

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

Programa de Pós-Graduação em Física.

**Estudo teórico do comportamento
magnético do composto $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$ ‡**

Cibeli Marzari Bertagnolli

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Celso A. M. da Silva, apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Santa Maria

2004

‡Trabalho financiado pela CAPES

Aos meus pais e ao Reges

Agradecimentos

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

- ao Prof. Dr. Celso A. M. da Silva pela orientação sempre presente, amizade, incentivo e apoio;
- ao Prof. Dr. Afonso G. Gomes pela sugestão do tema, pelas discussões e opiniões;
- aos Profs. do Departamento de Física, que contribuíram na minha formação profissional;
- aos funcionários Paulo, Newton e Saionara, pela atenção e disponibilidade;
- aos meus colegas do curso de Física, amigos e familiares, pelo incentivo e amizade. Em especial agradeço a minha irmã Diana pela amizade;
- aos meus pais Elio Odilon e Elda que sempre estiveram presentes em todas etapas de minha vida me apoiando em todas as minhas decisões. A eles tenho muito a agradecer;
- ao meu esposo Reges, a quem com tão poucas palavras não conseguiria expressar toda minha gratidão e admiração;
- à CAPES, pelo apoio financeiro.

Resumo

O ferromagneto itinerante YCo_3 , $T_c = 301K$, tem estrutura cristalina formada por uma célula unitária hexagonal simples, com trinta e seis átomos distribuídos em cinco diferentes sítios cristalográficos, três para os átomos de Co e dois para os de Y. Neste trabalho calculamos o momento magnético em função da temperatura para o composto pseudobinário $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$, este possui características magnéticas localizadas e itinerantes. Para a determinação da contribuição localizada, determinada pela função de Brillouin é necessário conhecer a polarização dos elétrons d que atuam na terra rara. Para a contribuição itinerante necessitamos da polarização dos átomos de Co. Para obter esses valores realizamos um cálculo de primeiros princípios LMTO-TB no composto YCo_3 . Este cálculo nos mostra que há uma pequena polarização dos átomos de Y em sentido oposto a magnetização dos sítios de Co. Com a hipótese de que o comportamento dos elétrons itinerantes não ser alterado pela dissolução de átomos Gd no composto YCo_3 , foi possível o cálculo do momento magnético dos elétrons localizados. O efeito da temperatura no magnetismo itinerante foi simulado por uma função obtida de um cálculo rigoroso, utilizando o formalismo da integral funcional. Com a soma das duas contribuições obtemos o momento magnético total do pseudobinário em função da temperatura.

Abstract

The itinerant ferromagnetic YCo_3 , $T_c = 301K$, presents a crystalline structure with a hexagonal unit cell. It has thirty six atoms that are distributed in five different crystallographic sites, three for the Co and two for Y atoms. In this work we calculate the magnetic moment as a function of temperature to the pseudo-binary compound $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$, which has localized and itinerant magnetic behaviour. To determine the localized contribution, which is described by the Brillouin function, is necessary to know the polarization of the d electrons that act at the rare earth sites; the itinerant magnetism is given by the 3d bands of Co atoms. In order to obtain these values we perform a first principle calculation with LMTO method. This calculation show that a little polarization of the Y atoms is contrary to the direction to the magnetization in the Co sites. Adopting the hypothesis that the behaviour of the itinerant electrons is not affected by the dilution of the Gd atoms in the YCo_3 compound, the calculation of the magnetic moment of the localized and itinerant electrons was possible. The temperature effect on the itinerant magnetism was simulated by a function obtained from a rigorous calculation in the functional integral formalism. The pseudo-binary total magnetic momentum as a temperature function is obtained by the sum of these two contributions.

Sumário

1	Propriedades eletrônicas e magnéticas do composto YCo_3	5
1.1	Estrutura cristalina	7
1.2	Propriedades magnéticas	9
1.2.1	Transições metamagnéticas no sistema 3d	9
2	Método linear de orbitais "muffin-tin"	13
2.1	Orbitais "muffin-tin"	15
2.2	Função Potencial	20
2.3	A Hamiltoniano do sistema	21
3	Magnetismo localizado e itinerante	27
3.1	Magnetização e susceptibilidade	28
3.2	Momentos magnéticos microscópicos	29
3.2.1	Momento magnético de um elétron	29
3.2.2	Momento Magnético Atômico	30
3.3	Paramagnetismo	33
3.3.1	Elétrons localizados	33

3.3.2	Elétrons itinerantes	37
4	Momento magnético do composto $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$	42
4.1	A estrutura eletrônica do YCo_3	44
4.2	Análise da temperatura para o magnetismo itinerante	48
4.3	Determinação da contribuição localizada	49
4.4	Momento magnético do $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$	51
5	Conclusão	55

Apresentação

Neste trabalho realizamos um estudo teórico sobre o comportamento magnético do composto pseudobinário $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$ em função da temperatura. A limitação à concentração de 20% é devida ao fato dos átomos de gadolínio não apresentarem correlação entre si, ou seja, não formarem uma ordem magnética. Neste caso seu momento magnético pode ser obtido pela função de Brillouin, pois este pseudobinário apresenta características localizadas e itinerantes. Para tal cálculo será necessário conhecermos a polarização dos elétrons d que atuam na terra rara e, para obtermos estes valores, realizamos um cálculo de primeiros princípios, usando o método linear de orbitais "muffin-tin", no composto puro YCo_3 . Este procedimento nos fornecerá também a polarização dos átomos de cobalto, essencial para a determinação da parte itinerante do composto pseudobinário. Para a análise da temperatura no magnetismo itinerante usamos uma função capaz de simular esta contribuição no composto pseudobinário que é obtida de um cálculo rigoroso dentro do formalismo da integral funcional para o composto $GdFe_2$.

A dissertação será apresentada em quatro capítulos, com os seus conteúdos brevemente relatados abaixo.

No primeiro capítulo será apresentada uma descrição sobre as principais características do composto YCo_3 , envolvendo aspectos estruturais e carac-

terísticas magnéticas.

Dedicamos o segundo capítulo à descrição breve do método linear de orbitais "muffin-tin" na formulação Tight-Binding (LMTO-TB), que é utilizado para o cálculo da estrutura eletrônica do YCo_3 , e que determina com maior precisão possível os momentos dos átomos de Co e dos átomos de Y. Com esses valores foi possível determinar as direções de polarização e estudar separadamente o comportamento da parte localizada (relacionada aos átomos de Gd) e a parte itinerante (relacionada aos átomos de Y e Co).

No terceiro capítulo apresentamos uma análise sobre o comportamento magnético localizado e itinerante, onde realizou-se uma descrição detalhada da função de Brillouin e uma breve análise sobre a susceptibilidade de Pauli.

O quarto capítulo foi reservado para a exposição e análise dos resultados. Após a obtenção do momento magnético do composto itinerante YCo_3 , pelo método de primeiros princípios, descrito no segundo capítulo, calculamos o momento magnético da parte localizada do composto $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$, através da função de Brillouin, como descrito no capítulo três. Calculado o momento magnético itinerante e localizado, obtivemos o momento magnético total do composto pseudobinário em função da temperatura.

Capítulo 1

Propriedades eletrônicas e magnéticas do composto YCo_3

Desde a década de 60 são feitos estudos sobre a estrutura cristalina e o comportamento magnético do composto itinerante YCo_3 , interessante no ponto de vista tecnológico por apresentar efeito magneto calórico. Este efeito é uma propriedade intrínseca dos sólidos magnéticos. Ele é a resposta destes sólidos à aplicação ou remoção de um campo magnético. Quando determinados ferromagnetos, tais como ligas de metais de transição e elementos da série lantanídeos, são submetidos a um campo magnético seus momentos são alinhados e a entropia magnética diminui. Em condições adiabáticas, a entropia permanece constante e a temperatura aumenta. Quando o campo magnético é removido a entropia magnética aumenta e a temperatura do sistema diminui. A figura 1.1 mostra o diagrama S-T, o qual ilustra a existência

do efeito magneto calórico [1, 2].

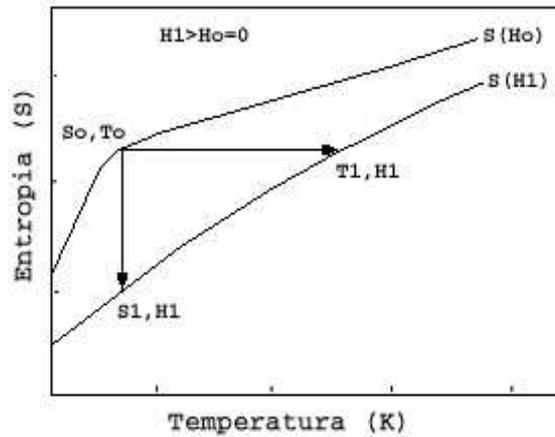


Figura 1.1: O diagrama S - T ilustra a existência de efeito magneto calórico. Ao aplicar um campo magnético no sistema a entropia magnética diminui. Em condições adiabáticas, a entropia permanece constante e a temperatura aumenta.

O efeito magneto calórico é essencial à técnica de refrigeração [3]. Nessa técnica é necessário que haja troca de calor entre um meio tal como a água e o material magnético, de modo que o material magnético mude sua temperatura com mudança no campo magnético. Na técnica de refrigeração as mudanças no campo magnético devem ser frequentes, pois uma única variação no campo produz mudança extremamente pequena na temperatura do material magnético.

Além do efeito magneto calórico, o ferromagneto itinerante YCo_3 possui

temperatura de Curie de 301K [4], é altamente anisotrópico. A energia de anisotropia atua de tal forma que a magnetização tende a estar direcionada ao longo de certos eixos cristalográficos, chamados de direções de fácil magnetização. Para este composto a direção de fácil magnetização é ao longo do eixo-c. A energia de anisotropia tem origem no acoplamento spin-órbita, pois nos materiais cristalinos, devido às interações entre os átomos vizinhos, os movimentos dos elétrons são fortemente ligados à rede cristalina. A anisotropia dos átomos de Co no composto YCo_3 é devida a contribuição orbital na magnetização 3d, e é uniaxial em toda região magneticamente ordenada [4]. O campo de anisotropia estimado para o composto é de 8,0T.

1.1 Estrutura cristalina

A estrutura cristalina do composto YCo_3 é constituída de uma célula unitária hexagonal simples derivada da superposição de duas células unitárias do YCo_5 [5]. Esta por sua vez possui seis átomos distribuídos em dois diferentes sítios cristalográficos de Co (2c e 3g) e um sítio cristalográfico de Y (1a). O composto YCo_3 pertence ao grupo espacial R3m [6, 7] e possui parâmetros de rede $a = 5,016\text{Å}$ e $c = 24,35\text{Å}$ [5, 8]. Como $\frac{c}{a}$ é aproximadamente cinco verificamos que o composto YCo_3 é altamente anisotrópico.

A célula unitária do composto YCo_3 é composta por 36 átomos distribuídos em três diferentes sítios cristalográficos para os átomos de Co e dois diferentes sítios para os átomos de Y. As posições ocupadas pelos átomos

estão descritas na tabela 1.1, de acordo com o grupo espacial $R\bar{3}m$ têm-se três posições comuns, as quais devem ser adicionadas as posições que caracterizam cada um dos cinco sítios cristalográficos do composto YCo_3 [9].

Tabela 1.1: *Posições ocupadas pelos átomos do composto YCo_3 de acordo com o grupo espacial $R\bar{3}m$*

átomos	sítios	posições
		$[(0, 0, 0); (2/3, 1/3, 1/3); (1/3, 2/3, 2/3)]+$
Y_I	$3a$	$(0, 0, 0)$
Y_{II}	$6c$	$(0, 0, 0.141); (0, 0, -0.141)$
Co_I	$3b$	$(0, 0, 1/2)$
Co_{II}	$6c$	$(0, 0, 1/3); (0, 0, -1/3)$
Co_{III}	$18h$	$(1/2, -1/2, 0.082); (1/2, 1.0, 0.082); (-1.0, -1/2, 0.082)$ $(-1/2, 1/2, -0.082)(1.0, 1/2, -0.082)(-1/2, -1.0, -0.082)$

A figura 1.2 mostra a célula unitária, aproximadamente em escala, do composto YCo_3 . Os círculos fechados vinho e amarelo correspondem as posições dos átomos de Y, pertencentes respectivamente aos sítios $3a$ e $6c$, enquanto que os círculos fechados vermelho, azul e verde representam respectivamente as posições dos átomos de Co, pertencentes aos sítios $3b$, $6c$ e $18h$.

