

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS LOCAIS de  
GRÃOS DE *Co* EM *Cu* E *Ag*

RENATA NASCIMENTO NOGUEIRA

Tese de Doutorado  
apresentada ao Instituto de Física  
da Universidade de São Paulo  
para a obtenção do título de  
doutora em ciências

Banca Examinadora:

Profa.Dra. Helena Maria Petrilli (orientadora)  
Prof. Dr. Affonso Augusto Guidão Gomes (CBPF)  
Prof. Dr. Frank Patrick Missel (IFUSP)  
Prof. Dr. Marcelo Knobel (UNICAMP)  
Prof. Dr. Ronaldo Mota (UFSM)



*Defesa 09/11*

SÃO PAULO  
1999

SBI-IFUSP



305M810T3275

*Helena Petrilli*  
*Armando Corbani Ferraz*  
Prof. Armando Corbani Ferraz  
residente da Comissão de Pós Graduação

537.5  
N778P  
D  
ex. 1

### FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação  
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Nogueira, Renata Nascimento

Propriedades Magnéticas Locais de Grãos de Co em Cu  
e Ag. São Paulo. 1999

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo.  
Instituto de Física - Departamento de Física dos Materiais  
e Mecânica.

Orientador: Profa. Dra. Helena Maria Petrilli  
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Momentos Magnéticos;  
2. Campos Hiperfinos; 3. Sistemas Granulares;  
4. Estrutura Eletrônica.

USP/IF/SBI-070/99

*A minha família:*

*Toninho e Máira*

## *Ponto de Partida*

*Não tenho para a cabeça  
somente o verso brejeiro  
Rimo no chão da senzala  
quilombo com cativo.*

*Não tenho para o coração  
somente o ar da montanha  
tenho a planície espinheira  
com mão se sangue e façanha.*

*Não tenho para o ouvido  
somente o rumor do vento  
tenho gemidos e preces,  
rompantes e contratempo.*

*refrão*

*Não tenho para o meu olho  
apenas o sol nascente  
tenho a mim mesmo no espelho  
dos olhos de toda a gente.*

*Não tenho para o meu nariz  
somente incenso ou aroma  
tenho esse mundo matadouro  
de peixe, boi, ave, homem.*

*Não tenho prá minha boca  
sagrados pães tão somente  
tenho vogal, consoante,  
uma palavra entre dente*

*refrão*

*Não tenho para o meu braço  
apenas o corpo amado  
e assim sendo o descruço  
na rédea, no remo e no fardo.*

*Não tenho para a minha mão  
apenas o rosto amado  
tenho gatilhos e tambores,  
teclados, cordas e calos.*

*Não tenho para o meu pé  
somente o rumo traçado,  
Tenho improvisado no passo  
e caminho prá todo lado.*

*Tenho prá minha vida  
a busca como medida  
o encontro como chegada  
e como ponto de partida*

Sérgio Ricardo

Da Análise

*Eis um problema!  
E cada sábio nele aplica as suas lentes abismais,  
mas quem com isso ganha é o problema,  
que fica sempre com um X a mais...*

Mário Quintana

*É preciso sonhar, mas com a condição de crer neste  
sonho, de confrontar o sonho com a realidade, de realizar  
escrupulosamente nossa fantasia.*

Lênin

# AGRADECIMENTOS

*"E aprendi que se depende sempre  
de tanta, muita, diferente gente."*

*Gonzaguinha*

Agradeço à Helena por sua orientação e, particularmente, por ter aceitado trilhar - palmilhando - este novo caminho. Mais ainda, agradeço sua postura solidária quando do nascimento da Maíra.

Agradeço ao prof. João Schmidt por me haver apresentado ao problema dos sistemas Co-Cu.

Agradeço ao Cezar por ter me traduzido o "experimentalês", dando prumo aos meus desentendimentos. Se escapei de falar bobagem, muito se deve a você. Valeu.

Agradeço à Prof. Sônia pelas produtivas discussões.

Agradeço ao Cláudio Schön pelas discussões do projeto original e pela acolhida em Düsseldorf..

Ângela, minha amiga, te agradeço por todas as forças, pela profunda lealdade, pela cumplicidade nesse "crime". Um grande abraço "procê".

Meu amor, meu companheiro, meu esteio. Precisa dizer mais?

Aos colegas de grupo, agradeço pela disponibilidade em todos os momentos que precisei.

Amigos do departamento, especialmente Betho, Serginho e Marcelo. Que mais não fosse, obrigada por me agüentarem nos momentos de agonia.

Aos funcionários do departamento, em particular à Marisa e ao Marcos, agradeço todas as ajudas cotidianas.

Agradeço também ao Marcelo e ao prof. Sartorelli pela ajuda na impressão dos gráficos.

Mãe, prá você, um beijo especial. Grande salvaguarda! Thi, brigadão por todos os "helps", que "help" algum é capaz de dar. Eloy, que figuras! Prá vocês todos, e também pro pai e prá Vó: sem o apoio moral - e logístico - de vocês, o que é que eu teria feito?

Maíra pequenina...minha menina. Você não sabe, mas por você foi tudo muito mais legal.

Agradeço, por fim, à FAPESP pelo apoio financeiro.

# Conteúdo

<b>Resumo</b>	<b>2</b>
<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>4</b>
<b>2 Sistemas Granulares na Literatura</b>	<b>8</b>
2.1 Introdução . . . . .	9
2.2 Medidas de campos hiperfinos para grãos em cobre e prata . .	13
2.2.1 Sistemas granulares estudados com NMR . . . . .	13
2.2.2 Sistemas granulares estudados por espectroscopia Mössbauer . . . . .	17
2.3 Cálculos teóricos encontrados na literatura . . . . .	21
2.3.1 Co e Fe com estrutura <i>fcc</i> . . . . .	21
2.3.2 Impurezas isoladas . . . . .	24
2.3.3 <i>Clusters</i> Livres e Grãos . . . . .	27
<b>3 O Método RS-LMTO-ASA</b>	<b>39</b>
3.1 Introdução . . . . .	39
3.2 O Procedimento no Espaço Direto . . . . .	42
3.2.1 O Processo Geral . . . . .	42

3.2.2	Parte Atômica . . . . .	45
3.3	Alguns Detalhes Computacionais . . . . .	46
3.3.1	Inclusão Seletiva . . . . .	46
3.3.2	O Potencial de Madelung . . . . .	47
3.3.3	O Cálculo do Campo Hiperfino . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Sensibilidade dos resultados em função da abordagem utilizada</b>	<b>50</b>
4.1	Sensibilidade com respeito a parâmetros computacionais . . .	52
4.1.1	Tamanho do Aglomerado . . . . .	52
4.1.2	Parâmetro de corte $LL$ . . . . .	54
4.1.3	Inclusão de camadas . . . . .	55
4.2	Efeitos de Relaxação . . . . .	59
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>63</b>
5.1	Características estruturais, condições de realização dos cálculos e notação utilizada. . . . .	64
5.2	Co <i>fcc</i> com diferentes parâmetros de rede . . . . .	67
5.3	Grãos de Co em Cu . . . . .	70
5.4	Grãos de Co em Ag . . . . .	80
5.5	Grãos de Co com impureza de Fe em Ag . . . . .	89
5.6	Grãos de Fe em Ag . . . . .	94
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>98</b>
<b>A</b>	<b>O Método de Recorrência</b>	<b>101</b>
<b>B</b>	<b>O Formalismo LMTO-ASA</b>	<b>104</b>
B.1	O Formalismo na Base Canônica . . . . .	104
B.2	As bases TB e ortogonal . . . . .	110
	<b>Bibliografia</b>	<b>114</b>

## Resumo

A descoberta da magnetoresistência gigante (GMR) em materiais granulares gerou um grande interesse no estudo destes materiais, havendo um empenho particular no estudo de grãos de Co em Cu e Ag. Como as propriedades de transporte estão ligadas intimamente às estruturais, o entendimento da GMR nestes materiais requer uma descrição acurada destas características. Neste trabalho, procurando determinar algumas características magnéticas locais, usamos o método RS-LMTO-ASA para realizar um estudo sistemático dos momentos magnéticos locais e campos hiperfinos com respeito ao tamanho de grãos de Co com até 135 átomos em matrizes de Cu e Ag fcc. Além disso, estudamos Fe e Co nas configurações espaciais seguintes em hospedeiro Ag: impurezas isoladas, dímeros Fe-Fe e Fe-Co e precipitados com 13, 19 e 43 átomos. Calculamos o Fe enquanto impureza central nos grãos de Co e, para os clusters com 13 e 19 átomos, também consideramos a impureza em posições de interface. Encontramos para os grãos em Ag momentos magnéticos bastante estáveis e, para o Cu, obtivemos uma ligeira dependência do momento magnético médio com o tamanho do grão. Nossos resultados mostram que há uma diferença significativa no comportamento de grãos e clusters livres. Para os campos hiperfinos, mostramos que este segue comportamentos semelhantes em todos os casos, tendo uma dependência sistemática com relação ao sítio.

# Abstract

The discovery of giant magnetoresistance (GMR) in granular materials generated a great interest in the study of these systems. Special attention has been devoted to Co grains inside Cu and Ag medium. As the transport properties are closely related to structural characteristics, an accurate description is required in order to understand the GMR behavior in these materials. Here we use the Real Space-LMTO-ASA method to perform a systematic study of the site and grain size dependence of local magnetic moments and hyperfine fields at Co grains (up to 135 atoms) in fcc Ag and Cu hosts. We have also studied Fe and Co atoms in different spatial configurations in Ag hosts: isolated impurities, Fe-Fe and Fe-Co dimmers and precipitates containing 13, 19 and 43 atoms. Special attention is given to the differences between central and interface positions of Fe atoms in the two smallest Co clusters. We found a very stable value for the local moment at Co atoms in Ag hosts whereas the average local moments for Co grains in Cu tend to be slightly larger for larger grains. We show that free and embedded Co clusters have very different magnetic behavior. The hyperfine fields present similar values in both matrices and exhibit a systematic site dependence.

# Capítulo 1

## Introdução

O desenvolvimento tecnológico recente vem tornando importante o desenvolvimento de novos materiais de modo a ter-se um maior controle de suas propriedades. Neste sentido, vem sendo de grande importância o estudo de materiais estruturados artificialmente. Um exemplo disso são as multicamadas magnéticas e os sistemas granulares, cujo estudo motivou este trabalho.

O estudo de multicamadas magnéticas levou à descoberta do efeito de magnetoresistência gigante (GMR) em 1988 [1]. É interessante notar que pouco tempo depois da descoberta desse efeito já se estava fazendo uso comercial de dispositivos utilizando tal propriedade [2].

Em 1992, foi observado que também materiais compostos de grãos magnéticos de metais de transição embebidos em matrizes não magnéticas de metais nobres podem apresentar GMR [3, 4]. No decorrer deste trabalho, ao nos referirmos a materiais granulares estaremos aludindo exclusivamente a sistemas com essas características. Os materiais granulares compostos pelos metais de transição Co e Fe em matrizes de Cu e Ag despertam grande interesse devido a apresentarem as seguintes características: A primeira delas se deve a serem tais metais de transição imiscíveis com os metais da matriz, o que favorece a formação dos grãos; o segundo, é o fato de estes grãos geralmente apresentarem momento magnético (o comportamento magnético

de grãos de Fe em Cu é mais complexo e há a possibilidade de se formarem grãos não magnéticos nesse caso).

Diversos estudos - experimentais e teóricos - acerca da GMR em granulares mostraram que ela é fortemente dependente de características estruturais tais como tamanho dos grãos e concentrações de cada elemento. Desta maneira, temos que uma acurada descrição destas características é necessária para que se tenha uma boa compreensão deste fenômeno, bem como controle sobre ele. Neste sentido, alguns estudos experimentais medindo grandezas hiperfinas foram realizados recentemente [5, 6, 7, 8, 9, 10]. A vantagem da utilização dessas técnicas se deve a estas serem sensíveis a grãos muito pequenos, diferentemente de outras técnicas comumente utilizadas, tais como medidas de magnetização e espectros de raios-X.

No campo teórico, uma série de estudos vem procurando descrever a GMR em sistemas granulares [11, 12, 13, 14, 15], e há também estudos acerca da interação entre dois grãos [16]. No entanto, nenhuma dessas linhas de investigação considera os átomos envolvidos nesses processos de forma individual. O estudo de propriedades locais nesses sistemas traz a dificuldade de ser preciso considerar um grande número de átomos quando do cálculo teórico de um grão e assim, não obstante a importância desses sistemas, apenas um pequeno número de estudos teóricos em que se calcula a estrutura eletrônica em grãos foi até hoje realizado.

Nosso objetivo neste trabalho é o de ajudar a preencher esta lacuna no estudo de propriedades locais para grãos em matrizes não magnéticas, procurando fornecer elementos que ajudem na caracterização desses materiais. Para tanto, utilizamos o método de primeiros princípios RS-LMTO-ASA (Real Space - Linear Muffin-tin Orbitals - Atomic Sphere Approximation) para calcular os momentos magnéticos locais e os campos hiperfinos em grãos com até 135 átomos de Co em hospedeiros Cu e Ag [17]. Para hospedeiro Ag, por haver disponibilidade de dados experimentais para comparação, também estudamos grãos de até 43 átomos de Fe ou de Co com

uma impureza de Fe [18].

Nossa escolha de estudarmos os sistemas Co-Cu e Co-Ag se deve inicialmente ao interesse nesses sistemas que, conseqüentemente, já foram bastante estudados experimentalmente. Além disso, podemos assumir que pequenos grãos de Co tanto em Ag quanto em Cu têm forma aproximadamente esférica e são monodomínios magnéticos. Estas características facilitam o tratamento teórico, uma vez que permitem considerarmos vários átomos como sendo equivalentes diminuindo, assim, o esforço computacional de modo a garantir a viabilidade dos cálculos. Outro ponto de interesse é podermos realizar uma comparação sistemática entre os comportamentos das grandezas locais dos grãos nos dois hospedeiros.

Para hospedeiro Ag, escolhemos também calcular pequenos grãos de Co com uma impureza de Fe, totalizando até 43 átomos no grão, por haver na literatura dados de grandezas hiperfinas medidos por espectroscopia Mössbauer [5, 6, 7, 8]. Nesses trabalhos, discute-se a atribuição de sítios de Fe em grãos de Co em termos de suas vizinhanças locais, o que nos permite uma comparação imediata dos valores medidos com nossos resultados. Por fim, como levanta-se na literatura que os espectros Mössbauer de sistemas Co-Ag e Fe-Ag seriam semelhantes, achamos interessante calcular também os grãos com até 43 átomos de Fe em Ag. Optamos por não nos estender no estudo de grãos de Fe porque o comportamento magnético de grãos de Fe em Cu é bastante complexo, o que dificulta ainda mais o tratamento teórico desses materiais e os coloca para além do escopo deste trabalho.

Por fim, é conveniente estabelecer a terminologia adotada. Conforme dissemos anteriormente, neste trabalho chamaremos de sistemas granulares aqueles compostos por grãos magnéticos de metais de transição em matrizes não magnéticas. Para denominar estes grãos, poderemos usar também os termos "grânulo" e "precipitado". Quando tivermos conjuntos de átomos não embebidos em uma matriz, no intuito de preservar a nomenclatura corrente na literatura, vamos empregar a palavra inglesa, chamando a estes conjuntos

"clusters livres" ou, simplesmente, "clusters".

A apresentação deste trabalho está organizada da seguinte maneira: no próximo capítulo, procuramos expor a discussão acerca de sistemas granulares encontrada na literatura, enfocando de forma mais detalhada os resultados teóricos encontrados para propriedades locais destes sistemas. Neste mesmo capítulo, discutiremos também algumas características de *clusters* livres visando investigar as diferenças entre os comportamentos de tais sistemas e de grãos embebidos numa matriz. No capítulo 3, descreveremos brevemente o método utilizado em nossos cálculos e faremos uma rápida descrição das diferenças mais relevantes entre este e outros métodos utilizados na literatura para o estudo de grãos magnéticos. No capítulo 4, apresentamos um estudo onde verificamos a estabilidade dos resultados com relação a algumas aproximações utilizadas em nossos cálculos. Por fim, apresentamos nossos resultados no capítulo 5 e, no capítulo 6, as nossas conclusões.

## Capítulo 2

# Sistemas Granulares na Literatura

Por haver na literatura um grande número de estudos acerca de materiais granulares, seguindo uma variada gama de enfoques, nosso primeiro objetivo neste capítulo será, num primeiro momento, introduzir o problema dos sistemas granulares, procurando dar uma visão geral dos trabalhos encontrados acerca destes materiais. Ressalte-se não termos aqui a pretensão de esgotarmos as discussões encontradas na literatura. Procuramos tão somente dar um breve apanhado dessas discussões, de modo a situar dentro deste conjunto o papel do estudo de propriedades locais e, em particular, de nosso estudo, uma vez que nosso trabalho não discute o aspecto primário do interesse nestes sistemas.

Existem na literatura vários artigos que apresentam de forma detalhada algumas das discussões que serão colocadas rapidamente ou apenas citadas nesse capítulo. Para uma apresentação cuidadosa a respeito da GMR e da caracterização destes materiais, podem-se consultar, por exemplo, o artigo de revisão de Chien [19] ou o trabalho de Zhang e Pattyn [20]. Além disso, nas refs.[21, 22, 23, 24, 25, 26, 27], encontram-se discussões acerca da história da gravação magnética e de suas aplicações, sendo que os artigos [2, 28] traçam um panorama detalhado das aplicações de materiais que apresentam GMR.

Finda esta introdução, num segundo momento, passamos a apresentar de

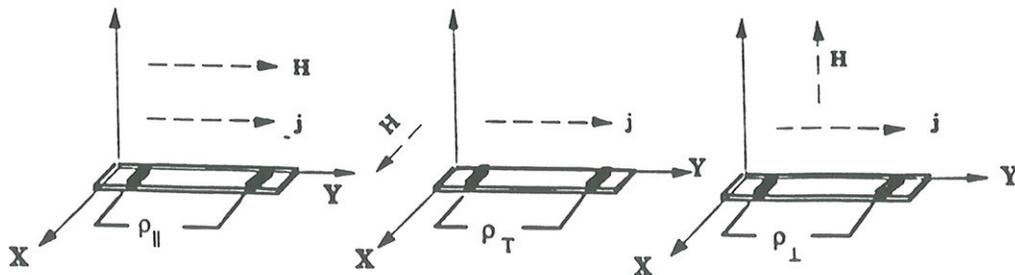
forma mais detalhada trabalhos experimentais e teóricos anteriores em que sejam estudados sistemas correlatos aos considerados em nossos estudos, de modo a podermos tecer as comparações pertinentes quando da análise de nossos resultados.

No campo experimental, nos são de particular interesse os trabalhos em que se medem campos hiperfinos para os sistemas granulares aqui estudados, o que apresentaremos na seção 2.

Do campo teórico, abordamos os estudos em que se calculam os momentos magnéticos e, em alguns casos, também os campos hiperfinos para Co ou Fe *fcc*, grãos de metais de transição em Ag ou Cu e *clusters* livres de Co. A apresentação de resultados encontrados para Fe ou Co puros e para *clusters* tem por objetivo comparar os comportamentos encontrados para tais sistemas com os encontrados no caso de grãos em matrizes, investigando assim o papel do meio no comportamento magnético dos grânulos.

## 2.1 Introdução

A magnetoresistência consiste em uma mudança na condutividade de um dado material devida à aplicação de campo magnético, a qual pode se manifestar de maneira diferente de acordo com as orientações relativas da corrente e do campo aplicado. Tomando as situações ilustradas na figura 1, temos uma corrente elétrica passando num filme plano com aplicação de campo magnético nas três direções possíveis. Há, portanto, três situações a serem consideradas. No primeiro caso, o campo e a corrente estão na mesma direção, e a magnetoresistividade que assim se apresenta é chamada longitudinal. No segundo caso, da MR transversal, eles são perpendiculares, estando o campo no mesmo plano da corrente. No terceiro caso, perpendicular, o campo é aplicado perpendicularmente à corrente e ao plano da amostra. Estas situações estão ilustradas na figura 1.



*Figura 1 - Representação esquemática das amostras, correntes e campos aplicados para as medidas de magnetoresistência (a) longitudinal, (b) transversal e (c) perpendicular [19].*

As características magnetoresistivas são diferentes para diferentes classes de materiais. Nos materiais que não apresentam MR, a condutividade independe do campo aplicado. Conforme ilustrado na figura 2, metais não magnéticos apresentam apenas MR ordinária, que é sempre muito pequena e positiva, ou seja, a aplicação de campo diminui a condutividade. Já em metais ferromagnéticos e ligas, se observa a MR anisotrópica, positiva para o caso paralelo e negativa para o caso transversal, e é da ordem de 2%. A MR gigante tem a característica de ser sempre negativa e bem maior do que nos casos anteriores. Para as multicamadas magnéticas, a MR perpendicular é maior do que as outras duas, e pode variar entre 10 e 80%. No caso dos sistemas granulares, as MR são iguais e de valor entre 8 e 40%. Mais recentemente, descobriu-se uma última classe de materiais que apresenta MR de 100%, o que é chamado de MR colossal. Vale observar, no entanto, que a intensidade não é o único fator a ser considerado para a aplicação tecnológica da MR, sendo necessário considerar outros fatores - como por exemplo: facilidade de preparação do material, histerese, temperatura em que se observa o efeito, etc. - cuja combinação traz vantagens e desvantagens

para o uso dos diversos materiais <sup>1</sup>.

