (2003)
- [12] F. S. da Rocha, C. M. Granada, C. M. da Silva e A. A. Gomes, Studies of High Temperature Superconductors, Editor Amant Narlikar, volume **46**, Science Publishers, Inc. (2003)
- [13] In Gee Kim, Jae Lee e A. J. Freeman, Phys. Rev. B **65**, 064525, (2002)
- [14] J. L. Wang, Y. Xu, Z. Zeng, Q. Q. Zheng e H. Q. Lin, J. Appl. Phys. **91**, 8504 (2002)
- [15] M. A. Hayward, M. K. Haas, A. P. Ramirez, T. He, K. A. Regan, N. Rogado, K. Inumaru e R. J. Cava, Solid. State. Commun. **119**, 491, (2001)
- [16] T. G. Kumary, J. Janaki, Awadesh Mani, S. Mathi Jaya, V. S. Satry, Y. Hariharan, T. S. Radhakrishnan e M. C. Valsakumar, Phys. Rev. B **66**, 064510, (2002)
- [17] T. G. Amos, Q. Huang, J. W. Lynn, T. He e R. J. Cava, Solid State Commun. **121**, 73 (2002)
- [18] J. H. Shim, S. K. Kwon e B. I. Min, Phys. Rev. B **64**, 180510(r) (2001)
- [19] J. S. Kim, W. W. Kim e G. R. Stewart, Phys. Rev. B **50**, 3485, (1994)

- [20] T.E. Grigereit, J.W. Lynn, Q. Huang, A. Santoro, R.J. Cava, J.J. Krajewski e W.F. Peck Jr., Phys. Rev. Lett. **73**, 2756, (1994)
- [21] R. Nagarajan, C. Mazumdar, Z. Hossain, S.K. Gopalakrishnan, L.C. Gupta, C. Godart, B.D. Padalia e R. Vijayaraghavan, Phys. Rev. Lett. **12**, 274, (1994)
- [22] H. Eisak, H. Takagi, R.j. Cava, B. Batlogg, J.J. Krajewski, F.W. Peck, K. Mizuhashi, J.O. Lee e S. Uchida, Phys. Rev. B **50**, R647, (1994)
- [23] J.W. Lynn, S. Skanthakumar, Q. Huang, S.K. Sinha, Z. Hossain, L.C. Gupta, R. Nagarajan e C. Godart, Phys. Rev. B **55**, 6584, (1997)
- [24] Hiroshi kontani, cond-mat/0409564 (unpublished)
- [25] J. W. Lynn, S. Skanthakumar, Q. Huang, S. K. Sinha, Z. Hossain, L. C. Gupta, R. Nagarajan e C. Godart, Phys. Rev. B **55**, (1997)
- [26] M.Divis et al., Phys. Rev. B **62**, 6774 (2000)
- [27] C.C. Huellwarth, P. Klavins, R.N. Shelton, Phys. Rev. B **53**, 2579, (1996)
- [28] N.A. de Oliveira, A.A Gomes, J. Magn. Magn. Mater. **114**, 283, (1992)
- [29] E. Uhl, R. Sobczak, Solid State Commun. **39**, 655, (1981)
- [30] C.C Huellwarth, P. Klavins, R.N. Shelton, Phys. Rev. B **53**, 2579, (1996)
- [31] A.K. Gangopadhyay, A.J. Schuetz, J.S. Shilling, Physics C **246**, 317, (1995)

- [32] S.L. Bud'ko, M. Elamassalami, M.B. Fontes, J. Mondragon, W. Vanoni, B. Giordanengo, E.M. Baggiosatovitch, *Physics C* **243**, 183 (1995)
- [33] P. Ravindram, S. Sankaralingan, R. Asokamani, *Phys. Rev. B* **52**, 12921, (1995)
- [34] B. J. Suh, D. R. Torgeson, B. K. Cho, P. C Canfield, D. C. Johnston, Y. J. Rhee e B. N. Harmon, *Phys. Rev. B* **53** R6022 (1996)
- [35] J. Freudenberger, S. L. Drechsler, G. Fuchs, A. Kreyssig, K. Nenkov, S. V. Shulga, K. H. Muller e L. Schultz, *Physics C* **306**, 1-6, (1998)
- [36] P. Soven, *Phys. Rev.* **156**, 809, (1967)
- [37] D. W. Taylor, *Phys. Rev.* **156**, 1017, (1967)
- [38] I.A. Abrikosov e B. Johansson, *Phys. Rev. B* **57**, 22, (1998)
- [39] A. M. Martin, G. Litak, B.L. Györffy, J.F. Aneet, K.I. Wysokiński, *Phys. Rev. B* **60**, 10, (1999)
- [40] O.K Andersen, “ Commentes on the KKR Wavefunctions, Extension of the Spherical Wave Expansion Beyond the Muffin-Tins”, in *Computational Methods in Band Theory*, New York, (1971)
- [41] O. K. Andersen, R. V. Kasowski, *Phys. Rev B* **4**, 1064, (1971)
- [42] R. V. Kasowski, O. K. Andersen, *Solid State Commun.***11**, 799, (1972)
- [43] O.K. Andersen, *Muffin Tin Orbital Theory*, Workshop on Methods of Electronic Calculations, ICCTP, Trieste, Itália, (1992)

- [44] C.M. da Silva, D.E. Brandão, A.A. Gomes, J. Mag. Magn. Mat. **162**, 107, (1996)
- [45] D. Matsumaka, H. Kasai, W. A. Dino e H. Nakanishi, Phys. Rev. B **68**, 54503, (2003)
- [46] D. Matsumaka, H. Kasai, W. A. Dino e H. Nakanishi, Physica Review B, 70, 174504, (2004)
- [47] A.M. Martins, Phys. Rev. B **60**, 7523, (1999)
- [48] G. Wang, K. Maki, Phys. Rev. B **58**, 6493, (1998)
- [49] T.G Kumary et al., Physics C **291**, 41, (1997)
- [50] K. Eversmann et al., Physics C **266**, 27, (1996)
- [51] J. Freudenberger et al., Physics C **306**, 1, (1998)
- [52] A. A. Abrikosov e L. P. Gorkov, Sov. Phys. JETP 12, 1243, (1961)
- [53] C. F. Ratto e A. Blandin, Phys. Rev. **156**, 513, (1967)
- [54] B. Coqblin e J. R. Schrieffer, Phys. Rev. B **5**, 4541, (1972)
- [55] G.T. Jeong, J.I. Kye, S.H. Chun, Z.G. Khim, P.C. Canfield, B.K. Cho and D.C. Jonhston, Physics C, 48-52, (1995)
- [56] P. Martinez-Samper, H. Suderow, S. Vieira, J.P. Brison, N. Luchier, P. Lejay and P.C. Canfield, Phys. Rev. B **67**, (2003)
- [57] O. Jepsen e O. K. Andersen, Solid State Comm. **9**, 1763 (1971)

[58] G. Lehmann, M. Taut, Physics States Solid B **54**, 469 (1972)

[59] K. C. Hass, B. Velick e H. Ehrenreich, Phys. Rev. B **29**, 3694, (1984)