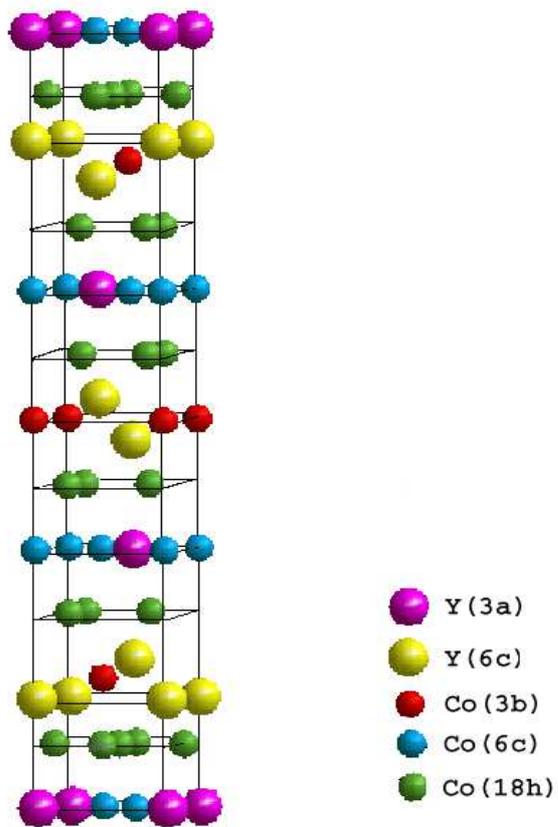


Figura 1.2: *Célula unitária do composto YCo_3 ($c/a=4,86$).*

1.2 Propriedades magnéticas

No composto YCo_3 todos os momentos do Co apresentam ordenamento ferromagnético e dependem fortemente do sítio cristalográfico em que se encontram. A contribuição do momento orbital total é pequena, aproximadamente $0,04\mu_B$ por átomo de Co, e oposta ao momento magnético de spin [8, 10]. Experimentos realizados por difração de nêutrons mostram que o momento magnético médio do composto, considerando que há diferenças no número de sítios por célula unitária, é $0,6\mu_B$ por átomo de Co [11]. No entanto recentes medidas experimentais de magnetização mostram que o valor do momento é de aproximadamente $0,92\mu_B$ por átomo de Co [12].

1.2.1 Transições metamagnéticas no sistema 3d

Uma transição metamagnética é definida como uma variação brusca no valor da magnetização devido a aplicação de campos magnéticos altos. O composto YCo_3 apresenta transições metamagnéticas, como pode ser observado na curva $M \times H$ da figura 1.3 [13]. Observa-se que a magnetização a 50T é de aproximadamente $0,72\frac{\mu_B}{Co}$ alterando-se bruscamente para $0,88\frac{\mu_B}{Co}$ e para $1,23\frac{\mu_B}{Co}$ quando submetidos respectivamente a campos de 60T e 82T. A campos ainda mais altos acima de 110T a magnetização torna-se completamente saturada [13, 14, 15].

Considerando estas características Goto e colaboradores [13] propuseram que a primeira transição metamagnética ocorre nos sítios de Co 3b e 6c, e

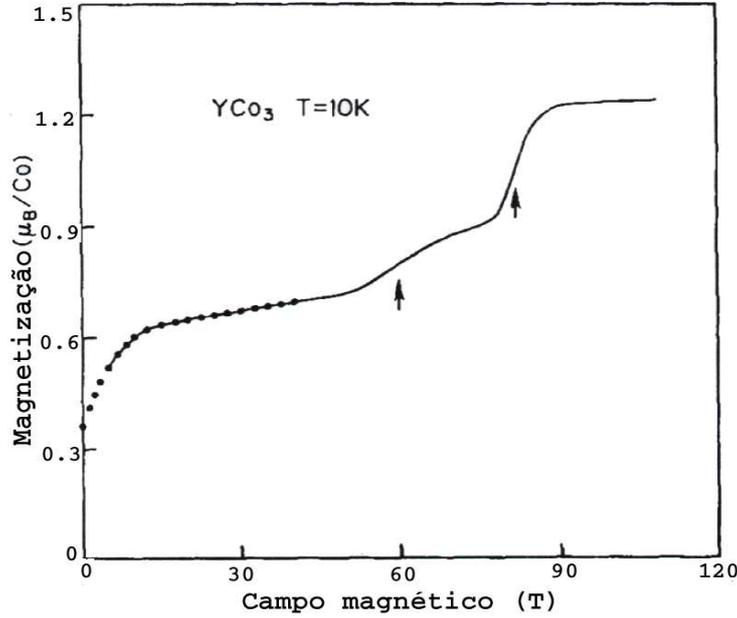


Figura 1.3: Curva de magnetização do YCo_3 em campos magnéticos altos [13].

a segunda transição no sítio 18h. Medidas de difração de nêutron mostram que os momentos do Co a campo zero nestes sítios são estimados: $\mu_{3b} = 0,73\mu_B$, $\mu_{6c} = 0,94\mu_B$ e $\mu_{18h} = 0,47\mu_B$. No entanto, baseados em medidas experimentais de difração de nêutrons para o composto $HoCo_3$, que possui um alto momento magnético, os valores dos momentos magnéticos dos sítios de Co mudam na primeira transição metamagnética que passa a ser $\mu_{3b} = 1,8\mu_B$, $\mu_{6c} = 1,2\mu_B$ e $\mu_{18h} = 0,47\mu_B$, ocorrendo alteração no momento magnético somente nos sítios 3b e 6c. Para a segunda transição os momentos dos sítios de Co passam a ser: $\mu_{3b} = 1,8\mu_B$, $\mu_{6c} = 1,2\mu_B$ e $\mu_{18h} = 1,2\mu_B$,

alterando-se somente o momento magnético do sítio 18h [4]. Estes valores comprovam que a primeira transição ocorre nos sítios 3b e 6c e a segunda no sítio 18h. Assim a média estimada do momento Co para experimento de difração de nêutrons é $0,60\mu_B$ a campo zero, passando a ser $0,78\mu_B$ na primeira transição e $1,27\mu_B$ após a segunda transição.

Uma forma simples para interpretar estes resultados é usar o chamado modelo da banda rígida. Nesse modelo tomamos a densidade de estados calculada para o composto YCo_3 no estado paramagnético. Quando o composto é submetido a um campo magnético haverá um deslocamento na energia, no entanto as bandas que correspondem aos elétrons "up" e "down" mantêm suas formas. Um cálculo "Tight-Binding" usando método recursivo tem como resultado a densidade de estados mostrada na figura 1.4. A partir desta densidade de estados pode-se relacionar a existência de picos próximos ao nível de Fermi com a instabilidade dos átomos de Co.

Este modelo sugere que o YCo_3 é fracamente ferromagnético e o nível de Fermi para banda de spin majoritário, E_f^+ , está num vale. A área pintada da figura 1.4 representa um estado ferromagnético intermediário de saturação, isto é, um estado antes da saturação completa. O modelo da banda rígida prediz somente uma transição do estado intermediário para o completamente saturado, pois a aplicação de campos magnéticos altos faz com que E_f^+ salte sobre o sub-pico ocorrendo assim uma transição.

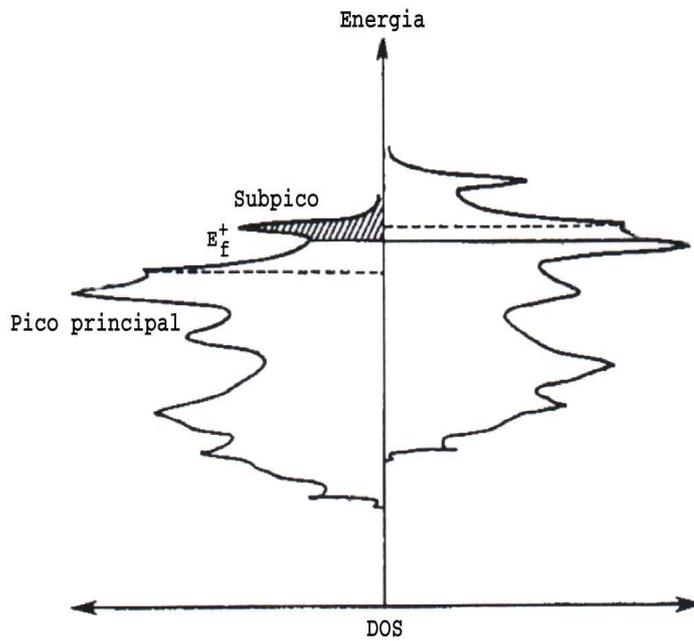


Figura 1.4: *Densidade de estados para a banda 3d, linha cheia energia de Fermi e linha tracejada energia de Fermi antes do deslocamento (para baixas energias da DOS "up" e para altas energias da DOS "down") [13].*

Feita a explanação sobre a importância tecnológica, a estrutura cristalina e o comportamento magnético do composto itinerante YCo_3 ; faremos a seguir uma descrição sobre o método utilizado para o cálculo da estrutura cristalina, a fim de obtermos as características físicas do composto.

Capítulo 2

Método linear de orbitais

”muffin-tin”

Para o estudo das características físicas dos materiais metálicos é fundamental o cálculo da estrutura eletrônica. Este cálculo geralmente envolve procedimentos numéricos complexos, muitas vezes impraticáveis pelo tempo de processamento computacional envolvido no procedimento. Todavia o desenvolvimento de novas facilidades computacionais têm permitido estudos de fenômenos físicos mesmo na escala atômica.

Para contornar o problema do tempo de processamento foram desenvolvidos métodos que procuram aliar a facilidade numérica com a precisão dos resultados. Existem três grandes famílias de métodos: os métodos de base fixa, os de base móvel e os métodos lineares.

Nos métodos de base fixa a base na qual a função de onda será expandida

é independente da energia. Exemplo destas bases são as funções atômicas ou as ondas planas. A desvantagem desses métodos é que para se obter bons resultados é necessário o uso 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. O mais conhecido desses métodos é o método de Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO), também conhecido como Tight-Binding (TB).

Nos métodos de base móvel ou método de ondas parciais, o sólido é separado numa parte onde o potencial é constante, dita região intersticial, e outra na região dos sítios onde o potencial é esférico. Para resolver a equação de Schrödinger assume-se que este potencial pode ser aproximado pelo potencial "muffin-tin". Para visualizar o potencial "muffin-tin" consideramos o cristal preenchido com esferas de raio S , centrada num sítio caracterizado pelo vetor R . Dentro de cada esfera o potencial é esféricamente simétrico e nas regiões entre as esferas ele é constante. Assim as soluções da equação de Schrödinger dentro das esferas "muffin-tin" são chamadas de ondas parciais. Ao contrário dos métodos de base fixa, pode-se obter soluções precisas usando-se um número reduzido de ondas parciais. Bons exemplos para esses métodos é o Ondas Planas Aumentadas (APW) e o Korringa-Kohn-Rostoker (KKR).

Os métodos lineares, são usados há mais de vinte anos e foram desenvolvidos inicialmente por O. K. Andersen [16]. Estes métodos partem de uma onda parcial, a qual é expandida em série de Taylor em termos da en-

ergia, onde toma-se apenas o primeiro termo, empregando assim funções de base independentes da energia. Um dos métodos lineares mais usados para o cálculo da estrutura eletrônica é o método linear de orbitais "muffin-tin" (LMTO) [17].

Diz-se portanto que o método linear de orbitais "muffin-tin" (LMTO) é a versão linearizada do método Koringa-Kohn-Rostoker (KKR). 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) o qual é, em toda extensão, contínuo e diferenciável.

Na seção seguinte faremos uma breve descrição do método LMTO, que foi usado em nosso trabalho para o cálculo das propriedades do composto YCo_3 .

2.1 Orbitais "muffin-tin"

A estrutura de bandas de energia para um cristal infinito é definida pelos autovalores $E_j(\vec{k})$ na equação de Schrödinger, a um elétron

$$[-\nabla^2 + V(\vec{r})]\psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = E_j(\vec{k})\psi_j(\vec{k}, \vec{r}). \quad (2.1)$$

Esta definição é pouco esclarecedora, pois nada é dito sobre a função de onda $\psi(\vec{k}, \vec{r})$. É necessário portanto que primeiramente façamos a definição do orbital dependente da energia,

$$\begin{aligned}\chi_L(E, \vec{r}) &= i^l Y_l^m(\hat{r}) [\psi_l(E, r) + P_l(E) \left(\frac{r}{S}\right)^l], \text{ para } r < S \quad (2.2) \\ &= i^l Y_l^m(\hat{r}) \left(\frac{S}{r}\right)^{l+1}, \text{ para } r > S\end{aligned}$$

onde $\psi(E, r)$ é a onda parcial, solução da equação de Schrödinger radial dentro da esfera de raio S ,

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E \right] r\psi_l(E, r) = 0 \quad (2.3)$$

Este orbital é regular contínuo e diferenciável em toda extensão. A função potencial $P_l(E)$ e a normalização para a função de onda radial $\psi_l(E, r)$ são determinadas pela condição de continuidade e diferenciabilidade na superfície da esfera ($r = S$). Ao aplicarmos estas condições na equação 2.2, obtemos para a continuidade:

$$\psi_l(E, S) + P_l(E) = 1 \quad (2.4)$$

e para a diferenciabilidade:

$$\left. \frac{d\psi(E, r)}{dr} \right|_{r=S} + P_l(E) \frac{l}{S} = -(l+1) \left(\frac{S}{r}\right)^{l+2} \frac{1}{S}. \quad (2.5)$$

Desta equação segue:

$$-S \left. \frac{d\psi}{dr} \right|_{r=S} = P_l(E)l + (l+1), \quad (2.6)$$

e ao dividirmos esta equação pela equação 2.4, obtemos:

$$\frac{-S}{\psi_l(E, S)} \left. \frac{d\psi(E, \vec{r})}{dr} \right|_{r=S} = \frac{P_l(E)l + l + 1}{1 - P_l(E)}, \quad (2.7)$$

sendo o termo da esquerda a derivada logarítmica da onda parcial $\psi(E, r)$, ou explicitamente:

$$-D_l(E) = \frac{S}{\psi_l(E, r)} \frac{\partial \psi_l(E, r)}{\partial r} \Big|_{r=S} \quad (2.8)$$

e por fim:

$$-D_l(E) = \frac{P_l(E)l + l + 1}{1 - P_l(E)}. \quad (2.9)$$

Portanto a função potencial será dada por:

$$P_l(E) = \frac{D_l(E) + l + 1}{D_l(E) - l} \quad (2.10)$$

O termo externo a esfera, chamado cauda ("tail") do orbital $(\frac{S}{r})^{l+1}$, satisfaz a equação de Laplace $\nabla^2 \chi = 0$, ou seja, é escolhido de tal fim que sua energia cinética seja zero. Portanto a expansão das caudas centradas em R em termos dos harmônicos esféricos, resulta em :

$$\begin{aligned} \sum_{R \neq 0} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \left(\frac{S}{|\vec{r} - \vec{R}|} \right)^{l+1} i^l Y_l^m(\vec{r} - \vec{R}) &= \\ = \sum_{l'm'} \frac{-1}{2(2l' + 1)} \left(\frac{r}{S} \right)^{l'} i^{l'} Y_{l'}^{m'}(\hat{r}) S_{l'm',lm}^{\vec{k}}, \end{aligned} \quad (2.11)$$

que são funções que convergem para o interior da esfera, vinda dos vizinhos mais próximos. $S_{l'm',lm}^{\vec{k}}$ são os coeficientes da expansão que compõem a constante de estrutura canônica, que por sua vez é dada pela soma:

$$S_{l'm',lm}^{\vec{k}} = g_{l'm',lm} \sum_{R \neq 0} \exp(ikR) \left(\frac{S}{R} \right)^{l''+1} (\sqrt{4\pi} i^{l''} Y_{l''}^{m''}(\hat{r})) \quad (2.12)$$

onde $l'' = l' + l$ e $m'' = m' - m$.