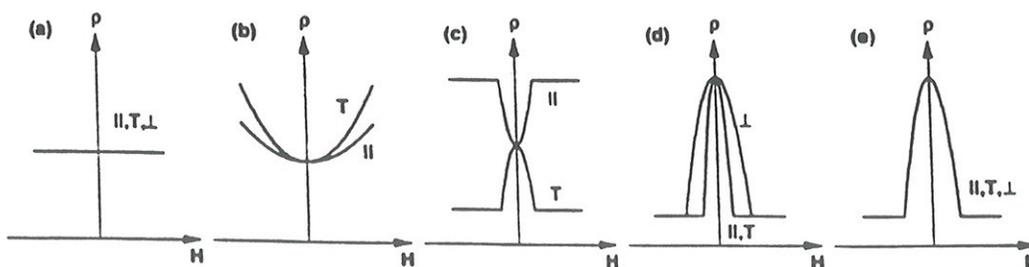


Figura 2 - Comparação entre os comportamentos de propriedades magnetoresistivas para diferentes classes de materiais: (a) ausência de MR em um metal de Drude, (b) MR ordinária em metal não magnético, (c) MR anisotrópica num metal ferromagnético, (d) GMR negativa em multicamada e (e) GMR negativa em um sólido granular.[19].

No entendimento dos mecanismos que regem a GMR, continua sendo um aspecto bastante discutido o papel do espalhamento nas interfaces e no interior dos grãos. Em duas referências recentes [11, 29], podem-se encontrar apresentadas as discussões correntes na literatura acerca dos mecanismos responsáveis pela GMR em materiais granulares de maneira bastante clara. Um ponto a ser salientado é o fato de haver uma grande variação na GMR de acordo com a composição, forma de preparação, tratamento térmico, etc. Em suma, as características magnetoresistivas em sistemas granulares são fortemente condicionadas pelas suas características magnéticas e estruturais, fato confirmado experimental e teoricamente. São aspectos importantes neste sentido o tamanho dos grãos, as distâncias entre eles e o regime magnético em que se encontram, ou seja, a existência de interação entre os grãos.

É interessante colocar que a preparação de materiais granulares é feita

<sup>1</sup>Esta linha de apresentação foi basicamente retirada da ref. [19] e os dados apresentados para as MR, da ref.[2].

de diversas maneiras, utilizando uma série de técnicas tais como "mechanical alloying", "melt-spun", "co-sputtering", etc. Na preparação destes materiais, nem sempre se pode ter um controle detalhado da maneira como se distribuirão os átomos de material magnético dentro da matriz. Devido ao papel exercido por esta distribuição, a caracterização estrutural das amostras é de fundamental importância no estudo da GMR em um material granular.

Na caracterização estrutural, várias técnicas vem sendo utilizadas, tais como difração de raios-X, "transmission electron microscopy" (TEM), difração de elétrons, etc. No entanto, todas elas têm limitações que dificultam a descrição apropriada destes sistemas. Por exemplo, há um fraco contraste para TEM e a semelhança nos parâmetros de rede leva a uma sobreposição de linhas no espectro de raios-X. Uma forma bastante utilizada na literatura infere o tamanho dos grãos a partir medidas de magnetização supondo os grãos superparamagnéticos com tamanhos parecidos e assume também que todos os átomos do material magnético possuem momentos iguais [9, 30]. Esta técnica também tem se mostrado insuficiente, particularmente para o Co- Cu.

Sobre as dificuldades encontradas na caracterização deste sistema, é interessante consultar a ref.[31] onde é traçado um resumo desta discussão de maneira bastante didática, levantando hipóteses encontradas na literatura tais como distribuições largas de tamanho de grão [32, 33], interações entre os grãos [16, 34], vidro de *spin* [31], etc.

Na ref.[29], os materiais granulares são produzidos a partir de *clusters* de Co com tamanho pré definido, variando-se este tamanho e as concentrações controladamente. Desta maneira, as características estruturais dos grãos são condicionadas *a priori* pela própria técnica de preparação das amostras, permitindo que se isolem efeitos devidos a cada uma delas. Do estudo da GMR nestes materiais, os autores concluem que o mecanismo primordial envolvido neste efeito é o espalhamento gerado pelas interfaces dos grãos.

Dentro desse quadro, vem despertando interesse o estudo das

propriedades estruturais e magnéticas a partir de medidas hiperfinas, enfoque sob o qual foram desenvolvidos alguns trabalhos. Cabe antecipar que, como discutiremos no decorrer deste trabalho, estas técnicas vêm-se mostrando capazes de diferenciar sítios das interfaces de sítios internos dos grãos, o que torna mais relevante o estudo destas grandezas. Na próxima seção, exporemos aqueles em que os sistemas estudados foram matrizes de Ag ou Cu com grãos de Co, Fe ou ambos.

## **2.2 Medidas de campos hiperfinos para grãos em cobre e prata**

Vamos agora apresentar os estudos encontrados na literatura em que se utilizam medidas de campos hiperfinos para a caracterização de sistemas granulares abordados em nosso estudo. Estes trabalhos serão apresentados aqui de forma breve, sem aprofundarmos as análises realizadas pelos autores e sem discutir as formas de preparação das amostras, o que é, em muitos casos, ponto fundamental da discussão para os autores. Nosso intuito é o de apresentar as medidas experimentais que serão utilizadas na análise de nossos resultados, além de ilustrar o uso de medidas hiperfinas no entendimento das propriedades estruturais destes sistemas granulares, quer usada como técnica principal, quer como técnica auxiliar de análise.

Dividimos nossa apresentação de acordo com a técnica experimental utilizada nos estudos e com relação aos sistemas estudados. Na primeira parte desta seção, vamos apresentar medidas hiperfinas para grãos de Co em Cu e Ag. Na segunda, colocamos os trabalhos em que se estudaram os campos hiperfinos de grãos de Co com impurezas de Fe em Ag e por fim comentamos os estudos realizados para grãos de Fe.

### 2.2.1 Sistemas granulares estudados com NMR

Nesta seção, apresentamos os estudos em que se mediram campos hiperfinos em sítios de Co utilizando-se a técnica experimental NMR. Na primeira parte, apresentamos os trabalhos que enfocam grãos em Cu e, na segunda, os grãos em Ag.

#### Sistemas Co-Cu

Encontramos dois estudos na literatura em que se utilizavam medidas de grandezas hiperfinas no estudo do sistema Co-Cu utilizando a técnica NMR [10, 35].

No primeiro desses estudos, estudam-se amostras de  $\text{Co}_{20}\text{Cu}_{80}$  preparadas por "mechanical alloying" com diferentes tempos de moagem e, para aquela obtida com maior tempo, também se estuda o efeito do tratamento térmico em duas situações distintas. A análise das amostras é feita através de medidas de NMR, raios-X, magnetização e GMR. A distribuição de campos hiperfinos se encontra entre as frequências correspondentes a campo hiperfinos de -18.0 e -23.0 T. Na região entre -18.0 e -20.0 T, o sinal é pequeno e não varia nas várias situações tratadas. Esta região do espectro é atribuída a átomos de Co que tenham impurezas de Cu na sua primeira vizinhança. Na região de -20.0 a -23.0 T, há um pico que, com maior tempo de moagem e com tratamento térmico tende a se estreitar e aumentar sua intensidade. Este pico tem características semelhantes ao Co *fcc*. A partir desta análise, a conclusão dos autores é a de que há pouca dissolução de Cu nos grão de Co, mas que o tratamento térmico pode fazer com que haja até 1% de Cu no Co.

Num trabalho mais recente, os autores procuram tecer uma análise estrutural e magnética do sistema  $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$  utilizando as medidas de campos hiperfinos como técnica principal no estudo de amostras que foram preparadas por "melt spun", tecendo uma discussão mais detalhada dos espectros obtidos do que na ref.[35], e chegando a uma conclusão semelhante

a respeito da composição dos grãos.

Na análise dos dados deste trabalho, os autores encontram a existência de duas fases magnéticas distintas. A primeira se manifesta em um pico em torno da frequência de -21.4 T, ligeiramente menor do que o valor para o Co *fcc* puro, de -21.6 T, e é identificada como sendo Co *fcc*. A diferença encontrada nos dois valores é interpretada como consequência de haver uma tensão estrutural nestes sistemas, por haver diferenças entre os parâmetros de rede do Cu e do Co *fcc*. O espectro correspondente à outra fase tem campos hiperfinos de menor intensidade, localizando-se em torno de -20.0 T. Os autores levantam que esta segunda fase apresenta uma estrutura típica de uma liga  $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x$ , correspondente a átomos de Co com diferentes números de átomos de Cu na sua vizinhança, conforme relatado na ref.[36]. Esta parte do espectro é subdividida em duas componentes. A primeira localiza-se próxima à frequência correspondente a -20.0 T; a segunda localiza-se mais próxima da de -15.0 T, e são atribuídas a ligas com concentrações de 7% e 30%, respectivamente, de Cu nas regiões das interfaces entre os grãos e a matriz.

O modelo utilizado na análise desta segunda parte do espectro baseia-se, como dissemos acima, em um modelo em que se relaciona a variação do CH com a composição de sua primeira vizinhança. Este modelo foi desenvolvido a partir de medidas de NMR para ligas de Co com baixa concentração de Cr, Fe, Ru ou Cu. Neste trabalho observou-se a existência de satélites igualmente espaçados no espectro de campos hiperfinos, os quais aumentavam em intensidade para maiores concentrações. Pela análise da evolução destas intensidades, os autores concluem que a cada nova impureza na primeira vizinhança do Co há uma variação constante do CH, a qual depende do elemento em questão. Para as ligas com Cu, as amostras se apresentam numa mistura de fases estruturais *fcc* e *hcp*, e se obtém uma diminuição de 1.6(1) T na magnitude do campo a cada nova impureza. As ligas com Fe se apresentam na fase *fcc*, e a constante determinada foi de 0.9 (1) T, mas com

aumento na magnitude do CH.

### Sistemas Co-Ag

O espectro NMR obtido para o sistema Co-Ag [9] apresenta características distintas daquelas encontradas para o Co-Cu. Neste trabalho, estudam-se as relações entre propriedades estruturais, magnetização e GMR em multicamadas produzidas por "sputtering" com diferentes proporções de Ag e Co, considerando inclusive casos em que a pequena proporção de Co já resulta num sistema granular na amostra "como-depositada". Além disso, estuda-se a evolução das amostras com tratamento térmico, o qual reforça ou cria o caráter granular destes sistemas. O espectro NMR destes sistemas possui nitidamente dois picos, sendo um deles devido a Co *fcc*, com valor que varia entre -21 e -22.5 T com tratamento térmico, e um segundo pico em torno de -17 T. Este segundo pico é atribuído aos átomos de Co localizados na interface dos grãos, visto que este é bastante próximo do valor -17.5 T encontrado para interface plana Co/Ag. Note-se ainda que o valor encontrado para interfaces Co/Cu é bastante próximo do encontrado para a interface Co/Ag [37], correspondendo à frequência de aproximadamente -17.4 T. Por fim, vale notar que os autores usam duas maneiras para estimar os tamanhos dos grãos em dois momentos diferentes. Na primeira delas, já descrita anteriormente, eles inferem os tamanhos a partir da magnetização. Um outro modo, utilizado para as amostras com baixa concentração de Co antes do tratamento térmico, é o de procurar inferir os tamanhos a partir das medidas de campos hiperfinos, considerando que os grãos sejam cilindros achatados. Utilizando este modelo, os autores encontram uma proporção semelhante de átomos de interface e internos, e concluem que cada grânulo deva ter cerca de 3000 átomos.

### 2.2.2 Sistemas granulares estudados por espectroscopia Mössbauer

Outra técnica experimental utilizada no estudo de sistemas granulares através de grandezas hiperfinas é a espectroscopia Mössbauer (ME), a qual é capaz de diferenciar entre diferentes sítios de Fe. Os espectros Mössbauer dão o somatório das linhas geradas pelos átomos de Fe com diferentes vizinhanças locais, e há três grandezas associadas: o deslocamento isomérico (IS), o gradiente de campo elétrico (GCE) e os campos hiperfinos (CH). Quando as medidas são tomadas sem considerarem-se as interações magnéticas, os espectros serão somatórios de singletos e dubletos, correspondendo os primeiros a sítios com alta simetria, apenas com IS, e os segundos a sítios com baixa simetria, onde se apresentam ambos, GCE e IS. Medidas tomadas sob campos magnéticos trazem um desdobramento adicional para os sítios magnéticos, gerando sextetos. A deconvolução dos espectros é então feita associando-se um número suficiente destas linhas, de modo que cada uma delas corresponda a um sítio diferente do material, dentro da proporção encontrada de cada um deles [38].

Utilizando esta técnica experimental, são encontrados na literatura trabalhos enfocando sistemas granulares Fe-Cu [39, 40], Fe-Ag [41, 42, 43, 44, 45] e também materiais com grãos formados por ligas de Fe e Co em Ag [46, 47]. Há ainda uma série de trabalhos em que o material de interesse é o Co-Ag [5, 6, 7, 8]. Nesses estudos, as amostras foram preparadas com  $^{59}\text{Co}$  e  $^{57}\text{Co}$ , deste modo, com o decaimento do  $^{57}\text{Co}$  em  $^{57}\text{Fe}$  podem-se observar os diferentes sítios de Co do material, uma vez que este átomo de Fe estará numa configuração espacial encontrada para os átomos de Co.

Organizamos a exposição destes trabalhos da seguinte maneira: Inicialmente, apresentamos os estudos encontrados para os sistemas em que os grãos são compostos de Fe e Co e, em seguida, enfocamos aqueles trabalhos acerca dos grãos de Fe.

## Grãos com Co

Primeiramente, vamos comentar a referência [5], onde as atribuições de sítios feitas a partir da deconvolução dos espectros é discutida de maneira bastante detalhada. Muito embora não sejam apresentados os campos hiperfinos, vamos comentar esta discussão por considerá-la ilustrativa do uso de medidas hiperfinas na análise estrutural destes sistemas. Neste trabalho, os autores procuram estudar a formação dos grãos de Co em Ag. Para isso, utilizam várias técnicas de preparação, combinando diferentes técnicas de crescimento com implantação iônica de  $^{59}\text{Co}$  e  $^{57}\text{Co}$ , e obtêm os espectros Mössbauer para diferentes concentrações de Co. Estes espectros foram deconvoluídos em dois singletos e dois dubletos. Os singletos foram atribuídos a impurezas isoladas e a átomos de Fe no interior de precipitados; os dubletos, a dímeros e a átomos situados na superfície dos grãos. Além dessas, para uma das séries de amostras foi necessário utilizar-se uma linha adicional, cujos valores indicam a formação de óxidos de Fe. Num estudo posterior [8], detalha-se a discussão sobre a oxidação interna em sistemas Co-Ag.

Em outros trabalhos do mesmo grupo, [6, 7], os autores analisam parte dessas amostras considerando também os campos hiperfinos. Na ref. [6], são relatadas duas linhas, com campos hiperfinos de -31 e -27.8 T, as quais seriam devidas a átomos no interior e na superfície dos grãos, respectivamente. Na ref.[7], os valores encontrados são -31.2 T, também para o Fe no interior dos precipitados, e valores entre -23.3(7) e -29.0(1) T para os átomos de interface, sendo esta variação devida a um aumento na concentração de Co nas amostras, de 3 a 22%. Os autores avaliam ainda os tamanhos dos grãos em função da quantidade de sítios que apresentam CH de interface, segundo um modelo onde considera-se que os grãos são todos esféricos e de mesmo tamanho, e encontram o aumento deste quando a concentração de Co é maior.

Nos dois estudos em que temos grãos de ligas de Fe e Co em Ag [46, 47], apresentam-se os CH médios encontrados para estes materiais. No primeiro

deles, a proposta dos autores é a de verificar se a inclusão de Fe causaria um aumento da GMR, comparada a sistemas apenas com Co e Ag. Para tanto prepararam suas amostras por "sputtering" através de co-evaporação de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  e de Ag, variando a concentração de material magnético entre 27 e 47%, e analisaram a evolução de suas propriedades estruturais, magnéticas e de transporte com o tratamento térmico. De seu estudo, concluem que este acréscimo de Fe causa um aumento na GMR, sendo que o efeito mais intenso foi observado para a amostra com 36% da liga  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$ . Com relação aos espectros Mössbauer obtidos, observam-se duas linhas distintas: uma delas sem campo hiperfino, associada a Fe enquanto impureza isolada ou em ambiente não magnético, e uma segunda linha em que se apresenta o CH, cujo valor médio é de -15.8 T (para a amostra como feita) e vai a -22.2 T e -32.4 T, com tratamento térmico a 600 K e 700 K respectivamente. Além desta grande variação, ainda é relatada uma grande gama de valores para cada caso, sendo que os campos hiperfinos mínimos observados são de -4.9, -10.1 e -29.3 T, respectivamente, para as situações citadas acima e os máximos são de -23.2, -33.3 e -34.3 T, na mesma ordem.

Na ref.[46], é aprofundado o estudo dos sistemas que apresentaram maior GMR relatados na ref.[47]. Os valores médios obtidos para o CH variam entre -30.3 e -33.7 T com tratamento térmico. Estes valores são ainda comparados com os obtidos para ligas heterogêneas Fe-Ag, que apresentaremos mais adiante, e os autores inferem desta comparação que os espectros Mössbauer para Fe-Ag e para (CoFe)-Ag seriam bastante parecidos.

### **Grãos de Fe**

Dado que o enfoque principal de nosso trabalho é o estudo de grãos de Co e que, além disso, não vamos estudar grãos de Fe em Cu, comentaremos apenas de maneira breve alguns dos resultados encontrados para os sistemas Fe-Ag. Convém notar que apenas os dois últimos desses estudos foram realizados após a descoberta da GMR em sistemas granulares, sendo que os demais

têm portanto, um enfoque diferenciado, se atendo basicamente em análises estruturais dos sistemas estudados.

Na ref.[45], do final da década de 1970, realiza-se um estudo detalhado acerca da evolução dos espectros Mössbauer de materiais que foram preparados a partir de implantação iônica de Fe em Ag, em diferentes doses e aplicando tratamento térmico. Nessa referência, são identificados diversos sítios de Fe, sendo encontrados os campos hiperfinos apenas para grãos de Fe com estrutura bcc que se formam dentro da Ag, sendo que os grãos *fcc* são supostos não magnéticos ou superparamagnéticos, e são apresentados apenas seus deslocamentos isoméricos e gradientes de campo elétrico.

Na ref.[41] são estudadas ligas heterogêneas de  $Fe_xAg_{1-x}$  com diferentes concentrações de Fe: 0.2, 0.4, 0.5, 0.9 e 1. Os campos hiperfinos médios encontrados foram, respectivamente: -21, -27, -30-35, -35 e -34 T. Na ref.[42], os autores comentam ter observado o aparecimento de Fe na fase bcc após tratamento térmico. Finalmente, na ref. [43] os valores encontrados para Fe-Ag estão entre -32.5 e -34.5 T quando a concentração de Fe varia entre 0.4 e 0.5%.

Na ref.[44], são identificados dois grupos de sítios de Fe, um deles alinhando facilmente com o campo magnético e outro, não. Para o primeiro grupo, os campos hiperfinos correspondentes são -33.3 e -29.6 T; para o segundo, o campo obtido é de -30.3 T. Os autores não discutem mais detalhadamente a atribuição de sítios para o primeiro grupo, mas identificam a linha associada aos átomos que não alinham facilmente com o campo a átomos de Fe em pequenas partículas, e dizem ser este o grupo de átomos responsável pela GMR.

Na ref.[48], não se apresentam os valores encontrados para os parâmetros hiperfinos, e os espectros são utilizados apenas para analisar a composição dos grãos: como os espectros não se alteram de modo significativo com o tratamento térmico, conclui-se que os grãos são compostos basicamente de Fe desde a preparação da amostra.

## 2.3 Cálculos teóricos encontrados na literatura

Nesta seção, apresentaremos inicialmente os cálculos teóricos encontrados na literatura para Co e Fe *fcc* puros. Em seguida, colocamos cálculos de impurezas isoladas ou dímeros de Co ou Fe em hospedeiros Cu ou Ag. Na seção seguinte, apresentamos estudos em que se calcularam momentos magnéticos locais em grãos de Co nestas matrizes. Paralelamente, vamos também apresentar resultados obtidos para *clusters* livres de Co. Por fim, muito embora não tenhamos calculado grãos de Fe em Cu, optamos por apresentar também os resultados encontrados para tais sistemas com o objetivo de ilustrar a complexidade de seu comportamento magnético, visto ter sido esta característica que nos fez optar por não estendermos nosso trabalho para tais sistemas.

### 2.3.1 Co e Fe com estrutura *fcc*

Apresentaremos agora os resultados relatados na literatura de momentos magnéticos para Co *fcc*, com a utilização de diferentes métodos, os quais estão sumariados na tabela 1.

*Tabela 1 - Sumário dos resultados para momentos magnéticos locais ( $\mu$ , em unidades de  $\mu_B$ ) para Co *fcc* puro apresentados nesta seção. Nos casos em que o parâmetro de rede não foi dado explicitamente na referência, indicamos o elemento do qual o parâmetro de rede foi adotado.*

ref.	método	$a_0$	$\mu$
[49]	ASW	3.5	1.56
[50]	KKR-GF	3.47	1.56
[51]	ASW	3.41	1.54
[52]	LMTO-ASA	Co	1.653
[52]	LMTO-ASA	Cu	1.682
[53]	LMTO	Cu	1.72

Os resultados obtidos nas referências [49, 50, 51, 52] foram realizados considerando o parâmetro de rede semelhantes para o Co *fcc*. Os valores encontrados para os momentos locais localizam-se entre 1.54 e 1.56  $\mu_B$ , a menos da ref.[52], onde foi obtido um valor ligeiramente maior. Não podemos saber se esta diferença é devida a diferenças nos parâmetros de rede adotados, pois neste trabalho não foi dado explicitamente o valor adotado. No entanto, nestes trabalhos se utilizam não apenas métodos diversos, mas também formas diferentes para a aproximação de densidade local, o que talvez seja a fonte deste desacordo.