Para que os MTOs sejam soluções da equação de Schrödinger para o cristal, devemos obter uma condição para a sua combinação linear,

$$\Psi_l(E, \vec{r}) = \sum_{l,m} a_{lm}^{j\vec{k}} \sum_{\vec{R}} \exp(i\vec{k}\vec{R}) \chi_{lm}(E, \vec{r} - \vec{R}) \quad (2.13)$$

Assim, para a origem e interior da esfera atômica, as soluções da equação de Schrödinger serão dadas por:

$$\sum_{lm} a_{lm}^{j\vec{k}} i^l Y_l^m(\hat{r}) \psi_l(E, r) \quad (2.14)$$

Fazendo com que as caudas vindas das esferas vizinhas cancelem o termo:

$$\sum_{lm} a_{lm}^{j\vec{k}} i^l Y_l^m(\hat{r}) P_l(E) \left(\frac{r}{S}\right)^l. \quad (2.15)$$

O teorema do cancelamento das caudas somente será satisfeito se:

$$\sum_{lm} [P_l(E) \sigma_{l'l} \sigma_{m'm} - S_{L',L}^{\vec{k}}] a_{lm}^{j\vec{k}} = 0 \quad (2.16)$$

onde $L = lm$ e a função potencial $P_l(E)$ é definida como:

$$P_l(E) = 2(2l+1) \frac{D_l(E) + l + 1}{D_l(E) - l} \quad (2.17)$$

A condição para que a combinação linear dos orbitais "muffin-tin" seja uma função de onda para o cristal deve satisfazer a equação (2.16). Ela forma um conjunto de equações lineares homogêneas a qual tem solução não trivial para os autovetores a_{lm}^{jk} . Para esses valores de $E = E_j^k$ o determinante dos coeficientes de matriz desaparece, isto é:

$$\det[P_l(E) \delta_{L'L} - S_{L',L}^{\vec{k}}] = 0 \quad (2.18)$$

A equação (2.18) exhibe a função potencial $P_l(E)$, função da energia que depende somente do potencial dentro da esfera atômica e a matriz estrutura $S_{L,L'}^{\vec{k}}$, que é uma função de \vec{k} e depende somente da estrutura do cristal.

A equação (2.16) estabelece uma conexão entre o potencial e a estrutura cristalina, fornecendo assim a ligação entre E e k, que vem a ser exatamente a estrutura de bandas do cristal.

A figura 2.1 apresenta a conexão entre a estrutura do cristal e a esfera atômica que é vista como uma condição de contorno $S_{L,L}^{\vec{k}}$ nas soluções $P_l(E)$ para a equação de Schrödinger dentro da esfera.

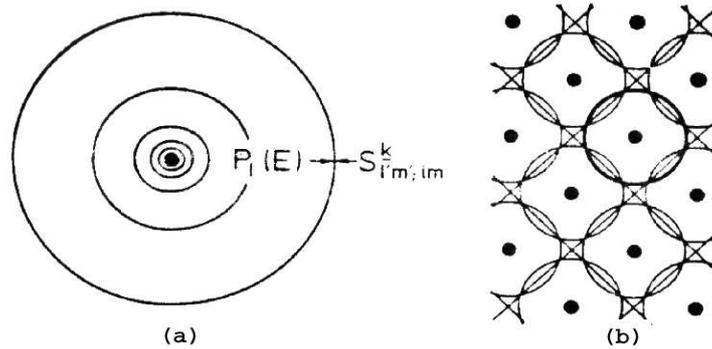


Figura 2.1: (a) Esfera atômica de Wigner Seitz - conexão entre a estrutura cristalina e a esfera atômica vista como um problema de contorno, onde $S_{l'm',lm}^k$ impõe a condição da solução $P_l(E)$ dentro da esfera. (b) Estrutura do cristal [17].

2.2 Função Potencial

Pelo fato da função logarítmica $D_l(E)$ apresentar divergência na região da banda relaciona-se a função potencial $P_l(E)$ com a função derivada logarítmica $D_l(E)$ através da equação:

$$P_l(E) = 2(2l + 1) \frac{D_l(E) + l + 1}{D_l(E) - l}. \quad (2.19)$$

A figura 2.2 ilustra a forma do comportamento destas duas funções. Observa-se que a função potencial aumenta com a energia, enquanto que a derivada logarítmica decresce com a energia.

Através da forma da função potencial da figura 2.2, podemos definir novos parâmetros A_l, B_l, C_l e V_l , os quais representam respectivamente o alto, o baixo, o centro e o pseudo potencial do poço quadrado da banda nl .

$$D_l(B_l) = 0, \quad (2.20)$$

$$D_l(C_l) = -l - 1, \quad (2.21)$$

$$D_l(A_l) = -\infty, \quad (2.22)$$

$$D_l(V_l) = l. \quad (2.23)$$

Os estados de mais baixa energia (B) ou o de mais alta energia (A), e com caráter l (banda: s, p ou d) predominante nos sólidos, correspondem aos estados ligantes ou anti-ligantes com os primeiros vizinhos. As faixas entre os estados A e B são originadas pelas possíveis combinações dos estados ligantes e anti-ligantes entre os primeiros vizinhos.

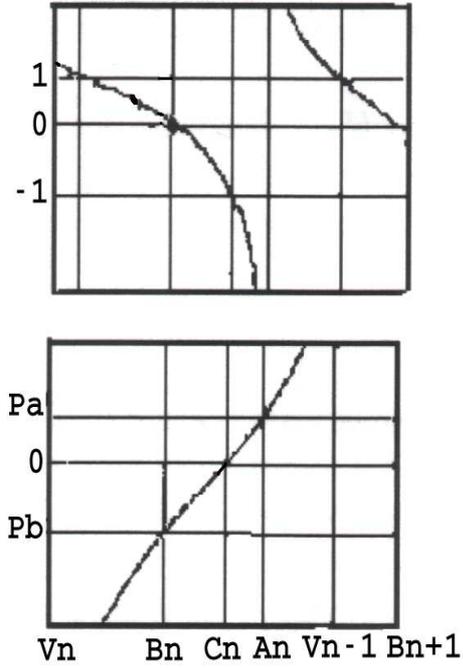


Figura 2.2: Função derivada logarítmica $D_l(E)$, e a correspondente função potencial $P_l(E)$ da n -ésima banda [17].

A função potencial pode ser parametrizada de uma forma simples, fazendo uso de apenas três parâmetros que podem descrever a dependência de energia com a função potencial $P_l(E)$ com exatidão razoável na faixa de energia de $A_l - B_l$, resultando na seguinte expressão:

$$P_l(E) = \frac{E - C_l}{\Delta + \gamma(E - C_l)}, \quad (2.24)$$

onde Δ , γ e C são respectivamente a largura, a distorção e o centro da banda l .

2.3 A Hamiltoniano do sistema

Para definirmos o Hamiltoniano do sistema, primeiramente necessitamos redefinir os orbitais "muffin-tin" (MTO) independentes da energia. Como já mencionamos para descrever o orbital independente de energia toma-se a expansão em série de Taylor da função de onda e considera-se somente o primeiro termo, ou seja, tomamos a função de onda em uma dada energia (E_γ) e a derivada da função de onda em relação a energia calculada para a energia E_γ . Portanto podemos reescrever o orbital "muffin-tin" de uma forma mais elaborada como:

$$\chi_{RL}^\alpha(\vec{r}_R) = \varphi_{RL}(\vec{r}_R) + \sum_{R'L'} \varphi'_{RL}{}^\alpha(\vec{r}_R) h_{R'L',RL}^\alpha + K_{RL}^{\alpha,i}(\vec{r}_R). \quad (2.25)$$

A representação α é usada para obtermos um hamiltoniano "tight-binding" [18]. $\varphi_{RL}(\vec{r}_R)$ é a solução da equação de Schirödinger radial para um dado potencial $V_R(\vec{r}_R)$, sendo $\varphi_{RL}(r_R) = \varphi_{RL}(r_R)Y(\hat{r}_R)$, onde $Y(\hat{r}_R)$ são os harmônicos esféricos, $\vec{r}_R = \vec{r} - \vec{R}$, $r_R = |\vec{r}_R|$ e $\hat{r}_R = \frac{\vec{r}_R}{|\vec{r}_R|}$. A conexão entre as funções centradas em diferentes regiões é feita pela matriz $h_{RL,R'L'}^\alpha$, e tem a forma:

$$h_{RL,R'L'}^\alpha = (C_{RL}^\alpha - E_{\gamma RL})\delta_{RR'}\delta_{LL'} + (\Delta_{RL}^\alpha)^{\frac{1}{2}} S_{RL,R'L'}^\alpha (\Delta_{R'L'}^\alpha)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.26)$$

onde $S_{RL,R'L'}^\alpha$ são os elementos da matriz estrutura S^α e Δ^α e C^α são parâmetros de potencial. A função $K_{RL}^{\alpha,i}(\vec{r}_R)$ é a contribuição vinda da região intersticial para o MTO.

Os parâmetros de potencial, juntamente com a amplitude de mistura O_{RL}^α da equação é definida como a amplitude da mistura entre a função de onda

φ_{RL} e a sua derivada $\dot{\varphi}_{RL}$, ($O_{RL}^\alpha = \langle \varphi_{RL} | \dot{\varphi}_{RL} \rangle$) e podem ser expressos pela função potencial P_{RL}^α e pelas suas derivadas em relação a energia ($E_{\gamma RL}$).

$$(\Delta_{RL}^\alpha) = [\dot{P}_{RL}^\alpha(E_{\gamma RL})]^{-1}, \quad (2.27)$$

$$C_{RL}^\alpha - E_{\gamma RL} = -\frac{P_{RL}^\alpha(E_{\gamma RL})}{\dot{P}_{RL}^\alpha(E_{\gamma RL})}, \quad (2.28)$$

$$O_{RL}^\alpha = \frac{\ddot{P}_{RL}^\alpha(E_{\gamma RL})}{2\dot{P}_{RL}^\alpha(E_{\gamma RL})}. \quad (2.29)$$

As funções potenciais $P_{RL}^\alpha(E)$ são expressas em termos da função potencial convencional $P_{RL}^0(E)$ e dos elementos α_{RL} da matriz que define a representação $MTO - \alpha$, na forma:

$$P_{RL}^\alpha(E) = \frac{P_{RL}^0(E)}{1 - \alpha_{RL} P_{RL}^0(E)}. \quad (2.30)$$

A parametrização da função $P_{RL}^0(E)$, é feita em termos do centro (C_{RL}), da largura (Δ_{RL}) e da distorção (γ_{RL}) da banda, logo:

$$P_{RL}^0(E) = \frac{E - C_{RL}}{\Delta_{RL} + \gamma_{RL}(E - C_{RL})}. \quad (2.31)$$

Num sólido a equação de Schrödinger é resolvida tomando-se para a função de onda $\psi^\alpha(\vec{r})$ uma combinação de onda MTO,

$$\psi^\alpha(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}, L} \xi_{RL}^\alpha \chi_{RL}^\alpha(\vec{r}_R). \quad (2.32)$$

Do método variacional obtemos os autovetores ξ_{RL}^α e os autovalores de energia, pela equação:

$$\sum_{R, L} (H_{RL, R'L'}^\alpha - E O_{RL, R'L'}^\alpha) \xi_{RL}^\alpha = 0 \quad (2.33)$$

sendo H^α e O^α independentes da energia. Esta equação tem papel fundamental no modelo LMTO, pois é uma equação clássica de autovalores para a energia E .