Outra informação interessante a respeito destes sistemas é o fato de se ter encontrado que o colapso do momento magnético se dá quando o parâmetro de rede está entre 1.31 e 1.30 Å, conforme mencionado na ref.[49]. Note-se que o valor de parâmetro de rede onde se observa esta mudança está muito abaixo daquele para o Cu, que é de 3.61 Å. Além disso, não são relatadas quaisquer outras alterações de comportamento, tais como mudança para acoplamento ferromagnético entre os átomos.

Nas refs.[52, 53], são calculados os momentos para Co *fcc* no parâmetro de rede do Cu. Na referência [53] são calculados os momentos de *spin* e o momento orbital, encontrando-se os valores 1.72 e 0.13  $\mu_B$  respectivamente, o que dá um momento total de 1.95  $\mu_B$ . Os valores encontrados na ref.[52] diferem de 0.04  $\mu_B$  na contribuição devida a *spin* daquele cálculo e, novamente, não podemos saber se esta diferença pode ser atribuída a diferentes valores de parâmetro de rede por não terem sido dados explicitamente os seus valores.

Na ref.[54] é utilizado o DVM-LSD para estudar a dependência dos momentos magnéticos e dos campos hiperfinos para o Fe *fcc* em função de seu parâmetro de rede, variando-o entre 3.38 e 3.77 Å. Vale dizer que o Fe *fcc* apresenta uma série de fases magnéticas diferentes, e que continuam sendo um campo de investigação, como podemos ver, por exemplo, na ref.[55].

Os cálculos para pequenos  $a_0$  foram realizados considerando acoplamento antiferromagnético (AF) entre os átomos e, para maiores  $a_0$ , considerou-se acoplamento ferromagnético (FM). Perto de  $3.58 \text{ \AA}$ , observa-se experimentalmente uma mudança abrupta no valor do campo hiperfino [56], assim, para este valor foram realizados cálculos considerando ambas as possibilidades de acoplamento. O que se obtém nesse estudo é uma forte dependência do comportamento magnético com a variação da distância entre os átomos. Dentro da região em que se considera o sistema como AF, para o menor  $a_0$ , o momento obtido está em torno de  $0.25 \mu_B$ , e vai crescendo até aproximadamente  $1.9 \mu_B$  quando temos  $3.58 \text{ \AA}$ . Considerando-se o acoplamento FM, para este mesmo  $a_0$ , o momento é de cerca de  $2.3 \mu_B$ , e quando  $a_0$  vai a  $3.72 \text{ \AA}$ , ele chega a aproximadamente  $2.7 \mu_B$ . A mudança do campo hiperfino para os casos AF e FM é encontrada como sendo consequência da mudança de sinal da contribuição devida aos elétrons de valência, que é no primeiro caso positiva e no segundo, negativa. Na tabela 2, apresentamos os valores dados explicitamente para duas das situações tratadas, que foram apresentados na ref.[57], onde também se estudam grãos de Fe em Cu, o que discutiremos na próxima seção.

*Tabela 2 - Resultados apresentados na ref.[57] para momentos magnéticos locais ( $\mu$ , em unidades de  $\mu_B$ ) e campos hiperfinos (CH, em T) para Fe fcc puro.*

Acoplamento	$a_0$	$\mu$	CH
AF	3.50	1.50	-113
FM	3.62	2.44	-347

Podemos ver que há uma diminuição brusca na intensidade do campo hiperfino na mudança de regime magnético que não corresponde a uma perda na mesma proporção da intensidade dos momentos. Segundo a análise dos autores, os resultados obtidos mostram que a alteração do comportamento hiperfino observada experimentalmente se deve ao fato de que, ao alterar-se a distância entre os átomos de Fe, o alinhamento magnético se alteraria.

### 2.3.2 Impurezas isoladas

Vamos agora apresentar resultados teóricos obtidos anteriormente para impurezas isoladas de Co em Cu, Co em Ag e Fe em Ag. Estas impurezas já foram calculadas de diversas maneiras na literatura, e para a impureza isolada de Co em Cu, existe uma controvérsia acerca da existência ou não do momento magnético, conforme podemos ver dos resultados apresentados na tabela 3.

Notemos, inicialmente, que cálculos efetuados utilizando o método de primeiros princípios KKR-GF, encontraram resultados díspares. Para entendermos tal diferença, é preciso notarmos que estes cálculos, apesar de utilizarem o mesmo método, consideraram aproximações diferentes: O resultado não magnético encontrado na ref. [58] foi obtido dentro da aproximação de "sítio único", enquanto que nas refs.[59, 60] foram consideradas, respectivamente, 1 e 6 camadas de hospedeiro. Na ref.[59] os autores comentam ainda que o cálculo na etapa de sítio único apresentou uma convergência difícil, o que seria indício de que esta impureza estaria no limite de se tornar magnética, ou seja, que pequenas mudanças poderiam levar ao surgimento do momento local, como de fato ocorreu quando se realizou um cálculo mais acurado. Já os resultados utilizando os métodos de "jellium" e DVM-LSD [61] encontram a impureza não magnética. No entanto, deve-se notar que essas duas abordagens são menos rigorosas do que a adotada no método KKR-GF.

Tabela 3 - Sumário dos valores de momentos magnéticos locais ( $\mu$ , em unidades de  $\mu_B$  para impurezas isoladas de Co em hospedeiro Cu apresentados nesta seção. Note-se que os cálculos utilizando o método KKR-GF foram efetuados considerando-se diferente número de camadas de hospedeiro, o que está denotado da seguinte maneira: *ss* indica o cálculo de sítio único, *1c* e *6c*, os cálculos considerando respectivamente 1 e 6 camadas de vizinhos de Cu.

	método(s)	$\mu$
[58]	KKR-GF (ss)	0
[59]	KKR-GF (1c)	0.96
[60]	KKR-GF (6c)	0.89
[62]	jellium	0
[61]	DV-LSD	0

Experimentalmente, também existem resultados conflitantes. Medidas realizadas com a técnica "brute force orientation" [63] encontram a impureza como sendo magnética, mas coloca-se que o Co enquanto impureza em Cu e Ag estaria na região limite de formação de momento. Já medidas de efeito Hall anômalo [64] não indicam presença de momento.

É importante comentar ainda que, na análise da existência ou não de momento magnético local em uma impureza isolada, deve-se levar em conta que as medidas experimentais podem não conseguir encontrá-lo caso a experiência seja realizada em uma temperatura acima da chamada temperatura de Kondo do sistema, pois acima dela as flutuações de *spin* impossibilitem observação do momento.

Um exemplo interessante de uma controvérsia similar ao caso do Co em Cu é o da impureza de Fe em Al, conforme exposto na ref. [65]. Neste caso, cálculos teóricos encontram inicialmente a impureza como sendo magnética, mas, a inclusão de efeitos de relaxação levou à supressão do mesmo. No entanto, é importante notar que o parâmetros de rede do Co *fcc* é apenas cerca de 2% menor do que o Cu *fcc* e é razoável, portanto, esperar que efeitos de relaxação não sejam muito importantes neste caso.

Já para impurezas de Co e Fe em Ag, não há controvérsias com relação ao comportamento magnético, havendo, inclusive, um bom acordo entre os valores encontrados, conforme podemos ver dos resultados apresentados na tabela 4.

Na ref.[66] é calculado também o campo hiperfino da impureza de Fe em Ag, sendo obtido um valor em torno de -10 T.

*Tabela 4 - Sumário dos valores de momentos magnéticos locais (em unidades de  $\mu_B$  para impurezas isoladas de Co e Fe em hospedeiro Ag apresentados nesta seção.*

Ref.	método	Co	Fe
[62]	Jellium	1.37	2.85
[66]	LMTO		3
[58]	KKR-GF	1.5	2.8
[67]	KKR-GF	1.65	3.06
[68]	KKR-GF	1.67	3.00

Notamos que os momentos obtidos para o Co pelo modelo de "jellium" [62] é um pouco menor do que os obtidos pelo método LMTO-ASA[66] ou pelo método KKR-GF [68, 58, 60]. De acordo com os autores isso se dá porque nessa aproximação não se considera a interação entre as bandas  $d$  da impureza e do hospedeiro, a qual causa uma repulsão da banda  $d$  daquela para uma região mais alta em energia. Desta maneira, as ocupações destas bandas são superestimadas, portanto, quando a banda estiver mais do que meio-cheia, como é o caso do Co, a banda de *spin* majoritário estará praticamente preenchida e esta diferença faz com que o aumento na ocupação da banda minoritária acarrete em um momento menor.

Outro resultado interessante acerca de tais sistemas é o cálculo de dímeros de Co e de Fe (sendo os dois átomos de mesmo elemento, e primeiros vizinhos) em Cu e Ag realizado com o método KKR-GF [68, 69]. Encontra-se que, para ambos os hospedeiros, a segunda impureza causa um pequeno aumento no caso do dímero de Co, enquanto que a proximidade de um segundo átomo de

Fe causa um ligeiro decréscimo no momento se comparado ao da impureza isolada de Fe. Notamos ainda que na ref. [68], a impureza e o dímero de Co em Cu foram encontrados não magnéticos. A diferença entre estes resultados decorre da mesma diferença de abordagem já discutida para as impurezas isoladas, sendo que no cálculo em que não há momento magnético também se considerou o esquema de sítio único.

Por fim, vale citar alguns dados experimentais de interesse para essas impurezas. Na ref.[70], encontramos os valores de  $3.8(5) \mu_B$  e  $-3.6(2)$  T para o momento magnético e o campo hiperfino do Fe em Ag e na ref.[71] é dado o valor de  $-1.2(2)$  T para o campo hiperfino desta mesma impureza, medidos por espectroscopia Mossbauer.

### 2.3.3 *Clusters Livres e Grãos*

Nesta seção, vamos apresentar inicialmente resultados encontrados na literatura para cálculos teóricos de *clusters* livres de Co e *clusters* compostos por um núcleo central de Co cercado Ag ou Cu. Em seguida, apresentaremos resultados também para grãos de Co em matrizes de Cu e Ag. A diferença entre estes últimos e os *clusters* formados com dois elementos reside no fato de que nos *clusters* consideram-se apenas algumas camadas de Ag ou Cu, sem que este conjunto de átomos esteja embebido dentro de uma matriz.

Como nosso intuito ao apresentar os resultados para *clusters* é o de tecer uma comparação entre os comportamentos magnéticos dos átomos de Co nesta situação e no caso em que temos um grão incrustado na matriz, nos restringiremos a apresentar os resultados encontrados para sistemas com mesmas características estruturais dos grãos que serão apresentados neste trabalho. Ou seja, para todos os *clusters* aqui relatados, seus átomos estarão dispostos enquanto fragmentos de uma rede *fcc*, sendo compostos por um átomo central e suas vizinhanças.

Ao final da seção, comentaremos os cálculos encontrados para grãos de Fe em Cu e Ag.

### *Clusters Livres*

Encontramos na literatura cálculos de *clusters* de Co *fcc* com até 297 átomos. Esses *clusters* são fragmentos de uma rede *fcc* construídos a partir de um átomo central e incorporando o que seriam as sucessivas camadas de vizinhos dentro desta estrutura.

Nas ref.[72, 73], o método utilizado foi o DVM- $X_\alpha$ , nas refs.[74, 61], o DVM-LSD e, nas refs.[75, 76], foram realizados cálculos parametrizados. Na tabela 5, apresentamos os resultados encontrados nas várias referências para as médias dos momentos magnéticos por átomo de Co para cada *cluster* estudado. Desses resultados, vemos inicialmente que há em geral uma boa concordância entre os diferentes cálculos, e que parece haver um ligeira tendência de diminuição dos momentos médios quando se comparam os valores para *clusters* menores com aqueles que possuem um maior número de átomos.

*Tabela 5 - Resultados apresentados em diferentes trabalhos para momentos magnéticos totais de grãos de Co. Os sistemas estudados estão referenciados de acordo com o número de átomos no cluster.*

ref.	Número de átomos no cluster										
	13	19	43	55	79	87	135	141	177	201	297
[74]	2.11	2.15									
[72]	2.08	1.95									
[61]	2.08	1.95	2.12								
[73]	2.08	1.95	1.93	1.91	1.91	2.03	1.93				
[76]	2.08	2.05	1.95	1.85	1.91	1.88	1.83	1.79	1.79	1.75	1.67

É interessante observar que os momentos individuais para os átomos de Co, apresentados nas referências [61, 72, 73, 74, 75], mostram um comportamento geral semelhante em todos estes estudos. O que se observa é uma tendência clara de aumentar-se o momento perto da superfície, sendo que os momentos dos átomos situados na camada mais externa são, em geral, os maiores para cada *cluster*. Com isso, *clusters* de tamanho maior

tenderiam a ter menores momentos médios por átomo, por terem uma proporção menor de átomos de superfície.

Além disso, a diminuição no momento quando se consideram sítios mais internos não se dá de maneira uniforme, seguindo um comportamento oscilatório, havendo mesmo alguns casos em que um Co de uma camada mais interna tem um momento maior do que outro da camada mais externa adjacente.

Para exemplificar os comportamentos citados acima, escolhemos apresentar apenas os resultados colocados em uma das referências pelo fato de que o comportamento individual se mostrou semelhante em todos os casos, não sendo necessária a apresentação dos números obtidos em todas as referências. Escolhemos a ref.[61] porque neste trabalho também foram calculados os grãos com até 43 átomos em Cu permitindo uma comparação direta entre as duas situações.

*Tabela 6 - Resultados apresentados na ref.[61] para clusters de Co momentos magnéticos locais nos átomos de Co, em unidades de  $\mu_B$ . Denotamos cada sítio de Co de acordo com a vizinhança do átomo central, o qual será referenciado como sítio 0.*

	Co <sub>13</sub>	Co <sub>19</sub>	Co <sub>43</sub>
Co0	1.69	1.89	1.44
Co1	2.11	1.86	1.76
Co2		2.15	1.99
Co3			2.36

Dos dados colocados na tabela 6, podemos notar o decréscimo no momento para os sítios mais internos, sendo que o comportamento oscilatório se mostra claramente nos resultados para o *cluster* Co<sub>19</sub>. Além disso, nota-se que os momentos tendem a ser, na maioria dos casos, superiores aos encontrados para o sólido de Co com estrutura *fcc*.

## Grãos de Co em Cu e Ag

Os resultados que serão apresentados nesta seção podem ser divididos em dois blocos. No primeiro, temos cálculos realizados utilizando o método variacional discreto, de primeiros princípios, no segundo, os cálculos utilizaram um método parametrizado. Em ambos os métodos, o sistema é representado por um conjunto de átomos de Co recobertos por camadas de átomos de Cu ou Ag. No entanto, o primeiro considera o fato de o grão estar embebido em uma matriz colocando condições de contorno que simulam esta situação, enquanto que no método parametrizado não se colocam condições adicionais para representar o cristal.

Ou seja, neste segundo caso, o cálculo é feito para um *cluster* livre composto de um núcleo de Co e de sucessivas camadas de vizinhos de Cu ou Ag. Embora estes sistemas não sejam rigorosamente grãos em matrizes, apresentamos estes cálculos como sendo cálculos de grãos pelo fato de os autores terem suposto que seus resultados seriam representativos destes sistemas.

### Cálculos de primeiros princípios

Na ref.[61], os autores apresentam tanto os valores obtidos para cada sítio não equivalente de Co para três sistemas:  $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{30}$ ,  $\text{Co}_{19}\text{Cu}_{24}$  e  $\text{Co}_{43}\text{Cu}_{12}$ , o que está colocado na tabela 7. Comparando estes resultados com os da tabela 6, extraídos do mesmo trabalho, vemos que foram obtidos para os grãos um comportamento semelhante ao observado para os *clusters* livres e, muito embora os momentos médios tentam a ser menores do que naquele caso, os momentos individuais não seguem uma tendência direta de perda de intensidade se compararmos os sítios de Co das mesmas posições.

*Tabela 7 - Resultados apresentados na ref.[61] para grãos de Co em Cu: momentos magnéticos totais, média por átomo de Co e momentos locais nos átomos de Co (todos em unidades de  $\mu_B$ ). Os sistemas estudados estão referenciados de acordo com o número de átomos de cada elemento. Denotamos cada sítio de Co de acordo com a vizinhança do átomo central, o qual será referenciado como sítio 0.*

	Co <sub>13</sub> Cu <sub>30</sub>	Co <sub>19</sub> Cu <sub>24</sub>	Co <sub>43</sub> Cu <sub>12</sub>
média por Co	1.77	1.84	1.84
Co0	1.32	1.15	1.70
Co1	1.78	1.67	1.47
Co2		2.27	1.87
Co3			2.14

Em sua análise, os autores relacionam a taxa de diminuição de momento total do grão com relação ao *cluster*, cujos resultados foram apresentados na tabela 6, com a proporção de átomos de superfície, que teriam a maior perda de momento. A exceção encontrada para o caso do Co<sub>19</sub> se explicaria pelo fato de o Co2 ainda ter vários vizinhos de Cu e, portanto, sofrer uma influência forte do hospedeiro, como um átomo de superfície. Outro ponto em que o Co<sub>19</sub> apresenta um comportamento diferenciado é no fato de seus átomos de interface apresentarem acoplamento ferromagnético entre as contribuições parciais *d* e *p*, o que faz com que seus momentos sejam ainda maiores do que os dos átomos que ocupam posição equivalente no *cluster* livre. Sobre as contribuições parciais, vale comentar que há uma tendência clara de aumento da contribuição *d* do centro para a interface, enquanto que as contribuições *s* e *p* tendem a perder intensidade. Note-se ainda que a contribuição *s* se alinha paralelamente à *d*, enquanto que a *p* não segue uma regra geral, sendo FM nos grãos menores e oscilando no grão maior. Comparando esses comportamentos com os observados nos *clusters*, temos que para esses últimos, havia também um aumento da contribuição *d* no sentido da superfície, enquanto que as demais tendiam a diminuir. Notamos que o Co2 do Co<sub>43</sub>Cu<sub>12</sub>, apresenta uma tendência inversa nos comportamentos relativos das várias contribuições

parciais, mas os autores não comentam este comportamento diferenciado.

### **Cálculos parametrizados**

Agora apresentamos os resultados dos momentos magnéticos médios por átomo de Co para cada *cluster* calculado nas refs.[76, 77]. Os *clusters* considerados constituem-se de um núcleo com N átomos de Co envolto por sucessivas camadas de Cu ou Ag, somando M átomos destes elementos. Assim sendo, o número total de átomos no *cluster* será N+M. Os *clusters* estudados possuem até 135 átomos no caso do Cu e até 297 no caso da Ag.

Os *clusters* de Co e Ag foram construídos de maneira que as distâncias entre átomos de Co fossem as mesmas do Co *fcc* cristalino, e as distâncias entre os átomos de Ag correspondessem a seu parâmetro de rede. Para a distância entre átomos de elementos diferentes, foi considerada uma distância intermediária.

Deste modo, foram calculados os momentos totais dos *clusters*, que são as somas dos momentos locais para todos os átomos de cada sistema calculado. Para os *clusters* de Co e Ag, também foram apresentados os momentos devidos somente ao núcleo central de Co.

Para facilitar o entendimento dos sistemas calculados nestes trabalhos, bem como a discussão posterior na comparação com nossos resultados, vamos inicialmente apresentar, na tabela 8, um quadro com número de átomos de cada elemento para cada *cluster* considerado explicitando, assim, o número de átomos do metal simples que foi considerado em cada caso. O *cluster* maior é, obviamente, aquele em que o núcleo de Co está cercado por um maior número de átomos de Cu ou Ag e, assim, podemos em princípio, considerar que os cálculos efetuados com *clusters* de 297 átomos são os que descrevem uma situação mais próxima do grão embebido.

Tabela 8 - Número de átomos de Cu ou Ag ( $M$ ) nos clusters  $Co_N X_M$  nas várias situações consideradas nas ref.[76, 77].

N	Total de átomos no <i>cluster</i> (N+M)									
	19	43	55	79	87	135	141	177	201	297
13	6	30	42	66	74	122	128	164	188	284
19		24	36	60	68	116	122	158	182	278
43			12	36	44	92	98	134	158	254
55				24	32	80	86	122	146	242
79					8	56	62	98	122	218
87						48	54	90	114	210
141							6	42	66	162
177								36	60	156
201									24	120
297										96

Dos valores expostos na tabela 9, onde temos os momentos médios por átomo de Co, a qual engloba as magnetizações de todos os átomos do *cluster* (Co e Cu), vemos que estes momentos apresentam uma grande variação, situando-se entre 1.62 e 2.08, sem seguir uma tendência definida. Vemos também que há oscilações significativas para *clusters* com mesmo número de átomos de Co. Esta segunda característica mostra claramente haver uma influência significativa do tamanho do *cluster* nos resultados.

Tabela 9 - Resultados apresentados na ref.[76] para momentos magnéticos médios por átomo de Co (em unidades de  $\mu_B$ ) de clusters  $Co_N Cu_M$ , considerando a magnetização total do cluster. Os sistemas estudados estão referenciados de acordo com o número de átomos no núcleo de Co e pelo número total de átomos no cluster.

N	Total de átomos no <i>cluster</i>					
	19	43	55	79	87	135
13	1.92	1.77	2.08	1.62	2.00	1.77
19		1.84	2.05	1.74	1.63	1.84
43			1.88	1.79	1.74	1.79
55				1.73	1.58	1.62
79					1.71	1.73
87						1.74

Um comportamento semelhante pode ser observado para os *clusters* de Co e Ag, conforme podemos observar dos valores da tabela 10, em que os momentos médios variam entre 1.11 e 2.08, variação ainda maior do que a encontrada para os *clusters* com Cu.