O "overlap" $O_{RL,R'L'}^\alpha = \langle \chi_{RL}^\alpha | \chi_{R'L'}^\alpha \rangle$ é facilmente encontrado pela substituição da função de onda (2.25), sendo $\langle \dot{\chi}_{RL}^\alpha | \dot{\chi}_{R'L'}^\alpha \rangle = 0$, portanto temos que:

$$O^\alpha = (1 + o^\alpha h^\alpha)(h^\alpha o^\alpha + 1) + h^\alpha p h^\alpha + \langle k^{\alpha,i} | k^{\alpha,i} \rangle \quad (2.34)$$

e assim a matriz hamiltoniano pode ser redefinida como:

$$H_{RL,R'L'}^\alpha = \langle \chi_{RL}^\alpha | -\nabla^2 + V(r) | \chi_{R'L'}^\alpha \rangle . \quad (2.35)$$

Fazendo uso da equação (2.25) novamente, obtemos:

$$\begin{aligned} H &= h^\alpha + h^\alpha o^\alpha h^\alpha + (1 + h^\alpha o^\alpha) E_\nu (o^\alpha h^\alpha + 1) \\ &+ h^\alpha E_\nu p h^\alpha + \langle k^{\alpha,i} | -\nabla^2 + V(r) | k^{\alpha,i} \rangle, \end{aligned} \quad (2.36)$$

sendo o^α e E_ν matrizes diagonais e p é a matriz diagonal com os elementos dados por: $p_{RL} = \langle \dot{\varphi}_{RL} | \dot{\varphi}_{RL} \rangle$.

A região intersticial não é bem descrita na aproximação de potencial "muffin-tin", devido este ser considerado constante e esfericamente simétrico. Uma das maneiras de solucionar esse problema é utilizar a aproximação por esferas atômicas (ASA). Esse é um nome comum para a combinação de duas aproximações.

A primeira é considerar nula a energia cinética da região fora da esfera e a segunda é determinar o raio das esferas de Wigner-Seitz (WS), de tal forma

que o volume destas esferas seja igual ao volume da célula unitária, ou seja, para um sistema cúbico de parâmetro de rede "a" com quatro átomos iguais na célula unitária o raio de WS (S) será determinado por: $n\frac{4}{3}\pi S^3 = a^3$.

A aproximação ASA é válida se a superposição das esferas de WS for menor que 30%, ou seja:

$$\frac{|S_R + S'_R - d|}{d} < 0.3 \quad (2.37)$$

onde $d = |R - R'|$ é a separação entre as esferas de WS vizinhas de raios S_R e S'_R . Esta condição satisfeita para estruturas compactas [17].

A equação de Schrödinger para $r > S$ é igual a equação de Laplace $\nabla^2 \chi_{RL} = 0$, pois a energia cinética dos elétrons nos interstícios é considerada muito pequena (quase nula) no método LMTO-ASA. A solução para esta equação é regular no infinito e irregular na origem. Fazendo uso da aproximação por esferas atômicas nas equações (2.34) e (2.36) o último termo destas equações se anula. Considerando que a quantidade P_{RL} é um parâmetro pequeno na teoria LMTO, teremos:

$$O^\alpha = (1 + o^\alpha h^\alpha)(h^\alpha o^\alpha + 1) \quad (2.38)$$

e

$$H = h^\alpha(1 + o^\alpha h^\alpha) + (1 + h^\alpha o^\alpha)E_\nu(o^\alpha h^\alpha + 1) \quad (2.39)$$

Quando α_{RL} é dado pelo parâmetro potencial γ_{RL} a função potencial pode ser escrita na representação geral como:

$$P_{RL}^\gamma(E) = \frac{P_{RL}^0(E)}{1 - \gamma_{RL}P_{RL}^0(E)}. \quad (2.40)$$

Substituindo nesta equação a equação 2.31, teremos que a função potencial pode ser reescrita como:

$$P_{RL}^\gamma = \frac{(E - C_{RL})}{\Delta_{RL}} \quad (2.41)$$

sendo que $C_{RL}^\gamma = C_{RL}$, $\Delta_{RL}^\gamma = \Delta_{RL}$ e $O_{RL}^\gamma = 0$. Assim as funções H^γ e O^γ tomam a forma:

$$H^\gamma = h^\gamma + E^\gamma, \quad O^\gamma = 1. \quad (2.42)$$

Devido ao "overlap" ser diagonal, esta representação é também denominada ortogonal.

Assim os termos da matriz hamiltoniano serão:

$$H_{RL,R'L'}^\gamma = C_{RL} \delta_{RR'} \delta_{LL'} + \Delta_{RL}^{\frac{1}{2}} S_{RL,R'L'}^\gamma \Delta_{R'L'}^{\frac{1}{2}}, \quad (2.43)$$

$$O_{RL,R'L'}^\gamma = \delta_{RR'} \delta_{LL'}, \quad (2.44)$$

$$S_{RL,R'L'}^\gamma = [S^0(1 - \gamma S^0)^{-1}]_{RL,R'L'}. \quad (2.45)$$

No hamiltoniano de primeiros princípios (2.43), a parte estrutural (S^γ) está associada aos "hopping" e aos parâmetros de potencial característicos das esferas de WS, obtidos da solução da equação de Schrödinger.

Realizada a descrição do método LMTO utilizado para o cálculo da estrutura eletrônica do composto itinerante YCo_3 ; realizaremos a seguir uma análise do magnetismo localizado e itinerante, devido o composto pseudobinário $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$ apresentar comportamento magnético localizado e itinerante.

Capítulo 3

Magnetismo localizado e itinerante

A origem dos fenômenos magnéticos está na interação entre elétrons, ou mais exatamente, entre os spins de elétrons. A forma como os spins interagem determina o comportamento magnético do material. O momento magnético de um átomo livre possui três origens principais: o spin do elétron, a variação do momento orbital induzida pela aplicação de um campo magnético e o momento angular orbital do elétron em torno do núcleo. Sendo que os dois primeiros efeitos fornecem contribuições paramagnéticas para a magnetização; o terceiro fornece uma contribuição diamagnética.

Os materiais magnéticos podem ser classificados em três grandes grupos. O primeiro considera os sistemas com spins localizados, por exemplo, o isolante MnO e terra-raras metálicas como Gd, Tb, Eu e outros. O segundo

é formado por sistemas metálicos puros como Fe, Co e Ni. E o terceiro é dedicado aos intermetálicos ferromagnéticos tipo $ZrZn_2$, $HfFe_2$, $ZrFe_2$; os intermetálicos paramagnéticos $LuCo_2$, YCo_2 ; as ligas desordenadas $Fe_{1-x}Co_x$, $Fe_{1-x}Ni_x$, $Pd_{1-x}Fe_x$; os compostos Pd_3Fe , FeNi; as misturas de sistemas magnéticos envolvendo terra raras e metais de transição como $GdCo_2$, $GdFe_2$, $HoFe_2$ [18].

3.1 Magnetização e susceptibilidade

Usualmente separa-se o estudo do magnetismo nos sólidos em termos de suas formas fraca e forte. Um sistema magnético fraco, ou não interagente, é composto de um conjunto de momentos magnéticos microscópicos, permanentes ou induzidos, que se comportam independente uns dos outros quando submetidos a ação de um campo magnético. O paramagnetismo e diamagnetismo são formas fracas do magnetismo. Os sistemas ditos fortes, ou interagentes, caracterizam-se pela ocorrência de fenômenos envolvendo um grande número de momentos magnéticos permanentes.

Macroscopicamente as propriedades magnéticas dos sistemas não interagentes são usualmente caracterizadas em termos do vetor magnetização \vec{M} , que é a resposta do sistema à aplicação de um campo magnético externo \vec{B} , e do tensor susceptibilidade magnética χ (no sistema CGS), teremos:

$$\vec{M} = \chi \vec{B} \quad (3.1)$$

Para sistemas isotrópicos, o tensor susceptibilidade se reduz a um escalar.

Os materiais que apresentam susceptibilidade magnética negativa são chamados diamagnéticos, estes materiais apresentam um dos mais fracos tipos de resposta magnética. O diamagnetismo predomina em sistemas que não apresentam momentos magnéticos permanentes, o supercondutor é um material diamagnético perfeito. Materiais com susceptibilidade magnética positiva e pequena denominam-se paramagnéticos, estes materiais apresentam momentos magnéticos que se formam quando da aplicação de um campo externo.

No caso de sistemas interagentes, a magnetização é espontânea abaixo de uma certa temperatura crítica. Neste caso, a magnetização é não nula mesmo na ausência de campo magnético aplicado externamente. Na temperatura crítica ou de Curie, ocorre um fenômeno de transição de fase magnética [19].

3.2 Momentos magnéticos microscópicos

3.2.1 Momento magnético de um elétron

O momento angular eletrônico é quantizado em unidade de \hbar . Assim o momento magnético associado ao movimento orbital do elétron é:

$$\vec{\mu}_L = -g_L \mu_B \vec{L} \quad (3.2)$$

onde $g_L = 1$ e μ_B é o magneton de Bohr no SI é igual a $5.7884 \times 10^{-5} eV.T^{-1}$.

O momento angular de spin, caracterizado pelo número quântico de spin

$s = \pm\frac{1}{2}$, é associado um momento magnético dado por:

$$\vec{\mu}_S = -g_S\mu_B\vec{S} \quad (3.3)$$

onde o fator giromagnético g_S é aproximadamente 2 para um elétron livre.

3.2.2 Momento Magnético Atômico

O momento angular total do conjunto de elétrons do átomo, é obtido pela adição vetorial dos momentos angulares individuais de cada elétron. Quando a interação spin-órbita for fraca, os momentos angulares orbitais individuais, \vec{l}_i , somam-se vetorialmente, resultando num momento angular $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$. O mesmo acontece com os spins individuais, \vec{S}_i , os quais combinam-se num momento angular de spin total, $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$. Assim o momento angular total é dado por:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (3.4)$$

\vec{L} , \vec{S} e \vec{J} , bem como L_z , S_z e J_z constituem-se em bons números quânticos para caracterizar a configuração da camada eletrônica.

A regra de Hund [20] irá determinar a maneira pela qual os elétrons são divididos pelos vários estados quânticos possíveis na camada eletrônica, isto é, os elétrons ocuparão orbitais tais que o estado fundamental da camada eletrônica será caracterizado do seguinte modo: (i) os elétrons se distribuem entre os orbitais possíveis de modo a maximizar o spin total S, respeitando o princípio da exclusão de Pauli; (ii) os elétrons se colocam no estado de maior L possível, consistente com o valor de S anteriormente estabelecido; (iii) o

valor do momento angular total J será $|L - S|$ quando a camada eletrônica estiver preenchida a menos da metade, e será $|L + S|$ quando a camada estiver mais da metade preenchida.

A primeira regra de Hund tem sua origem no princípio de exclusão e na repulsão coulumbiana entre os elétrons. O princípio de exclusão impede que dois elétrons de mesmo spin ocupem o mesmo lugar no mesmo instante [20]. Esta regra pode ser exemplificada pelo caso do Fe que possui seis elétrons na camada 3d tendo apenas um elétron desemparelhado. Assim o valor de S será igual a dois, pois $4\frac{1}{2} = 2$, conforme a primeira regra de Hund. Para obtermos o valor de L , de acordo com a segunda regra, teremos $L = 2 + 1 + 0 - 1 - 2 + 2 = 2$. Devido L ser igual a dois o grupo puntual do Fe será ${}^{2S+1}D_J$.

A terceira regra de Hund é uma consequência do sinal da interação spin-órbita: para um único elétron, a energia é menor quando o spin for antiparalelo ao momento angular orbital $|L - S|$. Porém, os pares com energias mais baixas L, S são progressivamente somados quando acrescentamos elétrons nas camadas; pelo princípio de exclusão, quando a camada estiver preenchida acima da metade, o estado de energia inferior necessariamente possuirá spin paralelo ao da órbita $|L + S|$. Voltando ao nosso exemplo, teremos que o valor de J será: $J = 2 + 2 = 4$ ou $J = 2 - 2 = 0$, como o Fe está com mais da metade da camada preenchida o valor de J será igual a quatro, assim o nível básico do Fe será 5D_4 .

Na maioria dos elementos, para formar sólidos os átomos tendem a perder elétrons, ficando com suas últimas camadas cheias, formando assim íons dia-

magnéticos. Isso não ocorre com os íons dos elementos de transição do Fe, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni. Os átomos destes elementos têm a camada 3d incompleta e a camada 4s completa. São os elétrons s que formam ligações químicas, deixando assim de pertencer ao átomo e passando a pertencer ao sistema como um todo. Conseqüentemente a camada 3d fica incompleta e forma-se um íon com momento magnético total não nulo. O mesmo ocorre nos terras raras do grupo lantanídeos Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, etc, pois seus elétrons 6s deixam de pertencer ao átomo ao formarem ligações químicas, ficando a camada 4f incompleta, onde seus átomos têm momento magnético permanente. Assim os materiais magnéticos contêm necessariamente um ou mais elementos do grupo de transição do ferro ou terras raras.