*Tabela 10 - Resultados apresentados na ref.[76] para momentos magnéticos médios por átomo de Co (em unidades de  $\mu_B$ ) de clusters  $Co_NAg_M$ , considerando a magnetização total do cluster. Os sistemas estudados estão referenciados de acordo com o número de átomos no núcleo de Co e pelo número total de átomos no cluster.*

N	Total de átomos no <i>cluster</i>									
	19	43	55	79	87	135	141	177	201	297
13	2.08	1.92	2.08	1.62	2.08	1.77	1.77	1.77	1.62	1.23
19		1.89	2.05	1.74	1.79	1.84	1.84	1.84	1.63	1.11
43			1.88	1.88	1.98	1.79	1.74	1.65	1.77	1.47
55				1.76	1.58	1.73	1.80	1.73	1.76	1.51
79					1.71	1.73	1.78	1.73	1.76	1.67
87						1.76	1.80	1.67	1.77	1.67
141							1.71	1.68	1.58	1.62
177								1.41	1.33	1.37
201									1.53	1.53
297										1.20

Olhando os dados colocados na tabela 11, em que as magnetizações médias são calculadas a partir da magnetização total apenas do núcleo de Co, vemos que, se considerados apenas os momentos devidos aos átomos de Co, estas diferenças são atenuadas, estando os valores entre 1.37 a 2.09.

Tabela 11 - Resultados apresentados na ref.[76] para momentos magnéticos médios por átomo de Co (em unidades de  $\mu_B$ ) de clusters  $Co_NAg_M$ , considerando apenas a magnetização nos átomos de Co. Os sistemas estudados estão referenciados de acordo com o número de átomos no núcleo de Co e pelo número total de átomos no cluster,  $N_{tot}=N+M$ .

N	Total de átomos no <i>cluster</i>									
	19	43	55	79	87	135	141	177	201	297
13	2.09	1.97	1.99	1.84	2.05	1.80	1.82	1.78	1.79	1.73
19		1.95	1.99	1.81	1.84	1.82	1.87	1.79	1.72	1.68
43			1.94	1.91	1.96	1.81	1.80	1.74	1.81	1.67
55				1.83	1.69	1.75	1.81	1.74	1.76	1.66
79					1.77	1.77	1.80	1.75	1.76	1.84
87						1.80	1.83	1.73	1.78	1.73
141							1.75	1.72	1.64	1.65
177								1.43	1.37	1.38
201									1.57	1.55
297										1.21

Os autores discutem as oscilações nos momentos por átomo de Co em termos das contribuições devidas aos átomos de Cu ou Ag, cujas somas variam bastante em função da geometria do *cluster* estudado, sendo que esta contribuição pode se dar no sentido de aumentar ou diminuir o momento total. Isso ocorre porque as magnetizações induzidas nos átomos de Cu e de Ag tendem a se alinhar FM com o caroço de Co quando a camada mais externa do *cluster* é composta de poucos átomos, e AFM caso contrário.

Como exemplos desta discussão realizada pelos autores, são apresentados os valores dos momentos locais nos diversos sítios não equivalentes para *clusters* com 13 átomos de Co e 198, 212 ou 284 Ag, o que está colocado na tabela 12. Podemos ver que os momentos dos átomos de Co são bem diferentes nos 3 casos, mas que os momentos médios considerando apenas essas contribuições não são afetados muito fortemente, sendo que a maior diferença se deve à diferença no comportamento dos átomos de Ag para o *cluster* com 212 átomos, onde a maioria destes átomos tem momento alinhado paralelamente ao do caroço de Co, enquanto que nos outros dois

casos o alinhamento preferencial é antiparalelo. Desta forma, como há um número grande de átomos de Ag contribuindo para a magnetização total do *cluster*, os momentos induzidos, mesmo sendo pequenos, contribuem com um valor significativo, influenciando o comportamento magnético geral.

*Tabela 12 - Resultados apresentados nas referências [76, 78] para momentos magnéticos locais nos átomos de Co, em unidades de  $\mu_B$ , para clusters  $Co_NAg_M$  com diferentes números de átomos de Ag. O sítio central de Co está denotado Co0 e seus primeiros vizinhos, Co1.*

	Número de átomos no cluster		
	198	212	284
ref.	[76]	[77]	[77]
média	1.79	1.89	1.73
Co0	1.46	1.85	1.84
Co1	1.82	1.89	1.72
Ag1	-0.05	-0.02	-0.04
Ag2	-0.02	-0.01	-0.04
Ag3	-0.02	0.01	-0.03
Ag4	-0.02	0.00	-0.03
Ag5	-0.01	0.01	-0.01
Ag6	-0.00	0.01	-0.02
Ag7	-0.02	0.01	-0.01
Ag8	-0.01	0.02	-0.01
Ag9	-0.00	0.01	-0.02
Ag10		0.02	-0.01
Ag11		0.02	-0.02
Ag12			-0.02
Ag13			-0.02

Vale dizer, por fim, que os autores não discutem as variações observadas nos momentos locais dos átomos de Co, visto que o enfoque de seus trabalhos é dirigido principalmente ao estudo da origem de variações nos momentos magnéticos dos *clusters* como um todo, por terem sido observadas oscilações nos momentos de *clusters* livres compostos destes materiais [78]. No entanto, na ref.[77], é suposto que estas conclusões podem ser extrapoladas para sistemas granulares, onde analogamente poderiam ocorrer situações em que o

acoplamento entre os momentos magnéticos dos grãos e do hospedeiro fossem FM ou AFM.

### Grãos de Fe

Grãos de Fe em Cu são calculados na ref.[57], utilizando o DVM-LSD. No entanto, neste trabalho mantém-se o número de átomos de Fe fixados em 14 e varia-se o parâmetro de rede. Assim como na ref.[54], calculam-se os regimes AFM e FM para os átomos de Fe quando os parâmetros de rede são 3.50 e 3.62 Å respectivamente. Os resultados obtidos, se comparados com aqueles para o Fe *fcc* puro com os mesmos parâmetros de rede, mostram uma redução do momento e do campo hiperfino para o caso AF e um aumento de ambos no caso FM.

Na ref.[79], são calculados grãos  $Fe_n$  ( $n=1, 5, 9, 13$  e  $19$ ) em Cu, utilizando o DVM-LSD. O cálculo foi realizado para sistemas  $Fe_NCu_M$ , onde  $N+M=43$  e foram utilizadas condições de contorno que simulassem um número maior de átomos de hospedeiro. Desta maneira, foi encontrado que, para os grãos com menos de 13 átomos de Fe, há um acoplamento FM entre eles. Para o grão com 19 Fe, o acoplamento é AF e para o grão com 13 átomos podem aparecer ambas as situações. Comparando-se os momentos nas diferentes vizinhanças para os grãos com 13 e 19 Fe, observa-se um aumento de intensidade.

Os resultados obtidos nestes dois trabalhos ilustram a complexidade do comportamento magnético dos grãos de Fe em Cu, valendo lembrar que parâmetro de rede correspondente ao Cu puro é de 3.61Å, valor este na região de mudança de comportamento magnético para o Fe *fcc*.

Cálculos apresentados na ref.[80], realizados segundo a mesma abordagem utilizada na ref.[79], encontram que esta complexidade no comportamento dos átomos de Fe nos grãos em Cu não se manifesta para grãos em Ag, onde os autores comentam ter encontrado apenas alinhamentos FM entre os átomos de Fe. Na tabela 13, resumimos os resultados apresentados nas referências [79, 80] para estes sistemas.

*Tabela 13 - Resultados apresentados nas ref.[79, 80] para momentos magnéticos locais nos sítios de Fe para grãos com 13 e 19 átomos em Cu e Ag. Os sítios estão denotados em função da vizinhança ao átomo central, que será denotado Fe0.*

	N	Fe0	Fe1	Fe2
Cu	13 (FM)	2.13	1.99	
Cu	13 (AF)	1.80	-1.90	
Cu	19	1.38	-1.07	3.02
Ag	13	2.92	3.06	
Ag	19	3.01	2.95	3.15

Destes resultados, vemos novamente apresentar-se a tendência já observada nos cálculos realizados de maneira similar para grãos de Co, e que foram apresentados na seção anterior. Ou seja, em ambos os casos se encontra uma tendência de intensificarem-se os momentos em sítios próximos às interfaces, diminuindo de maneira oscilante para sítios mais internos, com exceção apenas do caso AF para o grão com 13 átomos de Fe.

## Capítulo 3

# O Método RS-LMTO-ASA

Neste capítulo, vamos apresentar e comentar o método RS-LMTO-ASA (*Real Space Linear Muffin-tin - Atomic Sphere Approximation*), que foi utilizado para a realização de nossos cálculos. Dado que este método já foi descrito detalhadamente em outras ocasiões nas refs.[38, 81, 82, 83, 84, 85], não vamos nos estender na descrição do mesmo ou do formalismo envolvido. Nosso objetivo será somente o de traçar uma descrição bastante sucinta, expondo as características mais relevantes, de modo a situar a abordagem escolhida para nosso estudo.

### 3.1 Introdução

O estudo teórico de um sólido, por ser um problema de muitos corpos, traz necessariamente uma grande dificuldade na sua realização. Assim sendo, a viabilidade de um cálculo de estrutura eletrônica depende de uma abordagem que possibilite contornar este problema.

Um primeiro ponto fundamental nesta área é a teoria do funcional densidade [86], que mostra existir uma relação unívoca entre o potencial e a densidade eletrônica para o estado fundamental, a menos de uma constante [86].

Dentro desta abordagem, é possível transformar o problema de muitos corpos em vários problemas de um elétron, o que é usualmente feito através

do uso da aproximação da densidade local (LDA) [87], dentro da qual a energia de correlação e troca é avaliada apenas em termos da densidade eletrônica no ponto.

Para a descrição desta energia, há diferentes parametrizações sugeridas na literatura. Neste trabalho, em particular, utilizaremos a proposta por Barth e Hedin [88].

No entanto, no estudo de sólidos é necessário lançar mão ainda de outras aproximações, e há inúmeras maneiras de fazê-lo. Assim sendo, há uma grande gama de métodos na literatura. Para a realização destes cálculos, existem várias abordagens propostas em uma série de métodos, cada um deles seguindo diferentes aproximações, que são mais ou menos apropriadas de acordo com o sistema que se pretende estudar. Uma primeira classe de métodos são aqueles chamados de primeiros princípios ou *ab initio*, em que todos os parâmetros utilizados na construção da hamiltoniana são todos calculados. Em oposição a isso, há os métodos parametrizados, que empregam parâmetros retirados de dados experimentais ou de cálculos de primeiros princípios, assumindo que estes não sejam significativamente afetados na nova situação estudada, para calcular alguma outra grandeza de interesse. Nos cálculos de primeiros princípios, as densidades eletrônicas e os potenciais são obtidos de forma autoconsistente. Ou seja, o potencial do sistema ( $V$ ) é encontrado a partir de uma estimativa inicial, que é utilizada para encontrarem-se as densidades eletrônicas:

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i|^2 \quad (3.1)$$

Calcula-se, então, o potencial gerado por esta densidade eletrônica e compara-se com o potencial original. Faz-se uma média ponderada entre este novo potencial e aquele estimado inicialmente. O resultado obtido é, então, tomado como a nova estimativa para  $V$ . Este procedimento é repetido até que o potencial utilizado como estimativa e o obtido a partir da densidade

eletrônica difiram apenas de um valor preestabelecido. Quando este estágio é alcançado dizemos que o cálculo está convergido ou autoconsistente.

Mas, mesmo dentre os cálculos de primeiros princípios, há outros pontos a considerar na escolha de um método apropriado. No caso de um cristal perfeito, por exemplo, é bastante prático utilizar uma abordagem de espaço recíproco considerando a periodicidade da estrutura. No entanto, se esta é quebrada, pode haver a necessidade de construir células unitárias com um grande número de átomos para representar de forma satisfatória essas configurações. Mas, esse tipo de tratamento tem um custo computacional variando com potência entre 2 e 3 do número de átomos por célula, o que pode dificultar, ou mesmo inviabilizar, o estudo de sistemas muito complexos do ponto de vista estrutural.

Como uma forma de tratar este tipo de problema, há métodos que, para simular o sólido infinito, consideram um conjunto de átomos que o represente, e são chamados métodos de aglomerado. Dentro do interesse deste trabalho, há dois deles: o método variacional discreto (DVM - discrete variational method) e o próprio RS-LMTO-ASA. O DVM utiliza geralmente para seus cálculos algumas dezenas de átomos [57, 61] sendo que o restante do hospedeiro é simulado a partir de condições de contorno apropriadas, obtidas a partir de cálculos para o hospedeiro puro. No método aqui utilizado, o aglomerado é composto por um número bem maior de átomos, sendo composto por alguns milhares de átomos.

Dada a descrição geral de um cálculo de estrutura eletrônica, passamos agora a descrever o método utilizado neste trabalho, chamado RS-LMTO-ASA. Este método baseia-se no formalismo LMTO-ASA, que apresentamos no apêndice B, mas utiliza uma abordagem de espaço direto, encontrando as densidades eletrônicas a partir do método de recorrência, apresentado no apêndice A.

## 3.2 O Procedimento no Espaço Direto

O procedimento utilizado pelo RS-LMTO-ASA consiste em dois processos autoconsistentes imbricados. Chamamos a estes dois processos de "parte geral" e "parte atômica". No processo autoconsistente geral é construída a hamiltoniana do sistema como um todo, utilizando em seu bojo a assim chamada "parte atômica", que resolve separadamente cada sítio não equivalente. Chamamos sítios equivalentes aqueles que possuem os mesmos, assim chamados, "parâmetros de potencial", o que implica em terem mesmas ocupações, densidade de estados, etc. Para o caso de uma impureza substitucional numa estrutura cúbica, por exemplo, são equivalentes os sítios que pertencem à mesma vizinhança .

Conforme dissemos acima, o sólido é representado por um conjunto de átomos que seja grande o suficiente para que o defeito a ser estudado não sofra influências do fato de estarmos considerando um conjunto finito de átomos. Com o mesmo intuito, constrói-se o aglomerado com um contorno irregular, de modo a evitar que efeitos de superfície sejam sentidos na região estudada, localizada sempre numa posição aproximadamente central.

### 3.2.1 O Processo Geral

Para descrevermos esse processo, faremos primeiro algumas observações iniciais com relação à escolha da base.

Como mostraram Andersen et al [89], o formalismo LMTO-ASA permite a utilização de diferentes bases  $\{\chi_i\}$ , assim, podemos escolher a que seja mais apropriada para tratar cada caso. A base na qual o formalismo foi desenvolvido inicialmente é chamada de base canônica. Uma segunda base de interesse é aquela em que as funções de onda são ortogonais entre si. Na base "tight-binding" (TB), ela é escolhida de maneira a termos as funções mais localizadas quanto possível. Podemos encontrar uma base a partir de combinação linear das funções de outra. Quando tomamos inicialmente a

base canônica, as outras são descritas em termos de parâmetros de mistura, denotados por  $Q$  para a base ortogonal e  $\bar{Q}$  para a base TB. Utilizamos a notação barra superior denotando a base TB e zero superscrito, base canônica. Uma particularidade da base TB é o fato de estes parâmetros não variarem de material para material [89]. Veremos adiante que devido á sua localização a base TB é a mais conveniente para o tratamento no espaço direto. Como os parâmetros de mistura para esta base são constantes, o problema pode ser separado em duas partes. A primeira diz respeito somente à estrutura do material, e consiste em encontrar a matriz constante de estrutura  $\bar{S}$ , que relaciona os vários sítios:

$$\bar{S} = S^o(1 - \bar{Q}S^o) \quad (3.2)$$

onde 1 é a matriz identidade e  $S^o$  é a constante de estrutura para a base canônica. Os valores de  $S^o$  e  $\bar{Q}$  estão tabelados na literatura.

No processo que utilizamos, a estrutura permanece constante durante todo o cálculo autoconsistente portanto  $\bar{S}$  também permanecerá, e pode ser calculado de forma independente.

Construída a matriz de estrutura, o passo seguinte é encontrar a hamiltoniana autoconsistente, o que implica em encontrar os chamados parâmetros de potencial  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$ , que estão relacionados respectivamente ao centro e à largura da banda na base TB. Para isso, tomamos inicialmente uma estimativa para  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$  e construímos a hamiltoniana TB [89], que tem a forma:

$$H = \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2}\bar{S}\bar{\Delta}^{1/2} \quad (3.3)$$

No nosso caso, esta é uma matriz  $9N \times 9N$ , onde  $N$  é o número de átomos do aglomerado considerado, e 9 é o número de orbitais da base, sendo um  $s$ , três  $p$  e cinco  $d$ .

O cálculo da densidade de estados local por *spin* (DEL) de cada orbital  $L$

( $L = l, m$ ) para cada sítio  $R$ , que denotamos por  $N_{RL}(E)$ , é feito utilizando-se o método de recorrência, como descrevemos no apêndice A. Cabe colocar que este método será eficiente apenas se tivermos uma hamiltoniana esparsa (com muitos zeros), razão pela qual escolhemos uma base TB. Com isso, podemos calcular os momentos  $m^{(q)}$  ( $q = 0, 1$  e  $2$ ) da DEL :

$$m^{(q)} = \int^{E_F} (E - E_\nu)^q N_{RL}(E) dE \quad (3.4)$$

para uma dada energia  $E_\nu$ . Usualmente escolhe-se  $E_\nu$  como sendo o centro de gravidade da banda ocupada, de modo que o primeiro momento  $m^{(1)}$  seja nulo. Note-se que o momento  $m^{(0)}$  corresponde às ocupações de cada orbital. Com isso temos a densidade eletrônica

$$n_R(r_R) = \frac{1}{4\pi} \sum_l [m_{RL}^{(0)} \varphi_{RL}^2 + 2m_{RL}^{(1)} \varphi_{RL} \dot{\varphi}_{RL} + m_{RL}^{(2)} (\dot{\varphi}_{RL}^2 + \varphi_{RL} \ddot{\varphi}_{RL})] \quad (3.5)$$

onde  $\varphi_{RL}$  é a solução da equação de Schrödinger no interior da esfera  $R$ , e  $\dot{\varphi}_{RL}$  e  $\ddot{\varphi}_{RL}$  são suas derivadas com relação à energia, todas calculadas para  $E = E_\nu$ .

Para dar as condições de contorno nas esferas utilizamos o parâmetro  $P_l$ , que é dado por:

$$P_l = 0.5 - \frac{1}{\pi} \arctg(D_l) \quad (3.6)$$

onde  $D_l$  é a derivada logarítmica da função relativa a um dado orbital  $l$  calculada no contorno da esfera.

De posse dos momentos e dos  $P_l$ , podemos passar a "parte atômica" do processo, a qual descreveremos adiante. Nesta parte do processo, utiliza-se a base ortogonal, que é denotada sem índices superiores. Esta escolha se deve ao fato de os programas de espaço- $\vec{k}$  originais terem sido escritos para esta base. Com isso encontramos os potenciais autoconsistentes em cada sítio não equivalente para determinar os novos  $C$ ,  $\Delta$  e  $Q$ . Os parâmetros  $C$  e  $\Delta$  estão

relacionados ao centro e á largura da banda na base ortogonal, e possuem a seguinte relação com os seus análogos da base TB:

$$\frac{\Delta^{1/2}}{\bar{\Delta}^{1/2}} = 1 - (\bar{Q} - Q) \frac{\bar{C} - E_\nu}{\bar{\Delta}} = \frac{C - E_\nu}{\bar{C} - E_\nu} \quad (3.7)$$

Paralelamente à "parte atômica" calcula-se o potencial de Madelung (VES), que é o potencial eletrostático devido aos elétrons de todo o sólido, cujo cálculo descrevemos na seção 3.3.2, e o seu efeito é modificar os valores do centro da banda e de  $E_\nu$ .

Tendo então os novos  $C$ ,  $\Delta$ ,  $Q$  e VES, encontramos os novos  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$ , e com eles a nova hamiltoniana, reiniciando o processo. Isto será feito até que seja atingida a autoconsistência.

### 3.2.2 Parte Atômica

Passamos agora a descrever a parte atômica do processo autoconsistente. Como vimos, ela é chamada no procedimento geral para encontrar os novos  $C$  e  $\Delta$  a partir de dados momentos e  $P_l$ .

Esta parte do processo consiste em encontrar as soluções radiais da equação de Shrödinger  $\varphi_{RL}$  para cada esfera  $R$  não equivalente. O potencial dentro desta esfera é dado por:

$$V_R = V_n + V_{el}(n_R(r)) + V_{xc}(n_R(r)) \quad (3.8)$$

sendo  $V_n$  o potencial do núcleo,  $V_{el}(n_R(r))$  o potencial eletrostático devido aos elétrons do sítio e  $V_{xc}(n_R(r))$  o potencial de correlação e troca ("exchange correlation"), que são os potenciais médios advindos da densidade eletrônica  $n_R(r)$ , encontrados segundo a LDA. Como  $n_R(r)$  depende das funções de onda, que por sua vez dependem do potencial, a sua determinação deve ser feita autoconsistentemente. Ou seja, toma-se um potencial e, sob dadas condições de contorno, encontram-se as soluções da equação de Shrödinger  $\varphi(r)$  e as suas derivadas com relação à energia  $\dot{\varphi}(r)$  e  $\ddot{\varphi}(r)$  calculadas para

$E = E_\nu$ . A partir delas calcula-se  $n_R(\vec{r})$ , e o potencial, repetindo até atingir a autoconsistência.

Tendo as funções autoconsistentes podemos achar os novos  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$  que, como veremos na apêndice B, são definidos em termos de  $\varphi$  e  $\dot{\varphi}$ , para a iteração seguinte do processo geral.

Estes processos são repetidos até que seja atingida a autoconsistência dentro do "processo geral". O nosso critério de convergência requer que a diferença entre as ocupações em duas iterações consecutivas seja da ordem de milielétron. Esta escolha se dá por ter sido observado [84] que este é o parâmetro que mais demora para convergir, e que a precisão que conseguimos para o mesmo é dessa ordem.

### 3.3 Alguns Detalhes Computacionais

A realização de um cálculo autoconsistente pode requerer um grande custo computacional. Devido a isso, é importante criarmos mecanismos que possibilitem acelerarmos a convergência. Nesta seção exporemos alguns pormenores de ordem prática que utilizamos durante nossos cálculos para minorar o tempo de processamento necessário para a obtenção dos resultados.