Um átomo magnético terá sempre uma camada eletrônica parcialmente preenchida e, portanto alguns elétrons não pareados. O momento magnético total será dado por [21]:

$$\vec{\mu} = -\mu_B(g_L\vec{L} + g_S\vec{S}) = -\mu_B(\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (3.5)$$

observa-se que $\vec{\mu}$ não está na direção de \vec{J} , pois $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, como \vec{S} precessiona em torno de \vec{J} podemos dizer que a projeção de $\vec{L} + 2\vec{S}$ na direção de \vec{J} é dada por:

$$\vec{L} + 2\vec{S} = \vec{J} + \vec{S}_{med.} = \vec{J} + \frac{\vec{S} \cdot \vec{J}}{J^2} \vec{J}. \quad (3.6)$$

O momento magnético na direção \vec{J} será:

$$\vec{\mu}_J = -\mu_B(\vec{J} + \vec{S}_{med.}) = -\mu_B \left(1 + \frac{\vec{S} \cdot \vec{J}}{J^2} \right) \vec{J} \quad (3.7)$$

sendo seu valor esperado, dado por:

$$\langle \vec{\mu}_J \rangle = -\mu_B \left\langle \left(1 + \frac{\vec{S} \cdot \vec{J}}{J^2} \right) \vec{J} \right\rangle \quad (3.8)$$

Para obtermos o valor esperado de $\left\langle \left(1 + \frac{\vec{S} \cdot \vec{J}}{J^2} \right) \vec{J} \right\rangle$ nos estados $|jm; ls\rangle$, faz-se:

$$L^2 = J^2 + S^2 - 2\vec{J} \cdot \vec{S} \quad (3.9)$$

onde $\vec{J} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(J^2 + S^2 - L^2)$, assim o valor esperado do momento magnético será:

$$\langle \vec{\mu}_J \rangle = -\mu_B \left\langle \left(1 + \frac{1}{2} \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right) \vec{J} \right\rangle \quad (3.10)$$

logo,

$$\vec{\mu} = -g(J, L, S)\mu_B \vec{J}, \quad (3.11)$$

sendo $g(J, L, S)$ o fator de Landé, dado por:

$$g(J, L, S) = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.12)$$

3.3 Paramagnetismo

3.3.1 Elétrons localizados

O paramagnetismo é o fenômeno que ocorre em materiais os quais possuem momentos magnéticos atômicos permanentes, porém não correlacionados, ou seja sem interação entre eles. Na ausência de campo externo os materiais paramagnéticos têm magnetização nula [21].

Vamos considerar o problema da interação de um momento magnético microscópico com um campo magnético \vec{B} [22]. A energia de interação do ponto de vista quântico por átomo é expressa da seguinte maneira:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (3.13)$$

sendo $\vec{\mu}$ o momento magnético do átomo. Este é proporcional ao momento angular total $\hbar\vec{J}$ do átomo e é convencionalmente escrito na forma:

$$\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{J} \quad (3.14)$$

onde μ_B é o magneton de Bohr definido como $\frac{e\hbar}{2m}$ no SI, ele é aproximadamente igual ao momento magnético de spin de um elétron livre. E g é o fator giromagnético ($g = 2,0023$).

Ao combinarmos as equações (3.13) e (3.14), obtemos:

$$E = -g\mu_B\vec{J} \cdot \vec{B} = -g\mu_B B J_Z \quad (3.15)$$

sendo que os pontos \vec{B} estão na direção Z . Na descrição da mecânica quântica os valores que J_Z podem assumir são discretos e são dados por, $J_Z = m$. Onde m pode ter todos os valores entre $-J$ e $+J$. Portanto será $2J + 1$ possíveis valores de m correspondendo as várias possíveis projeções para o vetor momento angular ao longo do eixo Z .

Em virtude da equação (3.15) as possíveis energias magnéticas dos átomos serão $E_m = -g\mu_B B m$. A probabilidade P_m de que um átomo esteja no estado com energia E_m é dado por:

$$P_m \propto e^{-\beta E_m} = e^{\beta g\mu_B B m} \quad (3.16)$$

Onde a componente Z deste momento magnético neste estado é, por (3.14) igual a $\mu_Z = g\mu_B m$, portanto a componente Z do campo para o momento magnético médio de um átomo é:

$$\bar{\mu}_Z = \frac{\sum e^{\beta g \mu_B B m} (g \mu_B m)}{\sum e^{\beta g \mu_B B m}} \quad (3.17)$$

onde o somatório é desde -J a J. O numerador pode convenientemente ser escrito como uma derivada em respeito ao parâmetro externo B.

$$\sum_{m=-J}^J e^{\beta g \mu_B B m} (g \mu_B m) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z_a}{\partial B} \quad (3.18)$$

sendo,

$$Z_a = \sum_{m=-J}^J e^{\beta \mu_B B m} \quad (3.19)$$

que é a função partição de um átomo.

Portanto a equação (3.17) torna-se:

$$\bar{\mu}_Z = \frac{1}{\beta Z_a} \frac{\partial Z_a}{\partial B} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_a}{\partial B} \quad (3.20)$$

Para o cálculo de Z_a , introduz-se a abreviação:

$$x = \beta g \mu_B B = g \frac{\mu_B B}{K_B T} \quad (3.21)$$

o qual é um parâmetro adimensional que mede a razão da energia magnética $g\mu_B B$, tendendo a alinhar o momento magnético e a energia térmica $K_B T$.

Portanto a equação (3.19) torna-se [22]:

$$Z_a = \sum_{m=-J}^J e^{x m} = e^{-x J} + e^{-x(J-1)} + \dots + e^{x J} \quad (3.22)$$

que é simplesmente uma série geométrica finita, onde cada termo é obtido através de um procedimento resultando da multiplicação de e^x . Este termo, a função de partição, pode ser assumido por:

$$Z_a = \frac{e^{-xJ} - e^{x(J+1)}}{1 - e^x} \quad (3.23)$$

que por sua vez pode ser escrito de uma forma mais simétrica multiplicando numerador e denominador por $e^{-\frac{x}{2}}$. Então:

$$Z_a = \frac{\exp(-x(J + \frac{1}{2})) - \exp(x(J + \frac{1}{2}))}{\exp(-\frac{1}{2}x) - \exp(\frac{1}{2}x)} \quad (3.24)$$

ou

$$Z_a = \frac{\sinh(J + \frac{1}{2})x}{\sinh\frac{1}{2}x}, \quad (3.25)$$

usando a definição de seno hiperbólico

$$\sinh(y) = \frac{e^y - e^{-y}}{2}. \quad (3.26)$$

Reescrevemos a equação (3.24) na forma:

$$\ln Z_a = \ln \left[\sinh(J + \frac{1}{2})x \right] - \ln \left[\sinh(\frac{1}{2})x \right]. \quad (3.27)$$

Através das equações (3.20) e (3.21) podemos obter:

$$\bar{\mu}_Z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_a}{\partial B} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_a}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial B} = g\mu_B \frac{\partial \ln Z_a}{\partial x} \quad (3.28)$$

Assim:

$$\bar{\mu}_Z = g\mu_B \left[\frac{(J + \frac{1}{2})\cosh(J + \frac{1}{2})x}{\sinh(J + \frac{1}{2})x} - \frac{\frac{1}{2}\cosh\frac{1}{2}x}{\sinh\frac{1}{2}x} \right] \quad (3.29)$$

reescrevendo a equação (3.29) teremos a magnetização dada por:

$$\bar{\mu}_Z = g\mu_B J B_J(x) \quad (3.30)$$

sendo que:

$$B_J(x) = \frac{1}{J} \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \operatorname{cotgh} \left(J + \frac{1}{2} \right) x - \frac{1}{2} \operatorname{cotgh} \left(\frac{1}{2} \right) x \right] \quad (3.31)$$

que é definida como a "função de Brillouin" [22]. A figura 3.1 representa o comportamento da função de Brillouin $B_J(x)$ em função da temperatura, para um campo magnético de 1T.

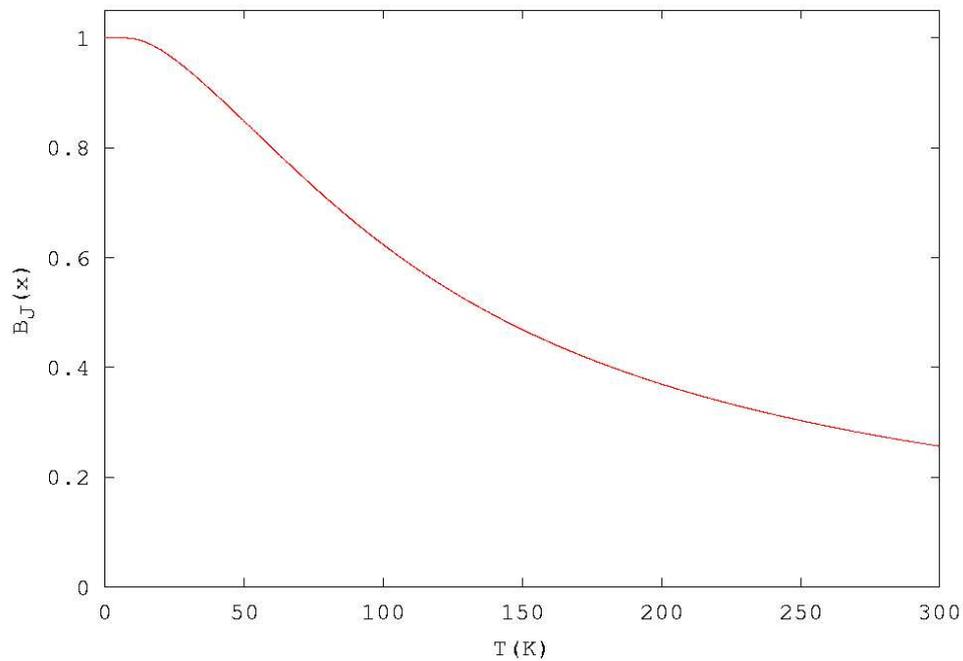


Figura 3.1: *Comportamento da função de Brillouin $B_J(x)$ em função da temperatura $T(K)$, para valor de spin $J = \frac{7}{2}$ do Gd, a um campo magnético de 1T.*

3.3.2 Elétrons itinerantes

A susceptibilidade magnética χ é definida como a resposta magnética a aplicação de um campo externo, B . Na ausência de B a magnetização m é zero para uma grande classe de materiais paramagnéticos. Dentro do conceito de resposta linear, na sua forma mais simples, $m = \chi B$.

Em 1927 Pauli demonstrou que a aplicação da distribuição Fermi-Dirac dá um bom resultado para a resposta magnética dos elétrons de condução. Para elétrons a uma relação de dispersão dada por $\epsilon(k)$, o número de ocupação com a aplicação de um campo B é [18]:

$$n_\sigma = \sum_k f^0 \left[\frac{\epsilon_k - \mu - \sigma \mu_0 B}{KT} \right], \quad (3.32)$$

onde σ é o spin eletrônico, μ o potencial químico e a função distribuição de Fermi $f^0(\epsilon)$ é definida da seguinte maneira:

$$f^0(\epsilon) = f^0 \left[\frac{\epsilon - \mu}{KT} \right] = \frac{1}{e^{\frac{(\epsilon - \mu)}{KT}} + 1}. \quad (3.33)$$

onde a energia dependente de spin é:

$$\epsilon_{k\sigma} = \epsilon_k - \sigma \mu_0 B, \quad (3.34)$$

sendo que σ pode ser "up" ou "down".

Reescrevendo a equação 3.32 em termos da densidade de estados teremos:

$$n_\sigma = \int_{\epsilon_b}^{\infty} \frac{1}{2} \rho(\epsilon) f^0 \left[\frac{\epsilon - \mu - \sigma \mu_0 B}{KT} \right] d\epsilon, \quad (3.35)$$

sendo ϵ_b o baixo da banda. Neste caso a densidade de estados é idêntica para ambos os spins, por isso o fator $\frac{1}{2}$.

A figura 3.2 nos traz a separação esquemática das bandas "up" e "down", devido ao campo magnético B.

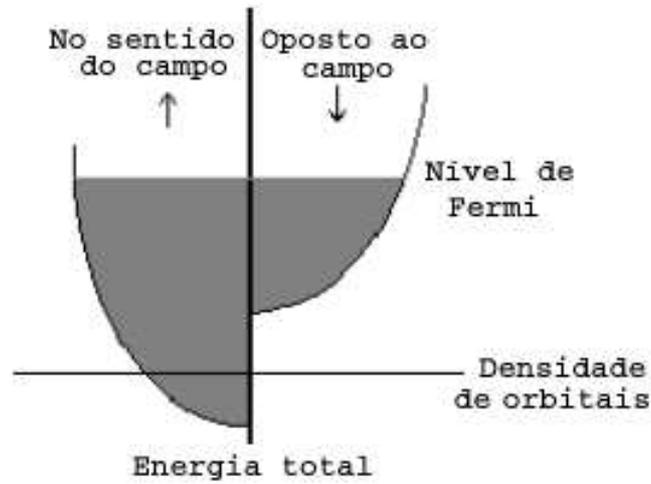


Figura 3.2: Densidade de estados "up" e "down" a zero graus Kelvin, após a aplicação de um campo externo.

Expandindo a função de Fermi em potências do campo magnético e tomando apenas o termo de primeira ordem (lembrando que $\mu_0 B \ll KT$), temos:

$$f^0 \left[\frac{\epsilon - \mu}{KT} - \frac{\sigma \mu_0 B}{KT} \right] = f^0 \left[x - \frac{\sigma \mu_0 B}{KT} \right] = f^0(x) - \frac{\sigma \mu_0 B}{KT} \frac{\partial f^0}{\partial x}, \quad (3.36)$$

e

$$\frac{\partial f^0}{\partial \epsilon} = \frac{\partial f^0}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \epsilon} = \frac{1}{KT} \frac{\partial f^0}{\partial x}, \quad (3.37)$$

logo:

$$f^0 \left[\frac{\epsilon - \mu}{KT} - \frac{\sigma \mu_0 B}{KT} \right] = f^0 \left[\frac{\epsilon - \mu}{KT} \right] - \sigma \mu_0 B \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon}. \quad (3.38)$$

O número de ocupação pode ser reescrito como:

$$n_\sigma = \frac{1}{2} \int_{\epsilon_b}^{\infty} \rho(\epsilon) f^0 \left[\frac{\epsilon - \mu}{KT} \right] d\epsilon - \frac{1}{2} \sigma \mu_0 B \int_{\epsilon_b}^{\infty} \rho(\epsilon) \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon} d\epsilon. \quad (3.39)$$

O potencial químico a temperatura $T = 0K$ é determinado em função do número total de elétrons:

$$n = n_\uparrow + n_\downarrow = \int_{\epsilon_b}^{\mu} \rho(\epsilon) f^0 \left[\frac{\epsilon - \mu}{KT} \right] d\epsilon. \quad (3.40)$$

Portanto o momento magnético pode ser dado por:

$$m = \mu_0(n_\uparrow - n_\downarrow) = -\mu_0^2 B \int_{\epsilon_b}^{\infty} \rho(\epsilon) \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon} d\epsilon. \quad (3.41)$$

Da definição de susceptibilidade $m = \chi B$, temos:

$$\chi(T) = -\mu_0^2 \int_{\epsilon_b}^{\infty} \rho(\epsilon) \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon} d\epsilon, \quad (3.42)$$

Para baixas temperaturas ($T \rightarrow 0$) a derivada da função de Fermi se reduz a uma delta centrada no nível de Fermi, logo:

$$\chi = \mu_0^2 \rho(\epsilon_F). \quad (3.43)$$

Portanto a susceptibilidade de um material paramagnético é completamente definida pela estrutura eletrônica, via densidade de estados.

Se as densidades de estados "up" e "down" forem diferentes uma da outra, a susceptibilidade de um dado material paramagnético, para $T \rightarrow 0$ será:

$$\chi = \frac{1}{2} \mu_0^2 (\rho_\uparrow(\epsilon_F) + \rho_\downarrow(\epsilon_F)) \quad (3.44)$$

como será demonstrado no capítulo seguinte.

Uma noção básica de magnetismo itinerante

No paramagnetismo de elétrons itinerantes acrescenta-se um termo ao Hamiltoniano que descreve a interação entre elétrons de spins opostos, dada pela repulsão columbiana. Temos assim [18]:

$$H = H_{cin.} + H_{rep.} \quad (3.45)$$

onde o $H_{rep.} \simeq U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$, sendo U o parâmetro de interação de Coulomb. Ao comparar a estabilidade da fase paramagnética com formação de ordem magnética. Observa-se que a fase paramagnética é caracterizada por ter a ocupação "up" e "down" igual a $\frac{n}{2}$. Se uma pequena quantidade de carga δn é transferida da banda "down" para a "up", a variação da energia cinética fica:

$$\Delta T = \delta\epsilon \times \delta n = \delta\epsilon \times \rho(\epsilon_F) \times \delta\epsilon = \rho(\epsilon_F)(\delta\epsilon)^2, \quad (3.46)$$

sendo esse termo positivo em todos os casos. Para a variação da energia de repulsão com a transferência de carga temos que:

$$\Delta H_{rep.} = U(n_0 + \delta n)(n_0 - \delta n) - Un_0^2 = -U\delta n^2 = -U\rho^2(\epsilon_F)(\delta\epsilon)^2. \quad (3.47)$$

Observa-se que neste caso a energia de repulsão é sempre negativa. Portanto a variação total é dada por:

$$\Delta E_{total} = \Delta T + \Delta H_{rep.} = \Delta E_{tot.} = \rho(\epsilon_F)(\delta\epsilon)^2[1 - U\rho(\epsilon_F)]. \quad (3.48)$$

Se a variação da energia total for positiva a fase paramagnética é estável, caso contrário, a fase ferromagnética é a preferida. Dessa forma a condição

de estabilidade ferromagnética é expressa pelo critério de Stoner:

$$1 - U\rho(\epsilon_F) < 0 \quad \text{ou} \quad U\rho(\epsilon_F) > 1. \quad (3.49)$$

Se a densidade de estado no nível de Fermi for suficientemente alta a fase ferromagnética é estável, para um dado valor da interação Coulombiana \mathbf{U} .

Capítulo 4

Momento magnético do composto $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$

Como já mencionado no capítulo um o ferromagneto itinerante YCo_3 com temperatura de Curie de 301K, possui em sua célula unitária 36 átomos dispostos em cinco sítios cristalográficos distintos: três sítios para os átomos de cobalto, denominados 3b, 6c e 18h, e dois sítios para os átomos de ítrio, 3a e 6c. No aspecto magnético, cálculo usando o método linear de orbitais "muffin-tin" na aproximação de esferas atômicas (ASA) mostra que a polarização dos átomos de Y é pequena e oposta aos momentos dos Co [8].

O composto $GdCo_3$ possui a mesma estrutura cristalina do YCo_3 , entretanto é um ferromagneto com temperatura de Curie de 611K. Para o composto $GdCo_3$ o valor do momento magnético dos átomos de Co depende do campo molecular vindo da sub-rede da terra rara, sendo este maior que

no YCo_3 [23]. Com a substituição de Y por Gd o composto pseudobinário $Y_{1-x}Gd_xCo_3$ passa ter características localizadas e itinerantes. Seu momento magnético total é menor que o composto puro YCo_3 [12], o que leva a conclusão que a direção de magnetização da terra rara tem a mesma orientação da magnetização dos átomos de Y, isto é, contrária a magnetização dos átomos de Co.

Em relação ao metamagnetismo o composto pseudobinário $Y_{1-x}Gd_xCo_3$, quando submetido a um campo de 40T, verifica-se um aumento no momento espontâneo dos átomos de Co na concentração de Gd ao redor de $x = 0.225$. Este aumento é estimado ser $0.27\mu_B$, o qual corresponde ao mesmo aumento que ocorre na magnetização do YCo_3 quando nele atua um campo de 82T [23].

Para descrevermos o comportamento magnético do $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$ em função da temperatura iniciamos com o cálculo da estrutura eletrônica do YCo_3 , afim de obtermos as contribuições dos momentos dos átomos de Co e dos átomos de Y para a magnetização total. Com esses valores é possível determinarmos as direções de polarização e estudarmos separadamente o comportamento da parte localizada (relacionada aos átomos de Gd) e a parte itinerante (relacionada aos átomos de Y e Co). A dependência com a temperatura do comportamento magnético de momentos localizados é bem descrito pela função de Brillouin, enquanto que o magnetismo itinerante, para ter seu comportamento bem determinado, exigiria a aplicação do formalismo da integral funcional.

4.1 A estrutura eletrônica do YCo_3

Como já citamos, para o cálculo da estrutura eletrônica do composto itinerante YCo_3 faremos uso do método linear de orbitais "muffin-tin" na formulação "Tight-Binding" (LMTO-TB) e na aproximação de esferas atômicas (ASA). Para o potencial de troca e correlação usamos a aproximação do funcional da densidade na parametrização da densidade local (LDA) [24]. O programa é subdividido em três partes: a primeira realiza o cálculo da estrutura; a segunda faz a autoconsistência onde são determinados os parâmetros autoconsistentes como, largura, centro e distorção das bandas bem como as ocupações s, p e d e a energia total; e a última realiza o cálculo das bandas e a densidade de estados. O cálculo foi realizado em um computador tipo PC com processador de velocidade 1,5GHz e memória RAM de 512MB. Devido ao número de átomos por célula unitária ser de trinta e seis o tempo aproximado para uma convergência foi de três a quatro dias.

Os parâmetros de rede podem ser obtidos pela minimização da energia total, mas neste cálculo optamos por usar os valores experimentais $a = 5,02\text{\AA}$ e $c = 24,35\text{\AA}$ [6]. Para determinarmos o raio das esferas atômicas, realizamos vários cálculos com diferentes razões de r_Y/r_{Co} , observamos que o valor da razão que minimizou a energia total foi de $r_Y/r_{Co} = 1,35$. Sendo esta a mesma usada em cálculos anteriores, usando o método linear de orbitais "muffin-tin" na aproximação de esferas atômicas (LMTO-ASA) [8] e utilizando o método de ondas esféricas (ASW) também na aproximação de

esferas atômicas [25].

Os valores dos momentos magnéticos calculados para os dois sítios de Y e para os três sítios de Co, estão representados na tabela 4.1. Na tabela também mostramos os valores dos momentos magnéticos calculados com a inclusão da interação spin-órbita, no potencial, sendo estes resultados muito semelhantes aos calculados sem a inclusão desse efeito demonstrando, portanto, que o acoplamento spin-órbita é fraco como citado na literatura [8, 10].

Tabela 4.1: *Momento magnético calculado para os sítios de Y e Co em μ_B*

Sítios	Sem acoplamento	Com acoplamento
$Y_I(3a)$	-0.33	-0.32
$Y_{II}(6c)$	-0.37	-0.37
$Co_I(3b)$	1.27	1.25
$Co_{II}(6c)$	1.32	1.33
$Co_{III}(18h)$	1.27	1.27

O valor médio obtido para o momento magnético calculado no YCo_3 foi de $3,48 \frac{\mu_B}{f.u}$ (Magneton de Bhor por fórmula unitária (f.u)). Entretanto, cálculos realizados recentemente encontraram para o momento magnético um valor de $3,21 \frac{\mu_B}{f.u}$ [25]. Resultados experimentais de medidas de magnetização mostram que o valor do momento magnético do composto é $2,88 \frac{\mu_B}{f.u}$ [12], e para medidas por difração de nêutrons o momento magnético encontrado foi de $1,8 \frac{\mu_B}{f.u}$ [11]. Para reduzirmos nossa margem de erro, que é de 20% em relação ao

experimental [12], poderíamos realizar uma otimização da estrutura, mas além de ser um cálculo muito demorado devido a célula unitária apresentar muitos átomos, ter dois parâmetros de rede e ter polarização de spin, ainda há o problema adicional da determinação dos parâmetros iniciais para o cálculo, pois na otimização da estrutura temos que fornecer novos parâmetros de rede, sendo necessário novas posições das bandas nos levando a um processo extremamente lento. Embora nosso cálculo tenha uma discordância com o valor experimental, este nos dá as informações que precisamos que é a relação entre os momentos dos átomos de Co e dos átomos de Y.

Na figura 4.1 apresentamos a densidade de estados 3d ("up" e "down") para os diferentes sítios de Co, sendo que o gráfico (d) nos mostra a soma da densidade de estados para os três sítios de Co. Observa-se nestes gráficos que a densidade de estados para os diferentes sítios de Co possuem comportamento muito semelhantes.

Na figura 4.2 apresentamos a densidade de estados 3d ("up" e "down") para os diferentes sítios de Y, sendo que o gráfico (c) nos mostra a soma da densidade de estados para os dois sítios de Y. Nos sítios de Y a densidade de estados no nível de Fermi, como era esperado, é baixa, contribuindo muito pouco para o momento magnético total. No gráfico d temos a densidade de estados para o composto YCo_3 , pode-se observar que ele concorda com o modelo fenomenológico da banda rígida, apresentando picos em uma das bandas, em torno da energia de Fermi, e confirma ser o composto YCo_3 um composto ferrromagnético fraco.