#### 3.3.1 Inclusão Seletiva

Um artifício usualmente utilizado nos cálculos RS-LMTO-ASA para impurezas é incluir os átomos no cálculo autoconsistente por etapas [83]. Um defeito isolado altera mais sensivelmente os átomos do hospedeiro que estiverem mais próximos de si enquanto que outros mais distantes permanecem praticamente inalterados. Assim sendo, uma descrição apropriada do sistema calculado exige que sejam recalculados os parâmetros de potencial apenas de parte dos átomos do hospedeiro. O alcance e a intensidade da perturbação gerada pelo defeito pode ser muito diferente para sistemas distintos, e depende do modo como se dá a interação dos átomos do

defeito com os do hospedeiro.

O método aqui utilizado lança mão desta característica permitindo que sejam recalculados os parâmetros da(s) impureza(s) e de apenas um número escolhido de suas vizinhanças mantendo fixos os demais átomos. Ou seja, os cálculos são realizados da seguinte maneira: Em primeiro lugar, calculam-se os parâmetros de potencial  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$  para o hospedeiro puro, considerando o cristal perfeito. Encontrados estes parâmetros, realiza-se o cálculo do sistema já com o defeito que se quer estudar, calculando estes parâmetros para os sítios do defeito e recalculando-os apenas para os átomos de hospedeiro selecionados. Desta forma, os  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$  da hamiltoniana do sistema são recalculados a cada iteração para os átomos da região escolhida, sendo que para os demais eles são mantidos fixos, nos valores encontrados para o hospedeiro puro.

A escolha de quantas camadas de vizinhos do defeito serão recalculadas é feita realizando os cálculos com inclusão sucessiva de camadas até que as alterações encontradas nas grandezas que se queira estudar estejam dentro de um limite aceitável para o estudo que se pretende realizar. No próximo capítulo, apresentaremos a escolha realizada no presente trabalho, justificando-a.

É importante ressaltar que ao fixarmos os parâmetros de potencial de parte dos átomos do sistema não estamos realizando um cálculo parametrizado, uma vez que estes parâmetros foram encontrados de maneira autoconsistente pelo mesmo método, sua determinação pode ser realizada dentro do cálculo e, mais importante, esta fixação é feita apenas quando os resultados já estão dentro de um nível de precisão aceitável para as análises que se querem realizar. Logo, esta inclusão seletiva diz respeito somente ao nível de precisão do cálculo, e não a seu caráter *ab initio*.

### 3.3.2 O Potencial de Madelung

O potencial de Madelung tem a forma:.

$$VES = \sum_{j \neq i} \frac{2TDQ(J)}{|R_I - R_J|} + \frac{2TDQ(I)}{R_{ws}} \quad (3.9)$$

Sendo  $|R_I - R_J|$  a distância entre os sítios I e J,  $R_{ws}$  o raio de Wigner-Seitz, e TDQ(I) a transferência de carga do sítio I, que é a diferença entre a soma das ocupações dos orbitais s, p e d parcialmente ocupados e a carga de valência do átomo pertencente ao sítio.

No caso de cristais iônicos é necessário ter cuidado com a convergência desta soma, pois há sítios carregados em todo o cristal. No entanto, quando as cargas nos sítios são consequência de uma perturbação local, ela gera transferência de carga apenas em algumas camadas de vizinhos e o resto do material permanece neutro. Assim, existe contribuição para este potencial apenas dos átomos próximos, não havendo dificuldade no cálculo do mesmo.

Com a inclusão seletiva de átomos no cálculo autoconsistente, pode haver um excesso de carga na região já incluída no cálculo. Supomos então que este excedente está distribuído entre os sítios da camada de vizinhos imediatamente posterior, simulando a neutralidade de carga do sistema, a qual seria obtida quando toda a região perturbada pelo defeito local estivesse incluída no cálculo autoconsistente.

Cabe colocar que esta divisão arbitrária da carga excedente se dá apenas na determinação dos TDQ(I) dos sítios externos e somente para o cálculo do potencial de Madelung, visto que esta camada não está incluída no cálculo.

### 3.3.3 O Cálculo do Campo Hiperfino

O campo hiperfino divide-se em diferentes contribuições: orbital, dipolar e o de termo contato de Fermi,  $H_{cf}$ . No entanto, usualmente a contribuição dominante é dada por este último, que tem origem no acoplamento direto entre o núcleo e os elétrons, e depende da densidade e da polarização dos elétrons  $s$  no volume ocupado pelo núcleo. Este campo é expresso como:

$$H_{cf} = \frac{-16\pi}{3} \mu_B \sum_{ns} (|\rho_{ns}^\uparrow(0)|^2 - |\rho_{ns}^\downarrow(0)|^2) \quad (3.10)$$

onde  $\rho_{ns}^\uparrow$  e  $\rho_{ns}^\downarrow$  são as densidades de carga dos elétrons dos orbitais  $ns$  com *spin* para cima ou para baixo, respectivamente, tomadas na origem. Esta densidade de *spin* advém da polarização parcial dos elétrons  $s$ , a qual é devida á interação de troca  $s$ - $d$  com os elétrons  $d$  não emparelhados do próprio sítio considerado ou dos sítios vizinhos. Esta contribuição em geral traz diferentes comportamentos quando consideram-se elétrons internos ou externos com relação à camada  $d$ .

Como o cálculo das funções de onda é feito de modo a termos  $\rho(r)/r$ , é preciso estimar o valor desta grandeza para  $r = 0$ . Para isto, assumimos que nas proximidades do núcleo a densidade eletrônica pode ser escrita como a função polinomial

$$\rho_{ns}^\sigma(r) = A + Br + Cr^2 \quad (3.11)$$

e, desta forma, calculamos o campo hiperfino a partir das expressões dada acima.

## Capítulo 4

# Sensibilidade dos resultados em função da abordagem utilizada

Estudos realizados utilizando o RS-LMTO-ASA, como por exemplo as refs.[38, 90, 93, 94] mostraram, em comparações com dados experimentais e com cálculos realizados por outros métodos, que este método é bastante apropriado para o estudo de momentos magnéticos e campos hiperfinos. Os resultados de momentos são bastante precisos e, para os campos hiperfinos, há um limite na precisão da ordem de 5 T devido ao uso da LDA.

No entanto, há ainda uma questão adicional que diz respeito à escolha da abordagem mais apropriada quando passamos a estudar uma nova classe de problemas. O que se procura é encontrar, dentro do método, a maneira de obter os resultados no menor tempo possível, mas garantindo a validade das análises.

Especificamente para o caso de nossos estudos, quatro pontos tiveram que ser considerados. Do ponto de vista de escolha de parâmetros computacionais, tivemos que, em primeiro lugar, garantir a construção do aglomerado de modo a não termos influências da superfície. Em segundo lugar, como um estudo anterior mostrou uma grande influência do parâmetro de corte da fração continuada do método de recorrência ( $LL$ ) - descrito no apêndice A - para o cálculo de gradientes de campo elétrico de algumas ligas [95], precisamos comprovar se nossa escolha estava apropriada. Além disso,

também investigamos as mudanças nas grandezas estudadas com relação à inclusão de camadas no cálculo autoconsistente, dentro do procedimento de inclusão seletiva descrito na seção 3.3.1. Ressaltamos aqui o fato de que uma descrição mais acurada dos sistemas com aumento desses dois parâmetros e da inclusão de mais camadas implica num aumento do tempo computacional para a realização dos cálculos e, eventualmente, também da capacidade de memória do computador, o que reduz a viabilidade de realização dos mesmos.

Por fim, tivemos que verificar a validade de nossa escolha de não tratarmos efeitos de relaxação. Para o caso do Co-Cu, os parâmetros de rede envolvidos são parecidos, então, não se espera que estes efeitos causem grandes alterações nos resultados. Contudo, para o caso do hospedeiro Ag, a diferença é grande, e precisamos verificar o nível de incerteza acrescido por não incorporarmos tal efeito. Vale dizer que o método é capaz de tratar efeitos de relaxação, no entanto, os programas em que este é incorporado foram escritos para situações distintas das estudadas aqui e, portanto, para nosso estudo seria necessário desenvolvermos os programas para incluir mudanças estruturais nos grãos. Assim sendo, optamos por utilizar os programas já implementados para verificar a necessidade desta inclusão, e priorizar o estudo de um número maior de sistemas.

Neste capítulo, mostramos que nossas escolhas de abordagem implicam em aumentarmos as incertezas em menos de  $0.1 \mu_B$  nos momentos e  $0.5 \text{ T}$  nos campos hiperfinos. No entanto, essas escolhas se justificam porque nosso estudo enfocará principalmente comportamentos relativos destas grandezas nas várias situações consideradas, e não se observaram quaisquer alterações nas análises comparativas.

Organizamos nossa apresentação da seguinte maneira: na parte inicial, apresentamos os testes de sensibilidade dos momentos magnéticos locais e grandezas hiperfinas com relação às escolhas de ordem computacional. Na segunda parte, apresentamos alguns cálculos realizados considerando efeitos de relaxação.

## 4.1 Sensibilidade com respeito a parâmetros computacionais

Antes de passarmos à apresentação desses resultados, vamos estabelecer rapidamente a notação utilizada, o que trataremos de maneira mais detalhada no capítulo seguinte. Os grãos considerados nesse capítulo são compostos por impurezas substitucionais de Co em hospedeiros Ag e Cu com estrutura fcc, e constituem-se de um sítio central e suas primeiras vizinhanças. Chamaremos  $\text{Co}_N\text{X}$  o grão com N átomos de Co em matriz X (Ag ou Cu). Como nesses grãos os sítios pertencentes a uma mesma vizinhança são equivalentes, cada sítio não equivalente será denotado pelo índice correspondente à vizinhança a que pertença, sendo o átomo central de cada grão denotado pelo índice 0.

### 4.1.1 Tamanho do Aglomerado

O tamanho necessário para o aglomerado que representa o sólido pode variar de acordo com o tipo de sistema que estejamos estudando. Por um lado, hospedeiros diferentes podem requerer o uso de aglomerados maiores. Outro ponto a considerarmos é o tamanho do defeito que, sendo maior, tem diminuída a sua distância à superfície e, conseqüentemente, um número menor de camadas de hospedeiro à sua volta. Considerando esses pontos, escolhemos recalcular os grãos com 135 átomos por serem aqueles com maior propensão a serem afetados. Os aglomerados considerados têm respectivamente 3077 e 4898 átomos. Os resultados para os momentos magnéticos locais e campos hiperfinos para grãos em hospedeiro Ag e Cu estão colocados, respectivamente, nas tabelas 1 e 2.

*Tabela 1 - Momentos magnéticos ( $\mu$ , em unidades de  $\mu_B$ ) e campos hiperfinos (CH, em T) para diferentes escolhas do tamanho do aglomerado (com 3077 ou 4898 átomos) para o grão com 135 átomos de Co em hospedeiro Ag.*

	$\mu$		CH	
	3077	4898	3077	4898
Co0	1.87	1.87	-25.5	-25.7
Co1	1.87	1.87	-25.3	-25.4
Co2	1.88	1.88	-25.8	-25.7
Co3	1.89	1.89	-24.1	-24.1
Co4	1.91	1.91	-22.5	-22.4
Co5	1.74	1.71	-19.0	-18.3
Co6	1.85	1.85	-20.3	-20.2
Co7	1.78	1.78	-16.4	-16.4

Dos resultados expostos acima, podemos ver que os momentos são iguais e os campos hiperfinos são bem parecidos em quase todos os sítios, excetuando-se apenas o Co da quinta vizinhança do átomo central, que apresenta diferenças maiores. Mas, em todos os casos, mesmo quando há uma maior variação, os valores para os sítios nas diversas posições guardam uma mesma tendência nos dois casos, ou seja, os sítios centrais possuem momentos e campos mais intensos, e estas intensidades tendem a diminuir nas camadas sobrejacentes. A única exceção a este comportamento se dá para o Co5 e veremos no próximo capítulo, que este comportamento diferenciado é consequência de uma particularidade do sítio ocupado por este átomo e, portanto, não se deve à escolha do aglomerado utilizado para representar o cristal.

*Tabela 2 - Momentos magnéticos ( $\mu$ , em unidades de  $\mu_B$ ) e campos hiperfinos (CH, em T) para diferentes escolhas do tamanho do aglomerado (com 3077 ou 4898 átomos) para o grão com 135 átomos de Co em hospedeiro Cu.*

	$\mu$		CH	
	3077	4898	3077	4898
Co0	1.66	1.66	-27.9	-27.9
Co1	1.69	1.68	-26.7	-26.8
Co2	1.65	1.65	-25.9	-26.0
Co3	1.65	1.65	-24.8	-24.7
Co4	1.61	1.61	-24.4	-24.5
Co5	1.62	1.63	-19.4	-19.4
Co6	1.58	1.58	-21.0	-21.0
Co7	1.58	1.58	-17.6	-17.6

O comportamento observado para os grãos em Cu nos dois casos é absolutamente similar àquele encontrado para a matriz de Ag, mas com uma variação ainda menor.

Em resumo, temos que os valores encontrados mostram que a escolha dos aglomerados foi feita de modo tal que se garantiu não termos influência da superfície nos átomos localizados em torno da região central dos mesmos.

#### 4.1.2 Parâmetro de corte $LL$

A escolha do parâmetro de corte do terminador Beer-Petifor ( $LL$ ), discutido no apêndice B, tem como consequência uma descrição menos ou mais detalhada das densidades de estados locais. O parâmetro de corte comumente utilizado em nossos cálculos é  $LL=20$ , escolha esta que se deve a estudos anteriores [84, 85], onde verificou-se que isso seria suficiente para a descrição de grande parte das grandezas de interesse. No entanto, alguns tipos de sistemas podem requerer uma descrição mais detalhada [95] e, assim, pode-se necessitar de um  $LL$  maior na realização dos cálculos. Dado que o aumento do  $LL$  onera muito fortemente o tempo computacional exigido, não é conveniente utilizar-se um  $LL$  grande, a menos que seja necessário.

Para verificarmos a sensibilidade dos sistemas que estudamos, recalculamos inicialmente os parâmetros do hospedeiro puro utilizando um  $LL=30$ . As diferenças entre os valores das ocupações encontrados nas duas situações ficaram todos abaixo da precisão do método, sendo que a maior diferença encontrada entre as ocupações de um mesmo orbital foi de 0.004 elétron, valor este que consideramos abaixo da precisão do método. O segundo teste foi feito recalculando os grãos com 13 Co em ambos os hospedeiros com  $LL=30$  e sem que fossem recalculados os sítios de Ag e Cu.

*Tabela 3 - Momentos magnéticos ( $\mu$ , em unidades de  $\mu_B$ ) e campos hiperfinos (CH, em T) para diferentes escolhas do parâmetro de corte  $LL$  para o grão com 13 átomos de Co em hospedeiros Ag e Cu.*

		$\mu$		CH	
	$LL$	20	30	20	30
Ag	Co0	1.92	1.92	-22.4	-21.9
	Co1	1.82	1.81	-14.2	-14.2
Cu	Co0	1.55	1.55	-18.7	-18.7
	Co1	1.54	1.54	-14.0	-14.0

Dos dados da tabela 3, podemos ver que a sensibilidade tanto do momento quanto dos campos hiperfinos com relação ao  $LL$  é muito pequena, e, portanto, podemos utilizar  $LL=20$  para nossos estudos.

### 4.1.3 Inclusão de camadas

Passamos agora a apresentar os resultados sobre a sensibilidade com relação à inclusão de camadas de hospedeiro no cálculo autoconsistente. Lembramos aqui que no método RS-LMTO-ASA a inclusão de camadas de vizinhos do hospedeiro no cálculo autoconsistente é feita seletivamente, logo, podemos manter os parâmetros de potencial de átomos de Ag ou Cu fixos, mantendo os valores encontrados no cálculo para o hospedeiro puro, e podemos escolher quantas vizinhanças de hospedeiro estarão com seus parâmetros sendo recalculados.

Neste estudo, tomamos as seguintes situações para comparação: A primeira será aquela em que apenas átomos de Co ou Fe estão sendo recalculados no cálculo autoconsistente - esta etapa será denominada "sítio único", em analogia ao caso de uma impureza isolada, quando apenas este sítio está sendo recalculado, e será denotada por 'ss'. A outra situação considerada será aquela em que temos a primeira camada de hospedeiro já incluída no cálculo. Tomamos para este estudo de sensibilidade os casos em que temos grãos com 19 e com 87 átomos de Co em ambas as matrizes (Cu e Ag) e também o grão com 19 átomos de Fe em Ag. Devido a diferenças encontradas para o grão  $Co_{87}Cu$ , para esse hospedeiro ampliaremos o estudo de sensibilidade para os grãos com 79 e 135 átomos, e também apresentaremos alguns cálculos com duas camadas de hospedeiro recalculadas.

Apresentamos os valores encontrados para os momentos magnéticos e campos hiperfinos nos sítios de Co nas duas etapas do cálculo para os grãos com 19 e com 87 átomos de Co em Ag na tabela 4.

*Tabela 4 - Momentos magnéticos ( $\mu$ , em unidades de  $\mu_B$ ) e campos hiperfinos (CH, em T) nos sítios de Co para os sistemas  $Co_{19}Ag$  e  $Co_{87}Ag$  para cálculo na etapa de sítio único (ss) e com uma camada de hospedeiro incluída no cálculo (1c).*

		$\mu$		CH	
		ss	1c	ss	1c
$Co_{19}Ag$	Co0	1.93	1.92	-21.2	-21.0
	Co1	1.85	1.86	-18.3	-17.8
	Co2	1.80	1.83	-15.1	-15.6
$Co_{87}Ag$	Co0	1.86	1.86	-27.0	-27.0
	Co1	1.88	1.88	-24.0	-24.3
	Co2	1.90	1.90	-23.8	-23.8
	Co3	1.88	1.88	-22.9	-23.1
	Co4	1.83	1.86	-18.3	-18.7
	Co5	1.79	1.77	-17.3	-17.3
	Co6	1.67	1.73	-11.2	-11.7

Para ambos os grãos, podemos notar que a maior alteração observada é de

0.06  $\mu_B$ . Observamos que, ainda que esta diferença não seja desprezível, esta mudança não é significativa, dado que o comportamento observado para o cálculo na etapa 'ss' se mantém quando da inclusão da camada de hospedeiros no cálculo. Com relação ao campo hiperfino, vemos que a influência neste caso é ainda pouco importante, uma vez que as maiores diferenças são de 0.5 T e, novamente, as tendências não se alteram.

Tomando agora os resultados apresentados na tabela 5, podemos ver que no caso do  $\text{Co}_{19}\text{Cu}$  a influência se faz notar ainda mais fracamente do que no caso  $\text{Co}_{19}\text{Ag}$ .

*Tabela 5 - Momentos magnéticos ( $\mu$ , em unidades de  $\mu_B$ ) e campos hiperfinos(CH, em T) nos sítios de Co para os sistemas  $\text{Co}_{19}\text{Cu}$  e  $\text{Co}_{87}\text{Cu}$  para cálculo na etapa de sítio único (ss) e com n camadas de hospedeiro incluídas no cálculo (nc).*

		$\mu_B$			CH		
		ss	1c	2c	ss	1c	2c
$\text{Co}_{19}\text{Cu}$	Co0	1.65	1.65	—	-20.1	-20.0	—
	Co1	1.57	1.58	—	-16.1	-16.1	—
	Co2	1.47	1.49	—	-15.1	-15.5	—
$\text{Co}_{87}\text{Cu}$	Co0	1.68	1.69	1.69	-27.0	-27.6	-27.6
	Co1	1.68	1.66	1.66	-25.3	-25.6	-25.6
	Co2	1.64	1.63	1.63	-24.2	-24.2	-24.3
	Co3	1.61	1.61	1.61	-23.3	-23.3	-23.6
	Co4	1.58	1.59	1.59	-19.3	-19.6	-19.6
	Co5	1.56	1.52	1.54	-18.3	-17.8	-18.0
	Co6	1.59	1.55	1.55	-12.5	-13.0	-13.1

Já para o grão com 87 Co, também apresentado na tabela 5, temos mudanças mais significativas nos momentos magnéticos, mas outra vez sem uma alteração de seu comportamento, enquanto que os valores dos campos hiperfinos apresentam-se bem estáveis. Devido a termos essa alteração sensível nos momentos locais, recalculamos para este grão também os seus segundos vizinhos, bem como estendemos este teste para os grãos com 79 e 135 átomos, o que será apresentado adiante na tabela 6. Voltando ao

grão de 87 átomos, vemos que os átomos mais afetados com a inclusão de camadas foram aqueles denotados como Co5 e Co6, que são os átomos em posições mais externas deste grão e, portanto, com maior interação com o hospedeiro. Vemos que a inclusão de camadas neste caso ocasiona diferenças de até  $0.06 \mu_B$ , no entanto, as diferenças entre os momentos para vizinhanças adjacentes, embora tenham alterados os seus valores, mantém um comportamento relativo semelhante.

Tomando agora os resultados da tabela 6, vemos que o grãos com 79 cobaltos sofre uma influência mínima da inclusão de hospedeiros no cálculo, e que o grão maior tem certas variações, mas é menos afetado do que o grão de 87 átomos.