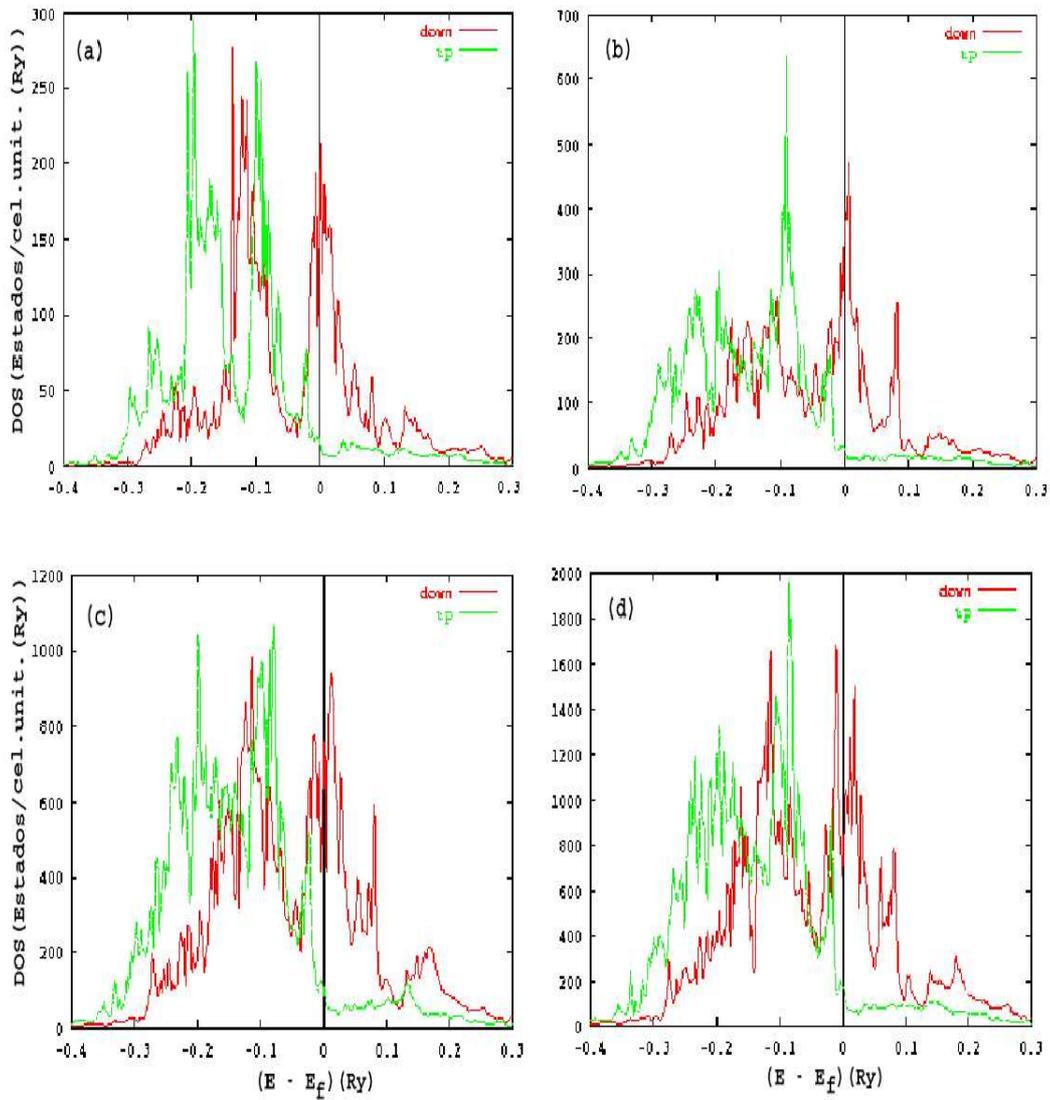


Figura 4.1: Gráfico da densidade de estados 3d ("up" e "down") para o sítio de Co 3b (a); para o sítio 6c (b); para o sítio 18h (c) e para a soma dos três sítios de Co(d).

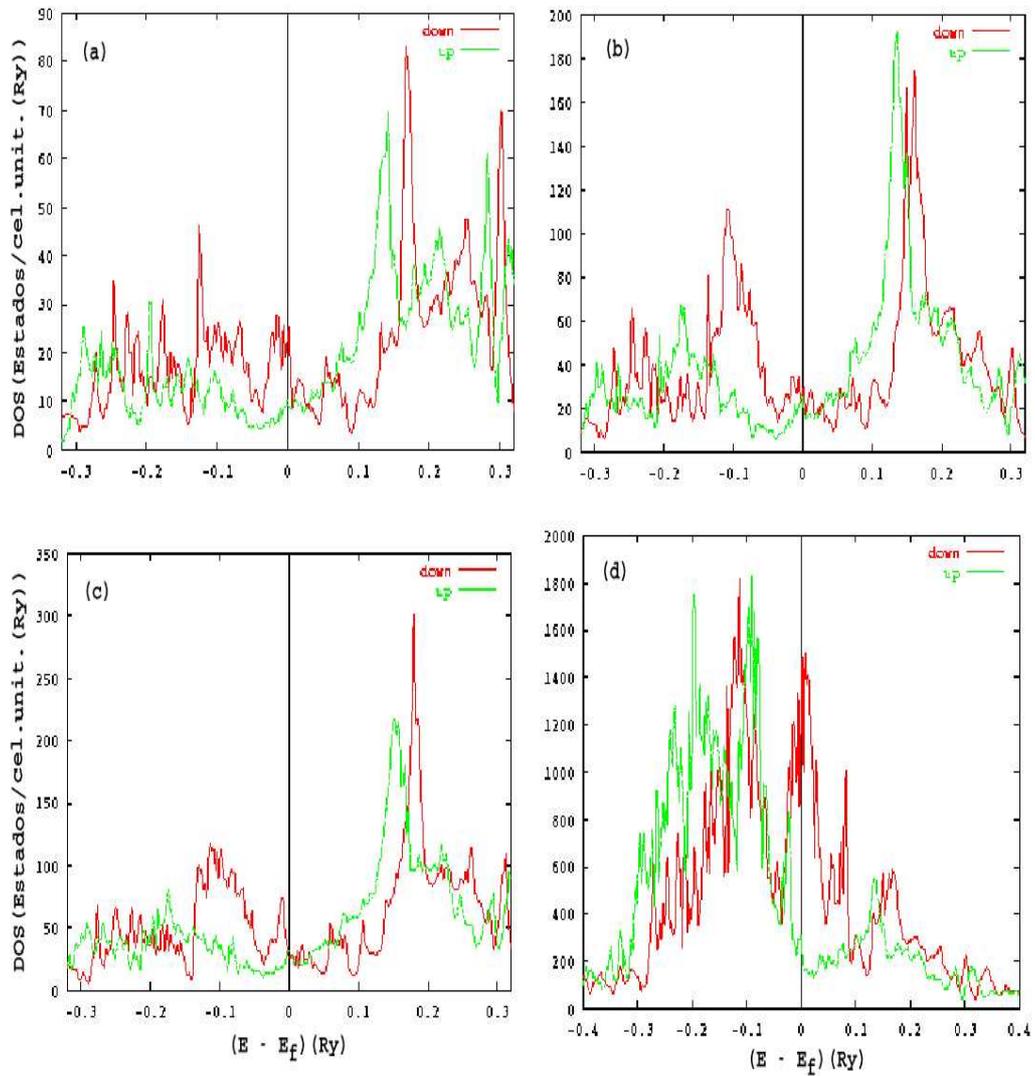


Figura 4.2: Gráfico da densidade de estados 3d ("up" e "down") para o sítio de Y 3a (a); para o sítio 6c (b), para a soma dos dois sítios de Y (c) e gráfico da densidade de estados para o composto YCo_3 (d).

4.2 Análise da temperatura para o magnetismo itinerante

Para tratar do efeito da temperatura na parte itinerante deve-se usar a formulação de Pauli e o formalismo da integral funcional. Aqui no entanto usamos uma função para simular o efeito da aproximação da integral funcional. Usaremos duas maneiras para obter a função que simula a integral funcional. A primeira função foi obtida de um cálculo feito rigorosamente dentro do formalismo da integral funcional para o composto $GdFe_2$ [26]. Ambos os compostos tem temperatura de Curie semelhantes (aproximadamente 300K). A segunda é obtida ajustando a curva experimental do YCo_3 e supondo que seu comportamento será reproduzido no composto pseudobinário $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$, nesta forma temos mais parâmetros em nosso modelo, pois tiramos do experimental [12] o comportamento do magnetismo itinerante.

O efeito do campo externo nos elétrons itinerantes não será considerado, devido a alteração da energia da DOS local ser muito pequena, na ordem de $10^{-6}Ry$, muito menor que a largura da banda, a qual é aproximadamente 1Ry.

4.3 Determinação da contribuição localizada

Uma maneira geral de calcular o momento magnético para compostos localizados é dada pela relação:

$$m = \frac{N}{V} \gamma J B_J(\beta \gamma J H), \quad (4.1)$$

sendo B_J a função de Brillouin:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{J} \coth \frac{2J+1}{2J} (x) - \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J} (x), \quad (4.2)$$

onde $x = \beta \gamma J H$, sendo H dado pelo campo externo mais o acoplamento entre a polarização dos elétrons da banda d com os spins f dos átomos localizados e $\gamma = g \mu_B$.

No caso do composto pseudobinário $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$, onde a concentração de átomos Gd na célula unitária é $N/V = 1.8$ e $J = S$, temos que o momento magnético é dado pela relação:

$$m_f = 1.8 g \mu_B \langle S^f \rangle \quad (4.3)$$

onde $\langle S^f \rangle = S B_S(x)$, S é igual 7/2. O valor da variável x desta igualdade e da equação (4.2) pode ser reescrita como uma aproximação de segunda ordem [26, 27]:

$$x = \frac{1}{K_B T} \left[g \mu_B h_{ext.} + J_{d-f} \langle S^d \rangle + \frac{1}{2} \left(\frac{J_{d-f}}{g \mu_B} \right)^2 Z(A) \chi \langle S^f \rangle \right] \quad (4.4)$$

$h_{ext.}$ é o campo externo (igual a 1T); J_{d-f} é a interação entre os elétrons de condução e o spin localizado do Gd; $\langle S^d \rangle$ é a média dos momentos

magnéticos dos sítios de ítrio, obtido do cálculo de primeiros princípios; $Z(A)$ é o número de coordenação de um dado sítio terra-rara, no nosso caso é 0.5, para a concentração de 20% de Gd; $\langle S^f \rangle$ é o spin médio dos átomos Gd e χ é a susceptibilidade magnética dos elétrons tipo d.

No capítulo três mostramos que para densidade de estados $\rho(\epsilon)$ idêntica a ambos spins a susceptibilidade magnética, segundo o formalismo de Pauli, encontrada para temperatura de 0K foi de $\chi = \mu_0^2 \rho(\epsilon_F)$. Entretanto, em nosso cálculo com polarização de spins a densidade de estados não é a mesma. Retomando o capítulo três, a ocupação em termos de $\rho(\epsilon)$ segundo a equação 3.39 será:

$$n_\sigma = \frac{1}{2} \int_{\epsilon_b}^{\infty} \rho(\epsilon) f^0 \left[\frac{\epsilon - \mu}{KT} \right] d\epsilon - \frac{1}{2} \sigma \mu_0 B \int_{\epsilon_b}^{\infty} \rho(\epsilon) \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon} d\epsilon. \quad (4.5)$$

onde $f^0(\epsilon)$ é a função distribuição de Fermi igual a $\frac{1}{e^{\epsilon - \mu/KT} + 1}$.

A zero Kelvin essa equação se reduz a:

$$n_\sigma = n_{\sigma(B=0)} + \sigma \mu_0 B \rho(\epsilon_F), \quad (4.6)$$

sendo $\sigma = \pm 1/2$, o momento magnético será:

$$m = (n_\uparrow - n_\downarrow) \mu_0 = m_{B=0} + \frac{1}{2} \mu_0^2 B (\rho_\uparrow(\epsilon_F) + \rho_\downarrow(\epsilon_F)), \quad (4.7)$$

onde $m_{B=0} = (n_{\uparrow(B=0)} - n_{\downarrow(B=0)}) \mu_0$. Portanto, para densidade de estados não idênticas a susceptibilidade magnética definida como $\chi = \frac{\Delta m}{\Delta B}$ é:

$$\chi = \frac{1}{2} \mu_0^2 (\rho_\uparrow(\epsilon_F) + \rho_\downarrow(\epsilon_F)). \quad (4.8)$$

A densidade de estados no nível de Fermi do composto YCo_3 , é aproximadamente $4,38 \mu_0^2 \text{estados/at.eV}$, pela média ponderada devido aos três

sítios diferentes de Co. Assim o valor da susceptibilidade encontrada para a equação (4.8), sendo $\mu_0 = g\mu_B$, será:

$$\chi = 2,19(g\mu_B)^2 \text{estados/at.eV}. \quad (4.9)$$

Para obtermos aproximadamente a susceptibilidade de Pauli como função da temperatura, resolvemos diretamente a integral:

$$\chi(T) = \frac{1}{2}\mu_0 \int_{\epsilon_{bot.}}^{\infty} (\rho_{\uparrow}(\epsilon_F) + \rho_{\downarrow}(\epsilon_F)) \frac{\partial f^0}{\partial \epsilon} d\epsilon. \quad (4.10)$$

Em 250K encontramos $1,97\mu_0^2 \text{estados/at.eV}$ e em 400K seu valor foi de $1,94\mu_0^2 \text{estados/at.eV}$. Observou-se que a influência da temperatura na susceptibilidade é muito pequena, assim consideraremos em nosso trabalho a susceptibilidade constante igual a $2,19\mu_0^2 \text{estados/at.eV}$.

Para calcularmos a função de Brillouin falta-nos apenas o valor de J_{d-f} , que para nós será um parâmetro, ajustado das medidas experimentais [12].

4.4 Momento magnético do $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$

O cálculo do momento magnético total para o composto pseudobinário $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$ em função da temperatura é obtido da relação:

$$\mu(T) = (\mu_{Co}(T) - (0,8\mu_Y(T) + \mu_{Gd}(T))), \quad (4.11)$$

o momento magnético médio dos átomos de cobalto e dos átomos de ítrio em baixas temperaturas foram obtidos do cálculo de primeiros princípios ($\mu_{Co} = 1,28\mu_B$ por átomo de Co e $\mu_Y = -0.36\mu_B$ por átomo de Y). Para

obtermos o valor do momento magnético dos átomos de Gd e descrevermos seu comportamento no composto pseudobinário fizemos uso da função de Brillouin (B_J), a qual depende do parâmetro J_{d-f} .

A figura 4.3 nos mostra a descrição do comportamento do momento magnético calculado em relação a temperatura para o Gd obtido através da função de Brillouin, representada pela curva vermelha, para o composto itinerante $Y_{0.8}Co_3$ onde considerou-se apenas 80% dos átomos de Y, representada pela curva verde, e para o composto localizado itinerante $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$ onde o calculado está representado pela curva azul e os valores experimentais pela curva rosa. Para obtermos estas curvas foi necessário o uso da simulação da integral funcional [26], e o parâmetro J_{d-f} , com o valor ajustado dos dados experimentais [12] de $0.13eV$.