*Tabela 6 - Momentos magnéticos ( $\mu$ , em unidades de  $\mu_B$ ) e campos hiperfinos(CH, em T) nos sítios de Co para os sistemas  $Co_{79}Cu$  e  $Co_{135}Cu$  para cálculo na etapa de sítio único (ss) e com n camadas de hospedeiro incluídas no cálculo (nc).*

		$\mu_B$			CH		
		ss	1c	2c	ss	1c	2c
$Co_{79}Cu$	Co0	1.68	1.68	—	-26.6	-26.6	—
	Co1	1.67	1.67	—	-24.8	-24.8	—
	Co2	1.64	1.64	—	-22.9	-22.9	—
	Co3	1.60	1.59	—	-22.1	-22.2	—
	Co4	1.54	1.54	—	-20.3	-20.1	—
	Co5	1.54	1.54	—	-18.2	-18.2	—
$Co_{135}Cu$	Co0	1.66	1.67	1.67	-27.9	-27.9	-27.8
	Co1	1.68	1.68	1.68	-26.8	-26.6	-26.6
	Co2	1.65	1.65	1.65	-26.0	-25.7	-25.8
	Co3	1.65	1.64	1.64	-24.7	-24.6	-24.7
	Co4	1.61	1.63	1.63	-24.5	-24.4	-24.4
	Co5	1.63	1.60	1.60	-19.4	-19.3	-19.4
	Co6	1.58	1.57	1.57	-21.0	-20.6	-20.4
	Co7	1.58	1.57	1.57	-17.6	-17.7	-17.9

Dos resultados expostos acima, temos que para grãos de até 79 átomos a influência da inclusão dos vizinhos não é significativa, o que nos permite

utilizar os resultados da etapa de sítio único em nossas análises. Já para os grão com 87 e 135 átomos, esta aproximação começa a não ser mais válida, e é interessante incluir os átomos de hospedeiro nos cálculos. Notamos, porém, que as diferenças encontradas não invalidam as análises efetuadas e, portanto, não consideramos necessária a inclusão de mais de duas camadas de hospedeiros em nenhum dos cálculos.

## 4.2 Efeitos de Relaxação

Nesta seção apresentamos resultados de cálculos realizados considerando efeitos de relaxação estrutural para alguns dos grãos estudados no capítulo seguinte. Ressaltamos que esse estudo tem a intenção apenas de estabelecer a necessidade ou não de consideramos tais efeitos em nossos cálculos, bem como estabelecer a eventual imprecisão dos resultados advindas de sua não inclusão, não sendo, portanto, um estudo sistemático sobre efeitos de relaxação nesses sistemas.

Como o parâmetro de rede para o Co fcc puro é bastante parecido com o do Cu, não se espera que tais efeitos sejam de muita relevância nesse caso, uma vez que a relaxação deve ser bem pequena. No entanto, como a diferença entre os parâmetros de rede da Ag e do Co na estrutura fcc é grande (cerca de 12 %), não podemos nesse caso considerar *a priori* que estes efeitos não sejam importantes. Vamos então estimar a influência de efeitos de relaxação apenas para grãos de Co em hospedeiro Ag.

Devido ao menor número de sítios não equivalentes, relaxamos apenas o grão menor, procurando ter uma estimativa da importância do efeito. Como efetuaremos cálculos de grãos com átomos de Fe, e este é mais sensível a efeitos de relaxação (como visto no capítulo 2), para este estudo consideramos os grãos com 13 átomos, sendo um deles composto apenas de Co e o outro tem o sítio central ocupado por um átomo de Fe.

Medidas experimentais de raio-X encontram que a distância entre os

átomos de Ag é de 2.88 Å, entre os átomos de Co, 2.50 Å e entre átomos de Co e Ag, a distância é de 2.80 Å [96]. Desta forma, a relaxação necessária para termos a distância correta entre os Co é de aproximadamente 13%, diminuindo as distâncias entre o átomo central e seus primeiros vizinhos.

A relaxação aqui considerada foi feita alterando-se somente as posições dos átomos da primeira vizinhança do sítio central, de modo a termos as distâncias entre eles fossem mais próximas da encontrada experimentalmente. Com isso, aumentaram-se as distâncias entre os Co da primeira vizinhança do sítio central e as Ag da camada seguinte, quando o que se observa experimentalmente é uma diminuição desta distância. Assim, para não alterar tanto as distâncias entre o Co e a Ag, consideramos uma relaxação um pouco menor do que a observada, de 10%

Fizemos os cálculos para a seguinte escolha de raios de Wigner-Seitz (ws): Como manter os ws do cálculo sem relaxação, ou seja, com o valor do hospedeiro, faz com que a sobreposição entre as esferas seja muito grande, consideramos uma segunda situação, tomando para o átomo central o raio correspondente ao parâmetro de rede 2.5 Å. A aproximação da esfera atômica exige termos todo o espaço ocupado pelas esferas, logo, precisamos aumentar os ws dos primeiros vizinhos de modo que estes passassem a ocupar o volume excedente do sítio central.

Na tabela 7, apresentamos os resultados para o  $\text{Co}_{13}\text{Ag}$ , onde podemos ver uma mudança de cerca de  $0.1 \mu_B$  no momento do átomo central. Esta variação se dá no sentido inverso para os primeiros vizinhos, e numa intensidade menor. Para os campos hiperfinos, a variação é maior, mas se dá na mesma direção para ambas as posições dos sítios nos grânulos e aproximadamente se mantém a proporção entre os campos dos  $\text{Co}_0$  e  $\text{Co}_1$ .

*Tabela 7 - Momentos magnéticos locais ( $\mu$ , em unidades de  $\mu_B$ ) e campos hiperfinos (CH, em T) em diferentes situações de relaxação para o sistema  $Co_{13}Ag$ . Denotamos  $ws0$  e  $ws1$  os raios para o sítio central e os da primeira vizinhança, respectivamente.*

		Co0	Co1
sem relaxação	$\mu_B$	1.92	1.82
$ws0=ws1=3.005$	CH	-22.4	-14.2
relaxação 10%	$\mu_B$	2.01	1.76
$ws0=2.611$ $ws1=3.081$	CH	-27.6	-17.2

Dos dados da tabela 8, para o  $Fe_0Co_{12}Ag$ , podemos ver que neste caso o comportamento é semelhante ao caso anterior: Em todos os casos ambos, momento e campos hiperfinos perdem intensidades na interface, e estatendência se mantém inalterada quando incluímos a relaxação. Observa-se uma variação significativa nos valores, mas as proporções das duas grandezas comparando-se os dois sítio central não são fortemente afetadas.

*Tabela 8 - Momentos magnéticos locais ( $\mu$ , em unidades de  $\mu_B$ ), campos hiperfinos (CH, em T) em diferentes situações de relaxação para o sistema  $Fe^cCo_{12}Ag$ . Denotamos  $ws0$  e  $ws1$  os raios para o sítio central e os da primeira vizinhança, respectivamente.*

		Fe	Co
sem relaxação	$\mu_B$	3.06	1.82
$ws0=ws1=3.005$	CH	-25.4	-15.4
relaxação 10%	$\mu_B$	2.97	1.75
$ws0=2.611$ $ws1=3.081$	CH	-31.0	-18.2

Os resultados aqui apresentados indicam que, ainda que haja mudanças sensíveis nos valores encontrados, estas variações não invalidam as análises de tendências feitas para os cálculos sem relaxação, e podemos realizar nosso estudo sem precisarmos considerar os efeitos de relaxação nos grãos. Porém, estes efeitos não são desprezíveis, cabendo realizarmos futuramente uma investigação mais detalhada a respeito da influência da relaxação estrutural para grãos de Fe e Co em Ag.

Ressaltamos, finalmente, que a escolha de não considerarmos os efeitos de relaxação se deveu ao fato de que isso, embora tornasse nossos cálculos mais precisos, também os tornaria mais onerosos, inclusive por exigir uma escolha de raios de Wigner-Seitz diferenciada para cada caso, o que exigiria um estudo detalhado para que tal escolha fosse feita de maneira apropriada. Portanto, julgamos não ser primordial para nosso estudo considerar este efeito, uma vez que um tratamento mais simples permitiria o estudo de um número maior de casos, a saber, o estudo de grãos maiores. No entanto, procuraremos discutir pontualmente diferenças entre valores em situações diferentes que possam ser advindas do fato de o átomo estar ocupando uma esfera maior ou menor quando da análise dos mesmos.

## Capítulo 5

# Resultados e Discussões

Neste capítulo vamos apresentar e discutir nossos resultados. A escolha dos sistemas a serem estudados foi norteada por um lado pelo seu interesse e, por outro lado, procurando priorizar o estudo de um maior número de sistemas, pela eficiência no tratamento computacional.

O primeiro grupo de sistemas estudados foi um conjunto de grãos de Co em Ag e Cu com até 135 átomos (um átomo central e suas sete primeiras vizinhanças). O segundo grupo compõe-se de dímeros Fe-Fe e Fe-Co e grãos com até 43 átomos, sendo um deles uma impureza de Fe, em hospedeiro Ag. A motivação neste estudo foi a análise do espectro Mössbauer devido a sistemas granulares Co-Ag, objetivando a comparação com os resultados experimentais apresentados nas refs.[6, 7]. Neste caso, os grãos considerados foram menores porque, como estávamos interessados em estudar também o comportamento de átomos de Fe na superfície do grão, nesses casos havia uma quebra de simetria que implica em um número muito maior de átomos inequivalentes, limitando a viabilidade de crescimento dos grãos estudados. Vale ressaltar aqui que a complexidade dos defeitos em que a impureza de Fe no grão de Co está fora da posição central torna pouco viável o seu cálculo utilizando outros métodos. Finalmente, com o objetivo de compararmos os espectros Mössbauer em ligas Co-Ag e Fe-Ag, calculamos ainda grãos com até 43 átomos de Fe em Ag. Como dissemos anteriormente, não estendemos

o estudo de grãos de Fe devido à complexidade de seu comportamento magnético.

Além dos sistemas citados acima, realizamos ainda cálculos para Co *fcc* considerando diferentes parâmetros de rede, para compararmos com os resultados obtidos para átomos de Co no interior dos grãos.

Este capítulo está organizado da seguinte maneira: Na seção 1, descrevemos as características estruturais dos sistemas estudados. Na seção 2, apresentamos os resultados para o Co *fcc* puro. Nas seções 3 e 4, respectivamente, colocamos os grãos de Co em Cu e Ag, na seguinte, os grãos de Co com impureza de Fe em Ag e, finalmente, na seção 6, os grãos de Fe em Ag.

## 5.1 Características estruturais, condições de realização dos cálculos e notação utilizada.

Os sistemas estudados apresentam simetria *fcc*, sendo que a prata tem parâmetro de rede 4.07 e o Cu, 3.61 Å. Para representar o cristal tomamos aglomerados com 3077 ou 4987 átomos com estrutura *fcc* e com o parâmetro de rede correspondente a cada hospedeiro, sendo que o menor foi utilizado para grãos com até 43 átomos e o maior para os grãos com 55 a 135 átomos. Conforme mostrado no capítulo anterior, esses aglomerados são suficientemente grandes para que não se apresentem efeitos de superfície influenciando nos resultados, e podemos considerar os sistemas estudados como sendo grãos dentro de uma matriz do átomo hospedeiro. Além disso, utilizaremos o parâmetro de corte  $LL=20$ , e não consideraremos efeitos de relaxação.

Os átomos de Co ou Fe, em todos os casos, substituíram os átomos do hospedeiro dos sítios localizados em torno de uma posição aproximadamente central deste aglomerado, sendo que os grãos foram construídos tomando-

se o sítio da posição (0,0,0) do mesmo e suas vizinhanças, seqüencialmente. Procurando facilitar a visualização destes sistemas, representamos na figura 3, que está anexada ao final do capítulo, um grão com 55 átomos, ou seja, aquele formado pelo sítio central e suas três primeiras vizinhanças. Nos casos em que calculamos os dímeros, uma impureza está no sítio (0,0,0) e a segunda num sítio pertencente à primeira vizinhança da anterior.

Para a análise dos resultados, é interessante termos alguns dados estruturais dos grãos estudados. Na tabela 1, apresentamos o número de vizinhanças do sítio central cujos átomos pertencem ao grão, a quantidade de átomos da última vizinhança e diâmetros estimados de cada grão nos dois hospedeiros considerados. A estimativa do tamanho dos grãos estudados foi feita considerando o diâmetro correspondente a uma esfera com o mesmo volume ocupado pelo grão, ou seja, sendo este o volume de uma esfera de Wigner-Seitz multiplicado pelo número de átomos do grão.

*Tabela 1 - Número de átomos em cada grão (N), número de vizinhanças do átomo central (NV), quantidade de átomos da última vizinhança (Q) e diâmetro estimado do grão em Ag ( $D_{Ag}$ ) e Cu ( $D_{Cu}$ )*

N	NV	Q	$D_{Ag}$ (Å)	$D_{Cu}$ (Å)
1	0	1	3.2	2.8
13	1	12	7.5	6.6
19	2	6	8.5	7.5
43	3	24	11.1	9.9
55	4	12	12.1	10.7
79	5	24	13.6	12.1
87	6	8	14.1	12.5
135	7	48	16.3	14.5

Por fim, vamos estabelecer a notação que será utilizada na apresentação de nossos resultados. Os grãos compostos por átomos de um mesmo elemento serão denotados como  $A_NX$ , sendo A o componente do grão (Co ou Fe) e X o metal hospedeiro (Cu ou Ag). Nesses casos, os sítios não equivalentes serão denotados por índices únicos correspondentes à vizinhança do átomo

central, o qual será denotado pelo índice 0. No caso em que temos grãos de Co com impureza de Fe, a notação exige que diferenciemos entre sítios da mesma vizinhança do átomo central, mas, como ela será utilizada apenas na seção em que estes resultados são apresentados, julgamos mais conveniente descrevê-la apenas na seção correspondente.

Outro ponto importante, que apresentamos na tabela 2, é a quantidade de átomos de hospedeiro na primeira vizinhança de cada sítio pertencente aos grãos, ao que chamaremos H. Estes números trazem algumas informações que serão importantes em nossas análises. A exemplo da notação utilizada para os grãos, os diferentes sítios de cada grão estão denotados  $S_n$ ,  $n$  indicando a vizinhança com relação ao sítio central.

*Tabela 2 - Número de átomos de hospedeiro pertencentes à primeira camada de vizinhos de cada sítio para a impureza isolada e para os diversos grãos calculados. Os sítios estão denotados  $S_n$ , onde  $n$  indica a vizinhança do átomo central a qual este pertence.*

sítio	Número de átomos de Co							
	1	13	19	43	55	79	87	135
S0	12	0	0	0	0	0	0	0
S1		7	5	1	0	0	0	0
S2			8	4	4	0	0	0
S3				7	5	3	2	0
S4					7	5	5	1
S5						6	6	4
S6							9	3
S7								6

Vamos ressaltar algumas informações que se extraem desta tabela, e que serão importantes na discussão de nossos resultados. Em primeiro lugar, é importante assinalar que, em geral, sítios mais externos, ou seja, com maior índice  $n$ , terão um número maior de primeiros vizinhos de hospedeiro. Uma única exceção é encontrada para o grão com 135 átomos. Neste caso, o sítio da quinta camada (S5) tem  $H=4$  e o sítio sobrejacente (S6) tem  $H=3$ .

Também é importante notar que os grãos com 13, 19 e 43 átomos apenas o sítio central não possui nenhum sítio do hospedeiro em sua primeira vizinhança. Já o grânulo com 55 átomos tem dois sítios (S0 e S1) cuja primeira camada é de átomos pertencentes ao grão. Para os grãos com 79 e 87 átomos, os sítios S0 a S2 têm esta característica e o grão com 135 tem quatro sítios nesta situação: S0 a S3. Na análise da influência de átomos do hospedeiro nos campos hiperfinos será importante discutir as diferenças em função de H. Para isso, numa das análises que será realizada, em que procuraremos distinguir a influência apenas de primeiros vizinhos, vamos desconsiderar os sítios mais internos dos grãos com mais de 55 átomos, ou seja, serão excluídos os sítios cujos primeiros vizinhos também têm  $H=0$ , consideraremos apenas o átomo mais externo com H nulo. Por exemplo, para o grão com 87 átomos, serão excluídos os sítios S0 e S1. A estes conjuntos de átomos chamaremos "caroço" dos grãos.

## 5.2 Co *fcc* com diferentes parâmetros de rede

Os cálculos de Co *fcc* com diferentes parâmetros de rede foram realizados com o objetivo de ajudar na análise do comportamento dos átomos de Co nos grãos. Por um lado, desse modo podemos estimar efeitos de relaxação. Por outro lado, podemos inferir o quanto da diferença entre os comportamentos dos átomos nos dois hospedeiros aqui considerados são provenientes do fato de eles terem diferentes parâmetros de rede. Esses cálculos têm ainda a função de nos ajudar a entender as características apresentadas pelos átomos de Co no interior dos grãos, ajudando a localizar o ponto em que os efeitos da superfície deixam de ser importantes.

Consideramos para este cálculo três parâmetros de rede diferentes, sendo os dois primeiros aqueles para os hospedeiros puros. Ag e Cu. O terceiro parâmetro de rede considerado foi aquele correspondente à distância

observada experimentalmente entre dois átomos de Co pertencentes a grãos em matriz de Ag, e tem valor  $3.54 \text{ \AA}$  [96]. Por simplicidade, para distinguir dos outros dois valores, denominaremos este valor como sendo o "parâmetro de rede do Co".

Na tabela 3, apresentamos os valores de momento magnético local e suas contribuições parciais nos três casos. Observamos inicialmente que o momento  $s$  é bem pequeno e permanece inalterado nos três casos, e que o momento  $p$  diminui em 20% com a diminuição do parâmetro de rede. Já a contribuição  $d$  sofre um decréscimo proporcionalmente menor, no entanto, por ser a contribuição dominante, ela traz uma alteração sensível no valor total do momento.

*Tabela 3 - Momentos magnéticos locais e suas contribuições parciais, em unidades de  $\mu_B$ , para Co fcc com diferentes parâmetros de rede ( $\text{\AA}$ ).*

	$a_0$	$s$	$p$	$d$	total
$a_{Ag}$	4.07	-0.03	-0.10	2.00	1.86
$a_{Cu}$	3.61	-0.03	-0.08	1.79	1.68
$a_{Co}$	3.54	-0.03	-0.08	1.72	1.61

Comparando estes valores com outros resultados teóricos encontrados na literatura, e que apresentamos na tabela 1 do capítulo 2, vemos inicialmente que nosso resultado para o Co com menor parâmetro de rede está em boa concordância com o valor de  $1.653 \mu_B$  encontrado na ref. [52], e é ligeiramente maior que os obtidos nas refs. [49, 50, 51], que ficam em torno de  $1.56 \mu_B$ . Esta discordância pode ser explicada pela diferença entre os parâmetros de rede adotados, pois utilizamos um valor ligeiramente maior do que o considerado naqueles trabalhos.

Para o cálculo do Co fcc considerando o parâmetro de rede do Cu, temos uma concordância excelente com o valor  $1.682 \mu_B$  obtido na ref. [52], ligeiramente menor do que o obtido na ref.[53], de  $1.75 \mu_B$ . Notamos ainda não haver resultado para comparação no caso em que usamos o parâmetro de rede de  $4.07 \text{ \AA}$ .

Podemos entender melhor as diferenças entre os comportamentos magnéticos nos três casos olhando as densidades de estados locais (DEL) para estes átomos, apresentadas no gráfico 1 que, assim como os demais, está anexado ao final do capítulo.

Vê-se claramente neste gráfico que a diminuição no parâmetro de rede implica num alargamento das bandas de energia, visto que isso implica numa maior proximidade dos átomos e, portanto, numa maior hibridização entre seus estados. No presente caso, temos que as bandas de *spin* majoritário estão localizadas quase que totalmente abaixo da energia de Fermi ( $E_F$ ), assim, nos três casos, as ocupações dos orbitais correspondentes, que são dadas pelas integrais dessas bandas até  $E_F$ , serão muito semelhantes. No entanto, as bandas de *spin* minoritário estão situadas em torno de  $E_F$  e, assim, as mudanças em suas formas causadas pelas diferentes hibridizações implicarão em diferentes ocupações. Portanto, sendo a ocupação majoritária constante, o aumento da ocupação minoritária levará a uma diminuição dos momentos locais, conforme observamos na tabela 3.

Quanto aos campos hiperfinos, apresentados na tabela 4, notamos inicialmente que, ao contrário dos momentos, um aumento no parâmetro de rede faz perder em intensidade os CH.

*Tabela 4 - Campos hiperfinos e suas contribuições parciais de caroço e valência (T) para Co fcc com diferentes parâmetros de rede(Å).*

	$a_0$	caroço	valência	total
$a_{Ag}$	4.07	-18.9	-7.0	-25.9
$a_{Cu}$	3.61	-16.3	-10.8	-27.1
$a_{Co}$	3.54	-16.9	-11.1	-28.0

Olhando as contribuições parciais, vemos inicialmente que há uma proporção entre as contribuições de caroço e os momentos locais, com uma razão de aproximadamente  $-10 \text{ T}/\mu_B$ , fato este já observado na literatura em várias ocasiões [63, 94, 97]. Nos segundo e terceiro casos considerados, obtivemos um valor de contribuição de caroço ligeiramente maior para o

sítio que tem momento menor. Este comportamento discorda da asserção acima, uma vez que o Co com menor parâmetro de rede tem um momento magnético local menor. No entanto, vale notar que o comportamento de proporcionalidade não segue uma relação exata. Assim sendo, parece que o comportamento dominante neste caso é o de aumento do CH, em módulo, para menores  $a_0$ .

Quanto às contribuições de valência, vemos que ela é sempre negativa e tende a ficar mais intensa à medida que o parâmetro de rede diminui. É interessante notar que esse mecanismo se dá de modo a praticamente compensar a diferença entre as contribuições de caroço, advindas das diferenças entre as magnetizações e, portanto, observa-se haver pouca sensibilidade do CH por alterações no parâmetro de rede. Vale explicitar que esse comportamento também ajuda a corroborar a opção de não se incluírem efeitos de relaxação para o cálculo dos grãos. Comparando os valores obtidos com os encontrados na literatura para o campo hiperfino do Co *fcc*, -21.6 T [9], vemos que nossos resultados superestimam sua intensidade em cerca de 20 %. Esta diferença de cerca de 6 T é apenas ligeiramente maior do que a esperada devido à utilização da aproximação de densidade local, conforme discutimos no capítulo 3, podendo ainda ser atribuída a ela.