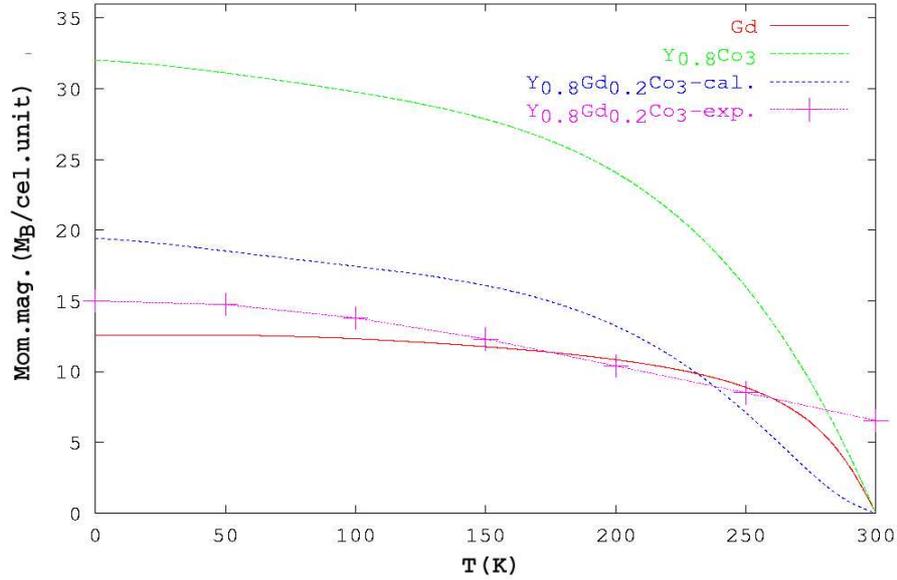


Figura 4.3: *Comportamento da magnetização versus temperatura para o Gd (vermelho), para o $Y_{0.8}Co_3$ (verde) e para o composto $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$ calculado (azul) e para os valores experimentais (rosa) [12].*

Observa-se portanto, que para a temperatura de 0K o momento magnético do composto pseudobinário $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$ encontrado foi de $2,16\mu_B/f.u.$, um decréscimo de $1,32\mu_B/f.u.$ em relação ao momento magnético do composto YCo_3 obtido do cálculo de primeiros princípios. Este decréscimo deve-se ao momento magnético dos átomos de Gd ser maior que os do Y e ser contrário ao momento magnético dos átomos de Co. Esta variação tem boa concordância com a que foi observada experimentalmente ($1,38\mu_B/f.u.$) [12, 15].

Para compararmos a variação do momento magnético em relação a temperatura vamos tomar os dados experimentais e os calculados normalizados,

como mostrado na figura 4.4. Neste resultado usamos uma forma de curva que simula o formalismo da integral funcional. Observa-se que o cálculo reproduz bem os resultados experimentais até 200K. A concordância acima de 200K somente poderá ser obtida com cálculo efetivo da integral funcional para o composto YCo_3 , pois esta depende significativamente da densidade de estados que no caso é difícil comparar com o do $GdFe_2$, portanto a função descreve apenas uma tendência.

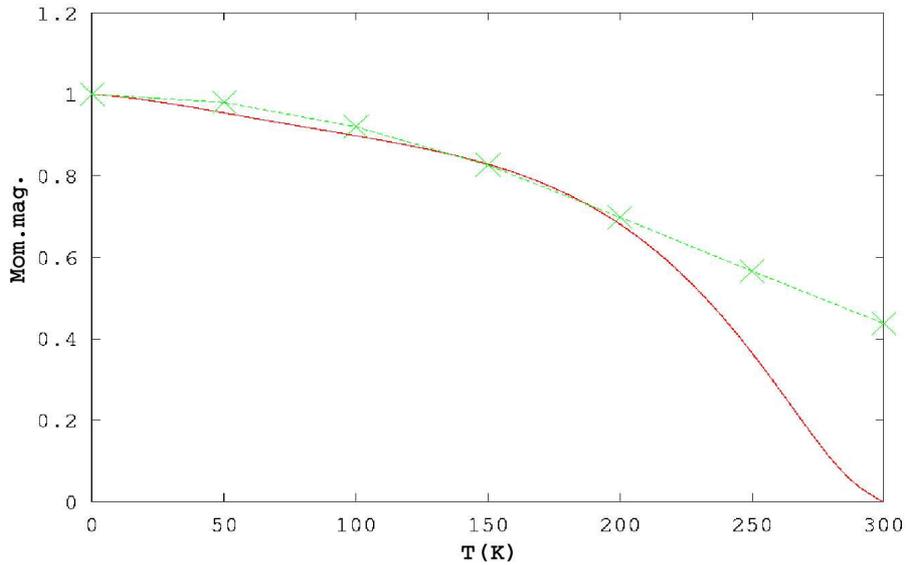


Figura 4.4: Momentos experimentais (linha tracejada) [12] e calculados (linha cheia) para o composto $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$, usando uma função que simula a integral funcional.

Outra forma de descrevermos o comportamento do momento magnético em termos da temperatura é partir da hipótese de que o comportamento dos

elétrons itinerantes para o composto pseudobinário $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$ é o mesmo do composto puro YCo_3 . Para este caso teremos mais parâmetros, pois o comportamento da parte itinerante será extraído de dados experimentais. A figura 4.5 mostra as curvas experimentais e calculadas normalizadas a um do composto pseudobinário, levando em consideração esta hipótese, onde o valor de J_{d-f} será $0.09eV$. Neste caso os dados experimentais são melhor ajustados.

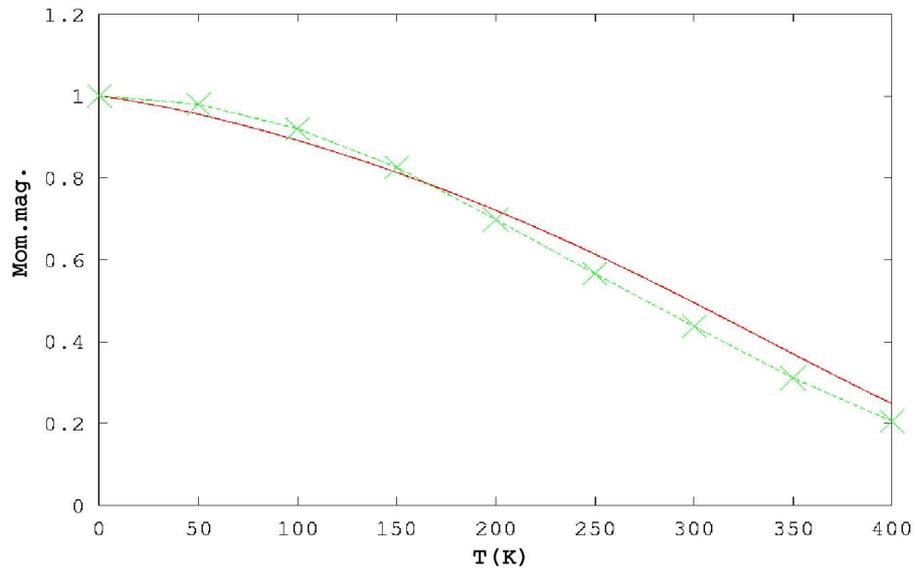


Figura 4.5: Momentos experimentais (linha tracejada) [12] e calculados (linha cheia) para o composto $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$, usando uma função de ajuste para a integral funcional.

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho nosso principal objetivo foi o de estudar o comportamento magnético do composto pseudobinário $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$ em função da temperatura, a partir de primeiros princípios. Para tal iniciamos por um estudo da estrutura eletrônica do composto YCo_3 , afim de obtermos as contribuições dos momentos dos átomos de Co e dos de Y, onde fizemos uso do método linear de orbitais "Muffin-Tin" na forma "Tight-Binding" (LMTO-TB).

O cálculo nos forneceu os momentos magnéticos médios para os átomos de Y ($-0,36 \frac{\mu_B}{Y}$) e para os átomos de Co ($1,28 \frac{\mu_B}{Co}$), resultando para o momento magnético total o valor de $3,48 \frac{\mu_B}{f.u}$. Com esses valores foi possível determinarmos as direções de polarização e estudarmos separadamente o comportamento da parte localizada (relacionada aos átomos de Gd) e da parte itinerante (relacionada aos átomos de Y e Co) do composto pseudobinário $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$.

Com a hipótese de que o comportamento dos elétrons itinerantes não é alterado pela dissolução de átomos Gd no composto YCo_3 , foi possível realizarmos o cálculo da contribuição dos elétrons localizados para o momento total, o que resultou num momento magnético total de $2,16 \frac{\mu_B}{f.u}$ para o composto pseudobinário. Para obtermos um melhor resultado para nosso cálculo, deveríamos realizar uma otimização da estrutura do composto YCo_3 , entretanto tornaria-se um cálculo muito demorado, devido a célula unitária apresentar muitos átomos e ser bastante exigente na determinação dos parâmetros iniciais do cálculo.

Para o comportamento itinerante ser bem descrito em relação a temperatura exige-se o uso da formulação de Pauli e do formalismo da integral funcional. No entanto, apenas usamos uma função para simular a parte itinerante do composto pseudobinário $Y_{0.8}Gd_{0.2}Co_3$. Esta função foi obtida por um cálculo feito rigorosamente dentro do formalismo da integral funcional. Nossos resultados, usando a função que simula a integral funcional, reproduziram muito bem os valores medidos até 200K. Entretanto, ajustando a curva experimental do YCo_3 e considerando que o seu o comportamento será reproduzido no composto pseudobinário, isto é, usando uma função de ajuste para a integral funcional, obtivemos uma melhor descrição dos dados experimentais, pois o comportamento do magnetismo itinerante foi extraído do experimental, entretanto, com mais parâmetros embutidos.

Com isso nosso objetivo foi atingido para temperatura até 200K, acima de 200K somente foi possível com o uso dos dados experimentais para a parte

itinerante.

Referências Bibliográficas

- [1] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., JMMM **200** (1999) 44-56.
- [2] F. Casanova, X. Batle, A. Labarta, Physical Review B **66** (2002) 100401.
- [3] V. Brown, J. Appl.Phys. **47** (1976), 3673
- [4] M. I. Bartashevich, T. Goto, K. Kouji, Physica B **292** (2000), 9-22.
- [5] E. Krén, J. Schweizer, F. Tasset, Physical Review **186**, número 2 (1969).
- [6] M. S. Reis, I. S. Oliveira, F. Garcia, A. P. Guimarães, A. Y. Takeuchi, JMMM **217** (2000), 49-54.
- [7] M. Itoh, T. Shibata, H. Tanaka, K. Kouji, T. Goto, JMMM **190** (1998) 210-220.
- [8] M. Yamaguchi, S. Asano, JMMM **168** (1997) 161-168.
- [9] Bilbao Crystallographic Server - WYCKPOS - Wyckoff Positions List.
<http://www.cryst.ehu.es>.

- [10] O. Eriksson, B. Johansson, R.C. Albers, A.M. Boring, *Physical Review B* **42** (1990), 2707-2710.
- [11] F. Tasset, Thesis, University of Grenoble, 1975.
- [12] A.L. Lima, P.J. von Ranke, M.S. Reis, A.Y. Takeuchi, A.P. Guimarães, I.S. Oliveira, *JMMM* **242-245** (2002), 817-819.
- [13] T. Goto, H. Aruga Katori, T. Sakakibara and Yamaguchi, *Physica B* **177** (1992), 255-258.
- [14] T. Goto, H. Aruga Katori, T. Sakakibara, H. Mitamura, K. Fukamichi, K. Murata, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 6682.
- [15] A. L. Lima, P. J. von Ranke, A. M. Gomes, A. Y. Takeuchi, A. P. Guimarães, I. S. Oliveira, *JMMM* **344** (2002) 375-378.
- [16] O. K. Andersen, *Solid State Communications*, **13** (1973) 133-136.
- [17] H. L. Skriver, *The LMTO Method* Springer Verlag, Berlin (1984).
- [18] C. M da Silva and A. A Gomes, *Introduction to the Physics of Metallic Systems*, Coleção Galileu, CPF (1994).
- [19] P. Pureur, *Estado Sólido*, Instituto de física, UFRGS (2001).
- [20] C. Kittel e J. K. Galt, *Solid State Physics*, vol. 3, New York, Academic (1956).

- [21] N. W. Aschcroft e N. David Mermin, "Diamagnetism and Paramagnetism", Solid State Physics, Cornel University (1976).
- [22] F. Reif, Fundamental of Statistical and Thermal Physics, McGraww-Hich (1965).
- [23] H. Aruga Katori, T. Goto, I Yu Gaidukova, R. Z. Levitin, A. S. Markosyan, I. S. Dubenko, A. Yu Sokolov, J. Phys.: Condens. Matter **6** (1994) 11119-11126.
- [24] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., **77** (1996) 3865.
- [25] R. Coehoorn, JMMM **99** (1991) 55.
- [26] N. A. de Oliveira, A. A. Gomes, JMMM **117** (1992) 175-182.
- [27] A. A. Gomes, J. d'Albuquerque e Castro, JMMM **54-57** (1986) 1233-1234.