Contudo, nosso intuito é o de traçar comparações entre as várias situações estudadas e, como veremos adiante, o tratamento utilizado foi capaz de reproduzir bastante bem o comportamento observado experimentalmente.

### 5.3 Grãos de Co em Cu

Apresentamos em primeiro lugar os resultados obtidos das magnetizações totais dos grãos, bem como a magnetização média por átomo de Co (tabela 5). Embora os valores de magnetização média por átomo de Co não sejam muito diferentes, variando entre 1.53 e 1.62  $\mu_B$ , esses resultados sugerem um aumento no valor médio quando o grão é maior, parecendo aproximar-se do

valor encontrado para o Co *fcc* com mesmo parâmetro de rede,  $1.68 \mu_B$ . Lembramos não termos considerado efeitos de relaxação e, como vimos na seção anterior, o valor do momento para o Co com parâmetro de rede menor é  $1.61 \mu_B$  e, assim, estamos provavelmente superestimando esta tendência no aumento da magnetização média. Entretanto, a diferença entre os valores médios dos grãos menores e o valor encontrado para o Co *fcc* é ainda significativa.

Este comportamento difere da suposição usual utilizada na análise de dados experimentais que supõe um valor constante para a magnetização média nos sítios de Co. Conforme colocado no capítulo 2, essa suposição vem sendo questionada devido a desacordos entre tal modelo e a experiência. Porém, essa diferença é pequena e pode-se supor que a inclusão de um efeito deste tipo não seja muito significativa na maior parte dos casos de interesse, quando os grãos considerados forem grandes e de tamanhos parecidos. No entanto, para grãos menores em que se queira uma boa precisão na avaliação de tamanho dos grãos, este pode ser um ponto a se considerar na análise.

*Tabela 5 - Magnetizações totais dos grãos, e média por átomo de Co (em unidades de  $\mu_B$ ).*

$N_{Co}$	Total	Média
13	19.87	1.53
19	29.31	1.54
43	67.63	1.57
55	86.06	1.56
79	125.40	1.59
87	139.44	1.60
135	218.24	1.62

Primeiramente, observe-se que nosso resultado para a impureza isolada encontra esse sítio como sendo magnético, o que concorda com os cálculos realizados segundo uma abordagem mais acurada dentre os apresentados na tabela 1 do capítulo 2. Por termos exposto ali a discussão sobre a existência deste momento, não vamos nos estender aqui acerca deste ponto, uma vez

que nosso resultado não traz dados novos para a mesma.

Olhando agora para os valores individuais de momento em cada sítio de Co, colocados na tabela 6, vemos que a diferença no valor médio dos momentos de Co nos diferentes precipitados se deve a uma tendência de decréscimo do mesmo próximo ao contorno dos grãos, se comparados aos momentos dos sítios centrais. Vemos destes dados que o momento para átomos no grão é bem maior do que para a impureza isolada, e tende a se estabilizar em torno do valor para o Co *fcc* puro com mesmo parâmetro de rede a partir do ponto em que há três camadas de Co além daquela a que pertence o sítio em questão. Ou seja, a vizinhança de átomos de Cu ameniza o momento, e a influência do interface parece ter alcance de cerca de três camadas de vizinhos, o que coincide com o número de camadas em que ainda há átomos de Cu na primeira vizinhança. Assim, grosso modo, podemos relacionar o momento magnético num dado sítio com o número de Cu que o mesmo tenha como primeiros vizinhos. Como os grãos maiores passam a ter um número maior de átomos em regiões mais internas, a tendência é de que o valor médio do momento cresça até próximo do valor para o Co puro. Todavia, a relação entre o número de vizinhos de Co ou Cu e o momento não é direta, e podemos supor que haja ainda alguma relação entre as variações encontradas nos valores de momento com os comportamentos oscilatórios observados para *clusters* livres.

*Tabela 6 - Momentos magnéticos locais ( $\mu_B$ ) nos sítios de Co para impureza isolada e para os grãos  $Co_nCu$  ( $n=13, 19, 43, 55, 79, 87$  e  $135$ ).*

sítio	Número de átomos de Co							
	1	13	19	43	55	79	87	135
Co0	1.07	1.55	1.65	1.69	1.70	1.68	1.68	1.66
Co1		1.54	1.57	1.64	1.63	1.67	1.68	1.68
Co2			1.47	1.55	1.62	1.64	1.64	1.65
Co3				1.54	1.55	1.60	1.61	1.65
Co4					1.49	1.54	1.58	1.61
Co5						1.54	1.56	1.63
Co6							1.59	1.58
Co7								1.58

Comparando agora os nossos resultados com os obtidos para *clusters* livres apresentados na literatura (tabela 5 do capítulo 2), temos que os momentos obtidos naqueles casos são sempre menores do que os obtidos aqui. Esta diferença é conseqüência do fato de a interação com os átomos do hospedeiro diminuir os momentos dos átomos da interface, conseqüentemente, a magnetização total, uma vez que os átomos internos tendem a ter momentos parecidos com o do Co *fcc*. Ressalte-se o fato de que, para os *clusters* livres, os momentos tendem a ser menores nas posições mais internas, ou seja, o comportamento é oposto ao obtido em nossos cálculos.

Comparamos agora nossos resultados com os obtidos na ref.[61] utilizando-se o DVM para estudar *clusters* de Co com até 43 átomos e os respectivos grãos embebidos em Cu. Os momentos médios dos átomos de Co nos grânulos são cerca de  $0.2 \mu_B$  maiores do que os obtidos no presente trabalho. Ademais, embora naquele estudo se obtenha uma diminuição nos momentos totais dos grãos com relação aos *clusters* livres, o comportamento para ambos se mostra semelhante, com momentos menores nos sítios mais internos, o que é oposto ao obtido aqui. Este desacordo indica que a descrição do hospedeiro através de condições de contorno que o simulam, conforme utilizada naqueles cálculos, é insuficiente para a correta descrição das interações entre os átomos de Co de Cu.

Já na comparação com os cálculos parametrizados das refs.[76, 77], temos inicialmente que os momentos ali obtidos para os *clusters* de Co e

Cu são em geral maiores do que os obtidos em nossos cálculos. Porém, nessa comparação, devemos considerar o fato de aqueles cálculos utilizarem *clusters* com no máximo 135 átomos, sendo um núcleo de Co e os demais de Cu, conforme apresentamos no capítulo 2. Ressalte-se ainda que para *clusters* com mesmo número de átomos de Co eles obtiveram diferentes resultados. Assim, à medida que o número de átomos no cluster fosse aumentando, o número de camada de hospedeiro iria aumentando e a situação tratada se aproximaria dos sistemas considerados em nosso trabalho. Logo, em princípio, quando o número de átomos de Cu ou Ag considerado em seus cálculos aumentasse, deveria haver uma maior proximidade dos resultados, mas isso não ocorre, uma vez que os resultados encontrados para estes *clusters* de Co e Cu mostram flutuações nos resultados das magnetizações médias.

Além disso, os resultados apresentados nestas referências incluem os momentos de Cu e, assim, uma comparação apropriada deve considerar as magnetizações induzidas no hospedeiro. Na tabela 7, apresentamos os momentos encontrados nos sítios de Cu das vizinhanças dos grãos com 13, 43 e 87 átomos. Desses resultados, vemos que a polarização não é significativa, sendo pequena nos primeiros vizinhos e diminuindo de intensidade sensivelmente com o aumento da distância ao grão. Note-se que esse resultado difere daquele encontrado nas referências [77, 76], onde se obteve uma polarização significativa nos átomos de Cu que não tendia a diminuir. Essa discordância indica que os resultados obtidos naquele trabalho carregam, mesmo para os *clusters* com maior número de átomos de Cu, efeitos de confinamento. Portanto, as conclusões ali apresentadas não são diretamente portáveis para sistemas granulares.

*Tabela 7 - Momentos magnéticos locais ( $\mu$ , em unidades de  $\mu_B$ ) nos sítios de Cu pertencentes às primeiras vizinhanças do grão com 13 átomos de Co em Cu.*

vizinhança	$\mu$
1	0.020
2	-0.001
3	0.002
4	-0.007
5	-0.002
6	-0.002

Fazemos agora uma análise mais detalhada de nossos resultados, se olharmos para as contribuições parciais por orbital, apresentadas na tabela 8.

Tabela 8 - Contribuições parciais por orbital para os momentos magnéticos locais ( $\mu_B$ ) nos sítios de Co para impureza isolada e para os grãos  $Co_nCu$  ( $n=13, 19, 43, 55, 79, 87$  e  $135$ ).

sítio		Número de átomos de Co							
		1	13	19	43	55	79	87	135
Co0	<i>s</i>	0.01	-0.01	-0.01	-0.02	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03
	<i>p</i>	0.01	-0.06	-0.06	-0.09	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08
	<i>d</i>	1.05	1.62	1.72	1.80	1.80	1.78	1.79	1.77
Co1	<i>s</i>		0.00	-0.01	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.03
	<i>p</i>		-0.02	-0.04	-0.06	-0.07	-0.07	-0.08	-0.08
	<i>d</i>		1.56	1.61	1.72	1.72	1.77	1.78	1.79
Co2	<i>s</i>			0.00	-0.01	-0.01	-0.02	-0.02	-0.03
	<i>p</i>			-0.01	-0.05	-0.05	-0.07	-0.07	-0.08
	<i>d</i>			1.50	1.61	1.68	1.73	1.73	1.79
Co3	<i>s</i>				0.00	-0.01	-0.02	-0.02	-0.03
	<i>p</i>				-0.02	-0.04	-0.05	-0.07	-0.08
	<i>d</i>				1.56	1.60	1.66	1.69	1.75
Co4	<i>s</i>					-0.01	-0.01	-0.01	-0.02
	<i>p</i>					-0.02	-0.04	-0.04	-0.07
	<i>d</i>					1.51	1.59	1.63	1.74
Co5	<i>s</i>						-0.01	-0.01	-0.02
	<i>p</i>						-0.03	-0.03	-0.04
	<i>d</i>						1.58	1.60	1.69
Co6	<i>s</i>							0.00	-0.01
	<i>p</i>							-0.01	-0.05
	<i>d</i>							1.60	1.64
Co7	<i>s</i>								-0.01
	<i>p</i>								-0.03
	<i>d</i>								1.62

Vemos inicialmente que todas elas tendem, em geral, a diminuir com o aumento de primeiros vizinhos na primeira vizinhança. A única exceção se dá para o Co central do grãos com 135 átomos. Essa flutuação pode indicar que há ainda uma certa semelhança com o comportamento do *cluster* livre, onde são observadas oscilações nos valores de momento em função da camada a que o átomo pertence. Além disso, apenas para a impureza isolada os momentos parciais estão alinhados ferromagneticamente, sendo que em todos os outros

casos o momento  $d$  se alinha de modo antiparalelo com os momentos  $s$  e  $p$ . No entanto, essa inversão no acoplamento não causa uma diminuição no momento magnético total do sítio com relação aos momento da impureza isolada porque a interação entre os átomos de Co leva a um sensível aumento na magnetização  $d$ .

Vamos agora apresentar as densidades de estados locais para os vários sítios de Co em cada uma das situações estudadas. Do gráfico 2 podemos ver que a impureza isolada apresenta bandas largas, entre -0.4 e 0.1 Ry, enquanto que as do hospedeiro se concentram na região abaixo de -0.1 Ry, onde há poucos estados de Co. Assim, a parte mais significativa da densidade de estados local da impureza se concentra acima da região em que se encontram os estados do Cu, o que indica não haver muita hibridização entre os estados da impureza e do hospedeiro. Note-se ainda haver um pequeno pico em torno de -0.2 Ry, onde se vê um vale da DEL do hospedeiro.

À medida que temos mais átomos de Co na vizinhança, vê-se um sensível alargamento das bandas e a formação de uma estrutura, sendo que todas as DEL começam a ficar mais parecidas entre si. Este processo mostra que mesmo os átomos mais externos sofrem a interação com os demais Co do grão. Vale notar que para os grãos com 13 e 19 átomos, o pico na altura do vale da DEL do Cu torna-se bastante pronunciado para a banda minoritária do átomo da primeira vizinhança, o qual se alarga e perde bastante em altura com o crescimento do grão.

Comparando as densidades dos Co centrais nos vários casos, o que colocamos no gráfico 3, temos que com o crescimento do grão as DEL tendem a ficar iguais à do Co *fcc* de mesmo parâmetro de rede. Tendo em mente que as ocupações são dadas pelas integrais das densidades de estados até o nível de Fermi, vemos que esta evolução das DEL mostra o porquê de os momentos se tornarem parecidos nos átomos mais internos.

Por fim, analisando os campos hiperfinos (CH), colocados na tabela 9, vemos inicialmente que, a exemplo do que observamos para os momentos, a

presença de Co na vizinhança tende a aumentar o CH: os valores encontrados para átomos nos grãos são bem maiores do que aquele para impureza isolada e existe uma tendência de diminuição da intensidade do CH com a aproximação da interface. A única exceção encontrada é o CH do Co5 do grão com 135 átomos, que é aquele em que o número de Co na primeira vizinhança supera o da camada sobrejacente, ou seja, os Co6.

Comparando os sítios centrais dos diversos grãos, observa-se uma diminuição do CH desde o grão menor até o grão com 55 Co, sendo que deste ponto em diante o comportamento se torna não sistemático, mas tende a se estabilizar num valor próximo ao encontrado para o Co *fcc* com mesmo  $a_0$ , de -27.1 T (tabela 4).

*Tabela 9 - Campo hiperfino (T) nos sítios de Co para impureza isolada e para os grãos  $Co_nCu$  ( $n=13, 19, 43, 55, 79, 87$  e  $135$ ).*

sítio	Número de átomos de Co							
	1	13	19	43	55	79	87	135
Co0	-5.4	-18.7	-20.1	-25.7	-28.3	-26.6	-27.0	-27.9
Co1		-14.0	-16.1	-22.0	-23.6	-24.8	-25.3	-26.8
Co2			-15.1	-19.7	-20.2	-22.9	-24.2	-26.0
Co3				-15.2	-18.1	-22.1	-23.3	-24.7
Co4					-16.4	-20.3	-19.3	-24.5
Co5						-18.2	-18.3	-19.4
Co6							-12.5	-21.0
Co7								-17.6

Resultados experimentais da literatura para ligas Co-Cu sugerem que os campos hiperfinos do Co sejam determinados pelo número de átomos de Cu de sua primeira vizinhança, onde cada Cu implicaria num decréscimo de aproximadamente 1.6(1) T na intensidade do CH [36]. Esta proposta foi utilizada na ref.[10] para a análise de grãos de Co em Cu, como mostramos no capítulo 2, sugerindo a formação de ligas na região de interface. Utilizamos aqui a notação usual em que valor entre parênteses indica o erro associado ao valor apresentado.

Para realizar uma análise mais detalhada, apresentamos no gráfico 4 os valores de CH como função do número de Cu primeiros vizinhos. Neste gráfico, para compararmos facilmente os valores obtidos aos sugeridos experimentalmente, acrescentamos a ele uma reta em que o coeficiente linear fosse o valor experimental de CH para o Co *fcc* (-21.6 T) e como coeficiente angular, a diferença de 1.6(1) T sugerida. Além disso, para ilustrar melhor esta comparação, procuramos obter ajustes de retas utilizando os nossos resultados, os quais foram feitos utilizando o programa "Microcal Origin 4.1". No primeiro (ajuste 1), utilizamos todos os nossos resultados e obtivemos ambos os coeficientes, linear e angular, encontrando os valores de -25.1(4) e 1.4(1) T, respectivamente.

Considerando que para os grãos com mais de 43 átomos há mais de um Co com toda a primeira camada de vizinhos sem átomos do hospedeiro, e que o comportamento comparativo para os demais átomos parece seguir uma variação aproximadamente linear, para expandir nossa análise, fizemos ainda um segundo ajuste. No ajuste 2, utilizamos apenas parte dos dados, desconsiderando em cada grão os sítios mais cuja primeira e primeira camada de vizinhos não tivesse nenhum Cu, ou seja, aqueles a que chamamos de "caroço do grão". Além disso, tomamos como coeficiente linear o valor de -27.1 T, obtido no cálculo para o Co *fcc* com parâmetro de rede do Cu. Estas escolhas procuraram isolar o efeito devido somente ao acréscimo de Cu na primeira camada, uma vez que consideramos o valor a que os CH internos tendem e, ao excluirmos o "caroço", estamos desconsiderando os efeitos que fossem devidos à influência de átomos do hospedeiro que estivessem para além da segunda vizinhança. Para esse segundo ajuste, encontramos o coeficiente angular de 1.7(1) T. As concordâncias entre os valores encontrados em ambos os ajustes e os valores experimentais é excelente, embora deva-se notar que a dispersão dos dados é grande.

No entanto, embora a influência da primeira camada seja crucial, não é esta a única influência a se considerar, uma vez que átomos com mesmo

número de primeiros vizinhos de Cu têm campos hiperfinos diferentes. Na maioria dos casos, sítios com mesma primeira vizinhança tendem a ter CH mais intenso quando pertencem a grãos maiores ou quando estão em posições mais internas. Tomando como exemplo o grão maior, vemos que os Co dos sítios 0 a 3, todos eles sem primeiros vizinhos de Cu, têm CH diferentes e suas intensidades aumentam para as posições mais internas. Vale notar ainda que, que os valores de CH dos átomos da superfície (aqueles indexados com maior índice em cada grão) são todos parecidos, em torno de 15 T.

Os valores que obtivemos permitem inferir que o uso do modelo experimentalmente proposto para a influência de impurezas de Cu em Co, embora ele não abarque toda a influência dos hospedeiro nos grãos, parece ser válido para precipitados de Co em Cu.

*Tabela 10 - Contribuições parciais de caroço para o campo hiperfino (T) nos sítios de Co para impureza isolada e para os grãos  $Co_nCu$  ( $n=13, 19, 43, 55, 79, 87$  e  $135$ ).*

sítio	Número de átomos de Co							
	1	13	19	43	55	79	87	135
Co0	-10.4	-13.9	-15.8	-17.9	-18.3	-16.3	-16.4	-16.2
Co1		-15.0	-14.7	-15.4	-15.4	-16.2	-16.2	-16.4
Co2			-14.5	-15.3	-16.7	-15.6	-15.9	-16.0
Co3				-15.5	-15.6	-16.5	-16.7	-15.9
Co4					-14.9	-15.9	-16.3	-16.8
Co5						-15.8	-15.9	-15.2
Co6							-15.7	-16.3
Co7								-15.9

Olhando agora, na tabela 10, as contribuições parciais de caroço para o campo hiperfino, vemos novamente a proporcionalidade com os momentos locais dados na tabela 6, conforme discutimos na seção anterior, sendo que todas, com exceção da impureza isolada, têm valor em torno de -14 a -16 T.

*Tabela 11 - Contribuições parciais de valência para o campo hiperfino (T) nos sítios de Co para impureza isolada e para os grãos  $Co_nCu$  ( $n=13, 19, 43, 55, 79, 87$  e  $135$ ). O átomo central (ou impureza isolada) está denotado  $Co_0$ , os átomos da sua  $n$ -ésima vizinhança  $Co_n$*

sítio	Número de átomos de Co							
	1	13	19	43	55	79	87	135
Co0	5.0	-4.8	-4.2	-7.7	-9.9	-10.2	-10.6	-11.7
Co1		1.0	-1.4	-6.6	-8.2	-8.6	-9.1	-10.4
Co2			-0.6	-4.4	-3.5	-7.3	-8.4	-10.0
Co3				0.3	-2.4	-5.6	-6.6	-8.9
Co4					-1.5	-4.4	-3.1	-7.7
Co5						-2.4	-2.3	-4.1
Co6							3.1	-4.7
Co7								-1.7

Pelos resultados da tabela 11, notamos haver uma diferença bastante apreciável entre as contribuições de valência, sendo que a vizinhança somente de átomos de Cu faz com que a mesma seja positiva enquanto que para o Co puro temos que esta contribuição tem valor -10.8 T. Com isso, vemos que o valor de CH de valência nos sítios dos grãos será dado pela competição entre essas duas influências, sendo que átomos mais internos tenderão ao valor encontrado para o Co puro e, à medida que formos nos aproximando da superfície, a influência dos Cu irão tornando esta contribuição cada vez mais positiva. Vemos que o alcance dessa influência se dá até cerca de cinco ou seis vizinhanças, mas o comportamento do CH total do sítio parece sofrer uma influência de menor alcance por termos então diferenças comparáveis àquelas dos campos de caroço, geradas pelas diferenças nos momentos magnéticos.

## 5.4 Grãos de Co em Ag

Nessa seção vamos analisar os grãos de Co em hospedeiro Ag. Inicialmente, na tabela 12, apresentamos os valores dos momentos magnéticos totais em cada grão calculado e as médias por átomo de Co. Vemos, então que

todos os momentos médios são muito parecidos, em torno de  $1.82 \mu_B$ . O grão com 43 átomos tem um valor menor do que nos outros casos, o que pode ser devido ao fato de este grão ter a maior parte de seus átomos na posição de interface, mas, ainda assim, este valor não é muito diferente dos demais, não invalidando a observação de que o momento médio por átomo é praticamente constante para os grãos. Vamos comentar mais detalhadamente esta diferença quando apresentarmos os momentos individuais em cada sítio dos grãos.

O valor encontrado para o momento médio um pouco maior do que o valor de  $1.77 \mu_B$  sugerido experimentalmente [30]. É interessante notar ainda que esta diferença entre os momentos, sendo pequena, difere do comportamento observado para os grãos em Cu.

*Tabela 12 - Magnetizações totais dos grãos e média por átomo de Co (em unidades de  $\mu_B$ ).*

$N_{Co}$	Total	Média
13	23.76	1.83
19	34.93	1.84
43	76.05	1.77
55	101.24	1.84
79	144.96	1.83
87	159.22	1.83
135	245.15	1.82

Olhando agora para os momentos individuais de cada sítio não equivalente de Co nos vários grãos (tabela 13), podemos observar inicialmente que os valores encontrados para a impureza isolada concordam bastante bem com aqueles realizados com o método KKR-GF encontrados na literatura, os quais foram apresentados na tabela 3 do capítulo 2. Além disso, vemos que, a exemplo do que encontramos para o Cu, há uma tendência de diminuição do momento magnético nas proximidades da superfície dos grãos, porém, essa diminuição é proporcionalmente menos intensa do que no caso do Cu, tendo alcance menor, de cerca de duas vizinhanças. Note-se que esta segunda

característica termina por ser consequência da anterior, uma vez que, ao causar uma menor diminuição no momento do que o Cu, para que haja uma influência sensível é necessária a presença de um número maior de átomos de Ag na vizinhança. Portanto, como sítios mais internos têm menos hospedeiros como primeiros vizinhos, apenas o átomos mais próximos da interface sentirão o efeito de sua presença.

Para os átomos mais externos dos grãos com 43 e 87 átomos, encontramos momentos menores do que na maior parte dos casos, os quais se aproximam bastante do caso da impureza isolada, o que pode ser atribuído ao fato de estes serem os sítios de Co com maior número de átomos de Ag em sua primeira vizinhança. Para o grão de 43 átomos, isso causou um decréscimo sensível no valor médio do momento, uma vez que 24 dos seus Co pertencem à última camada. É interessante notar que para hospedeiro Cu isso não se verificou, o que pode ser devido ao fato de haver mais hibridização entre Co e Cu do que entre Co e Ag, como veremos no gráfico 5.

*Tabela 13 - Momentos magnéticos locais ( $\mu_B$ ) nos sítios de Co para impureza isolada e para os grãos  $Co_nAg$  ( $n=13,19,43,55,79,87$  e  $135$ ). O átomo central (ou impureza isolada) está denotado  $Co0$ , os átomos da sua  $n$ -ésima vizinhança  $Con$ .*

sítio	Número de átomos de Co							
	1	13	19	43	55	79	87	135
Co0	1.66	1.92	1.93	1.89	1.88	1.86	1.86	1.87
Co1		1.82	1.85	1.89	1.89	1.89	1.88	1.87
Co2			1.80	1.86	1.82	1.91	1.90	1.88
Co3				1.68	1.84	1.82	1.88	1.89
Co4					1.80	1.82	1.83	1.91
Co5						1.81	1.79	1.71
Co6							1.67	1.85
Co7								1.78

Olhando para as contribuições parciais de cada orbital ao momento, apresentadas na tabela 14, podemos notar um comportamento análogo ao encontrado par os grãos em Cu, sendo que o alinhamento entre os momentos

$s$  e  $p$  é antiparalelo aos momentos  $d$  para o casos dos grãos, sendo todas as contribuições paralelas na impureza isolada. Vemos ainda que o alcance da influência da interface é na verdade um pouco maior do que o observado para o momento total, sendo sentido até cerca de três vizinhanças a partir da interface. Todavia, este efeito é menos sensível para a soma dessas contribuições devido ao cancelamento que ocorre em função do alinhamento antiferromagnético.

*Tabela 14 - Contribuições parciais por orbital para os momentos magnéticos locais ( $\mu_B$ ) nos sítios de Co para impureza isolada e para os grãos  $Co_nAg$  ( $n=13, 19, 43, 55, 79, 87$  e  $135$ ). O átomo central (ou impureza isolada) está denotado  $Co_0$ , os átomos da sua  $n$ -ésima vizinhança  $Co_n$ .*

sítio	Número de átomos de Co								
		1	13	19	43	55	79	87	135
Co0	<i>s</i>	0.01	-0.02	-0.02	-0.02	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03
	<i>p</i>	0.01	-0.07	-0.07	-0.10	-0.09	-0.09	-0.10	-0.10
	<i>d</i>	1.63	2.00	2.02	2.01	2.00	1.99	1.99	1.99
Co1	<i>s</i>		0.00	-0.01	-0.02	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03
	<i>p</i>		-0.02	-0.04	-0.07	-0.08	-0.09	-0.09	-0.10
	<i>d</i>		1.84	1.91	1.98	2.00	2.01	2.00	1.99
Co2	<i>s</i>			-0.00	-0.01	-0.01	-0.02	-0.03	-0.03
	<i>p</i>			-0.02	-0.06	-0.06	-0.08	-0.08	-0.09
	<i>d</i>			1.82	1.93	1.88	2.01	2.00	2.00
Co3	<i>s</i>				-0.00	-0.01	-0.02	-0.02	-0.03
	<i>p</i>				-0.02	-0.04	-0.06	-0.07	-0.08
	<i>d</i>				1.69	1.89	1.91	1.96	2.00
Co4	<i>s</i>					-0.00	-0.01	-0.01	-0.02
	<i>p</i>					-0.03	-0.05	-0.05	-0.08
	<i>d</i>					1.83	1.89	1.88	2.01
Co5	<i>s</i>						-0.01	-0.01	-0.01
	<i>p</i>						-0.03	-0.04	-0.06
	<i>d</i>						1.85	1.83	1.78
Co6	<i>s</i>							0.01	-0.01
	<i>p</i>							-0.01	-0.06
	<i>d</i>							1.69	1.92
Co7	<i>s</i>								-0.01
	<i>p</i>								-0.03
	<i>d</i>								1.82

Completando por fim a análise dos momentos magnéticos médios por átomo de Co, comparamos agora nossos resultados com os obtidos para os momentos médios por átomo de Co nos *clusters* de Co e Ag da ref. [76]. Note-se que para estes sistemas a comparação será feita tomando-se os valores apresentados na tabela 11 do capítulo 2, em que estão colocados os momentos considerando-se apenas a magnetização dos próprios átomos de Co. Vemos, então que, embora haja uma maior regularidade nos valores dos momentos médios ali encontrados com relação ao número de átomos de Ag no *cluster*, e que os valores estejam mais próximos dos nossos, novamente temos comportamentos diferentes dos apresentados para aqueles sistemas. Em

primeiro lugar, os momentos ali obtidos para os grãos maiores são menores do que os obtidos por nós. Vale frisar que as distâncias entre os átomos de Co consideradas nestes trabalhos são menores do que as adotadas em nossos cálculos: enquanto consideramos aquelas correspondentes à estrutura da Ag *fcc*, para os *clusters* as distâncias são aquelas para o Co *fcc*.

Além disso, nossos valores de momento local nos sítios de Co do grão com 13 átomos, mostram-se maiores do que os apresentados nas refs.[76, 75] para os *clusters* de 198, 212 e 284 átomos com núcleo de 13 Co, com exceção do Co1 do *cluster* menor, para o qual obtiveram um valor bastante baixo, de  $1.46 \mu_B$ . Por fim, apresentamos na tabela 15 os momentos magnéticos locais nos sítios de Ag vizinhos do grão com 13 átomos de Co e vemos que aqui, como para o Cu, temos que a polarização induzida nos átomos do hospedeiro é muito pequena e, diferentemente do que fora observado para os *clusters* nestes mesmos trabalhos, tende a se tornar desprezível logo nas primeiras vizinhanças de hospedeiro.

*Tabela 15 - Momentos magnéticos locais ( $\mu$ , em unidades de  $\mu_B$ ) nos sítios de Ag das primeiras vizinhanças dos grãos com 13, 43 e 87 átomos de Co em Ag.*

vizinhança	$\mu$
1	-0.022
2	-0.015
3	-0.010
4	-0.005
5	-0.001
6	-0.002

Com relação às densidades de estados locais nos vários casos, que estão apresentadas no gráfico 6, temos inicialmente que as bandas da Ag estão centradas em uma região de mais baixa energia do que o Cu. Como consequência desta diferença, temos que a impureza isolada de Co terá uma menor hibridização com os estados do hospedeiro e, portanto, a sua DEL será mais estreita. Novamente, à medida que cresce o número de átomos de Co nos grãos, observa-se um alargamento das bandas, devido à hibridização entre os estados de Co, sendo que os átomos centrais tendem a se tornar mais parecidos com o Co *fcc* calculado com mesmo parâmetro de rede. Já para os átomos mais externos, temos que no caso do grão menor a banda majoritária apresenta apenas um pico, a exemplo do caso da impureza isolada e, à medida que os grãos crescem as bandas tendem a se alargar e começa a haver dois picos, o que mostra uma tendência a uma certa semelhança com os átomos mais internos.

Olhando agora para os resultados de campos hiperfinos nos sítios de Co, apresentados na tabela 16, podemos ver que, embora os momentos locais tenham uma tendência a serem praticamente constantes, o comportamento hiperfino dos grãos em Ag é bastante análogo ao caso da matriz de Cu, sendo parecidos inclusive os valores encontrados. Ou seja, os CH se apresentam com menor intensidade à medida que o sítio se aproxima da superfície do grão, sendo que os campos nos sítios mais internos se assemelham bastante

ao valores para o Co *fcc* puro com mesmo parâmetro de rede, que foi apresentado na tabela 3.

*Tabela 16 - Campo hiperfino (T) nos sítios de Co para impureza isolada e para os grãos  $Co_nAg$  ( $n=13,19,43,55,79,87$  e  $135$ ). O átomo central (ou impureza isolada) está denotado  $Co0$ , os átomos da sua  $n$ -ésima vizinhança  $Con$ .*

sítio	Número de átomos de Co							
	1	13	19	43	55	79	87	135
Co0	-6.6	-22.4	-21.2	-22.7	-25.6	-26.6	-27.0	-25.7
Co1		-14.2	-18.3	-21.7	-24.0	-23.7	-24.0	-25.4
Co2			-15.1	-20.3	-18.7	-23.1	-23.8	-25.7
Co3				-14.6	-17.9	-21.6	-22.9	-24.1
Co4					-16.0	-19.4	-18.3	-22.4
Co5						-17.6	-17.3	-18.3
Co6							-11.2	-20.2
Co7								-16.4

Além disso, fazendo para os grãos em prata a análise onde verificamos as mudanças no CH em função do número de átomos de hospedeiro na primeira camada de vizinhos, encontramos valores bastante parecidos para os dois ajustes de retas, conforme feitos para os grãos em Cu, e que ilustramos no gráfico 7. Neste caso, encontramos no primeiro ajuste, em que são considerados todos os pontos, os valores de -24.4 e 1.3 T para os coeficientes linear e angular respectivamente, enquanto que para o Cu havíamos encontrado - 25.1 e 1.4 T. Realizando o segundo ajuste, sem incluir o "caroço" de cada grão e fixando o coeficiente linear no valor de capo hiperfino do Co *fcc* com parâmetro de rede da Ag (-25.9 T), encontramos o coeficiente angular de 1.6 (1) T, sendo que para o Cu fora obtido 1.7(7) T. Notamos então que a diferença de 0.7 T entre os coeficientes lineares ajustados é pouco menor do que a diferença de 1.1 T entre os valores encontrados para os CH do Co com os dois parâmetros de rede, enquanto que as diferenças entre os coeficientes angulares é muito pequena, sendo da ordem do erro do ajuste. Notamos novamente que a dispersão dos dados é grande

e que estes são apenas valores indicativos, mas corroboram a semelhança de comportamento dos campos hiperfinos dos grãos de Co em ambos os hospedeiros.

Novamente, o mecanismo de perda de intensidade do CH nas proximidades da interface fica mais claro se observarmos as contribuições parciais apresentadas a seguir. Quanto às contribuições parciais de caroço, observamos novamente a proporcionalidade entre os seus valores e os momentos magnéticos locais de cada sítio, como vemos na tabela 17.

*Tabela 17 - Contribuições parciais de caroço para o campo hiperfino (T) nos sítios de Co para impureza isolada e para os grãos  $Co_nAg$  ( $n=13, 19, 43, 55, 79, 87$  e  $135$ ). O átomo central (ou impureza isolada) está denotado  $Co_0$ , os átomos da sua  $n$ -ésima vizinhança  $Co_n$*

sítio	Número de átomos de Co							
	1	13	19	43	55	79	87	135
Co0	-15.5	-20.8	-19.1	-19.0	-18.9	-20.1	-20.0	-18.8
Co1		-18.3	-19.4	-18.6	-19.2	-18.9	-18.9	-18.8
Co2			-18.1	-19.6	-18.9	-19.3	-19.1	-20.1
Co3				-17.6	-19.0	-19.4	-19.9	-19.2
Co4					-18.1	-18.9	-18.8	-19.0
Co5						-18.5	-18.4	-17.6
Co6							-16.6	-19.5
Co7								-18.0

As contribuições de valência para os CH, apresentadas na tabela 18, mostram claramente ser a origem principal das diferenças entre os campos nos diversos sítios de Co. Notamos daí que a vizinhança de átomos de Ag faz com que esta contribuição seja mais positiva, sendo que para a impureza isolada ela chega a cerca de 9 T, sendo notadamente maior quando há mais átomos de Ag nas vizinhanças, enquanto que a vizinhança de átomos de Co faz com que ela seja negativa. Vemos ainda que o valor encontrado desta grandeza para átomos de interface é sempre positivo, e que o alcance da influência da superfície chega até cerca de seis camadas de vizinhos, um alcance muito maior do que para os momentos magnéticos.

*Tabela 18 - Contribuições parciais de valência para o campo hiperfino (T) nos sítios de Co para impureza isolada e para os grãos  $Co_nAg$  ( $n=13, 19, 43, 55, 79, 87$  e  $135$ ). O átomo central (ou impureza isolada) está denotado  $Co_0$ , os átomos da sua  $n$ -ésima vizinhança  $Co_n$*

sítio	Número de átomos de Co							
	1	13	19	43	55	79	87	135
Co0	8.9	-1.7	-2.1	-3.6	-6.7	-6.5	-6.9	-6.7
Co1		4.0	1.1	-3.1	-4.7	-4.9	-5.1	-6.6
Co2			2.9	-0.7	0.2	-3.8	-4.7	-5.6
Co3				3.0	1.1	-2.2	-3.1	-4.9
Co4					2.1	-0.5	0.6	-3.4
Co5						1.0	1.0	-0.7
Co6							5.3	-0.7
Co7								1.6

É interessante notar por fim que estes comportamentos são análogos aos encontrados para os grãos em Cu, mas se mostram mais intensos nestes sistemas, de modo que a diferença entre as contribuições de caroço, que são proporcionais aos momentos, fica praticamente anulada com este aumento na intensidade dos CH de valência dos Co em Ag.

## 5.5 Grãos de Co com impureza de Fe em Ag

Passamos agora a apresentar nossos resultados para os grãos de Co com uma impureza de Fe em hospedeiro Ag. Consideramos para este estudo grãos com até 43 átomos, com a mesma geometria dos grãos de Co. Para verificar a diferença de comportamento da impureza de Fe com relação à posição ocupada no grão, para os grãos de 13 e 19 átomos consideramos a impureza nas diferentes vizinhanças do grão. Além disso, calculamos ainda o dímero Fe-Co, para comparar com o Fe-Fe que apresentamos na próxima seção, por termos encontrado na literatura a sugestão de terem-se identificado estes sítios em sistemas granulares Co-Ag [5].

A notação utilizada nesta seção para identificar os sistemas estudados

será semelhante à adotada anteriormente, sendo que os sub-índices indicam a quantidade de átomos do elemento no grão. Utilizaremos também um índice superior no Fe indicando a que vizinhança do sítio central este se encontra. Para designar os diferentes sítios de cada grão, seguiremos a convenção anterior, indicando a vizinhança a que o mesmo pertence com relação ao sítio central, novamente denotado como sítio 0. Finalmente temos que a quebra de simetria gerada pela impureza faz com que, nos casos em que ela não ocupa a posição central do grão, os sítios de Co de uma mesma vizinhança possam ser inequivalentes. Para indicar essa diferença, quando necessário, acrescentaremos um índice alfabético que será tanto maior quanto mais distante da impureza estiver o Co.

Comparando os valores obtidos para as magnetizações totais e médias dos grãos, o que apresentamos na tabela 19, vemos que a introdução de uma impureza de Fe diminui levemente a magnetização dos grãos, mas não de maneira significativa. Como veremos a seguir, pelos valores apresentados nas tabelas 20 e 21, este leve decréscimo se dá pelo fato de que a impureza, apesar de ter um momento maior do que o Co a que substituiu, causa uma pequena desmagnetização nos átomos de Co.

*Tabela 19 - Magnetizações totais e médias por átomo (em unidades de  $\mu_B$ ) nos diversos grãos estudados.*

sistema	total	média
Fe <sup>0</sup> Co <sub>12</sub>	28.90	1.82
Fe <sup>1</sup> Co <sub>12</sub>	24.98	1.83
Fe <sup>0</sup> Co <sub>18</sub>	35.81	1.82
Fe <sup>1</sup> Co <sub>18</sub>	35.46	1.80
Fe <sup>2</sup> Co <sub>18</sub>	35.25	1.79
Fe <sup>0</sup> Co <sub>42</sub>	77.56	1.78

Na tabela 20, colocamos os valores encontrados para os momentos magnéticos e campos hiperfinos nos diversos sítios de Co não equivalentes de cada grão estudado, bem com os valores obtidos para o dímero e para a impureza isolada, o qual reproduzimos aqui por comodidade. Para simplificar

a análise da influência da impureza nos átomos de Co, ressaltamos em negrito os sítios que pertencem à primeira vizinhança da impureza.

*Tabela 20 - Momentos magnéticos locais ( $\mu$ , em unidades de  $\mu_B$ ) e campos hiperfinos (CH, em unidades de T) nos sítios de Co para grãos de Co com uma impureza de Fe em hospedeiro Ag. Os sítios em negrito pertencem à primeira vizinhança do átomo de Fe.*

sistema	sítio	$\mu$	CH
Co	1	1.66	-6.6
Fe-Co	<b>1</b>	1.52	-10.5
Fe <sup>0</sup> Co <sub>12</sub>	<b>1</b>	1.82	-15.4
Fe <sup>1</sup> Co <sub>12</sub>	<b>0</b>	1.91	-22.9
	<b>1a</b>	1.80	-15.5
	1b	1.83	-14.5
	1c	1.83	-14.5
	1d	1.83	-14.5
Fe <sup>0</sup> Co <sub>18</sub>	<b>1</b>	1.83	-18.7
	2	1.80	-15.5
Fe <sup>1</sup> Co <sub>18</sub>	<b>0</b>	1.90	-21.9
	<b>1a</b>	1.83	-18.6
	1b	1.84	-17.5
	1c	1.85	-17.5
	1d	1.85	-17.3
	<b>2a</b>	1.78	-16.1
	2b	1.72	-15.8
	2c	1.63	-14.7
Fe <sup>2</sup> Co <sub>18</sub>	0	1.93	-21.2
	<b>1a</b>	1.83	-18.6
	1b	1.85	-17.4
	1c	1.84	-16.9
	2a	1.64	-14.9
	2b	1.63	-15.0
Fe <sup>0</sup> Co <sub>42</sub>	<b>1</b>	1.88	-22.9
	2	1.83	-19.7
	3	1.71	-15.2

Pelo resultado obtido para o dímero, vemos inicialmente que a substituição de um átomo de hospedeiro por um de Fe diminui o momento,

mas intensifica o CH. Para os grãos, vemos que a inclusão da impureza de Fe não altera fortemente os valores encontrados, não afetando o comportamento geral observado para os grãos de Co, sendo que ambos, momento e campos hiperfinos perdem intensidade próximos à superfície, numa proporção semelhante à observada anteriormente.

Considerando agora os sítios em que um dos Co da primeira vizinhança foram substituídos pela impureza, vemos que a influência exercida pelo Fe se dá no mesmo sentido do que o observado para o dímero, mas a alteração decorrente desta influência parece não seguir uma sistemática, uma vez que as variações são de magnitude diferente em cada caso. Em particular, para o campo hiperfino, é interessante notar que as diferenças estão entre 0.3 e 1.2 T. Como vimos no capítulo 2, medidas experimentais de campos hiperfinos de Co *fcc* com impurezas de Fe mostram haver uma intensificação de 0.9 T [36] quando se substitui um Co por um Fe na primeira vizinhança. Os valores obtidos aqui não estão muito distantes deste, mas não obtivemos uma diferença constante. Esta diferença de comportamento não é inesperada, uma vez que neste caso temos também a influência dos Cu na própria impureza de Fe, o que faz com que a interação seja diversa em cada situação. Olhando agora para os demais átomos de Co, temos que também há um decréscimo do momento na maioria dos sítios de Co, o que mostra que a influência da impureza tem alcance maior do que apenas a primeira vizinhança. Quanto aos campos hiperfinos, é interessante notar que a impureza, conquanto intensificasse o CH de seus primeiros vizinhos de Co, faz com que haja uma perda de intensidade na maioria dos demais.

Por fim apresentamos, na tabela 21, os valores obtidos para as impurezas de Fe nas várias situações.

*Tabela 21 - Momentos magnéticos locais ( $\mu$ , em unidades de  $\mu_B$ ) e campos hiperfinos (CH, em unidades de T) nos sítios de Fe para grãos de Co com uma impureza de Fe em hospedeiro Ag.*

sistema	$\mu$	HF
Fe-Co	2.97	-12.6
Fe <sup>0</sup> Co <sub>12</sub>	3.07	-25.4
Fe <sup>1</sup> Co <sub>12</sub>	3.06	-18.1
Fe <sup>0</sup> Co <sub>18</sub>	3.05	-24.4
Fe <sup>1</sup> Co <sub>18</sub>	3.05	-21.6
Fe <sup>2</sup> Co <sub>18</sub>	3.05	-17.4
Fe <sup>0</sup> Co <sub>42</sub>	2.98	-26.0

Vemos, então, que os momentos magnéticos encontrados mantêm-se praticamente inalterados em todos os casos. Este comportamento reflete o fato de que a banda majoritária do Fe está praticamente preenchida e a minoritária praticamente vazia e, portanto, o momento está saturado. Já para os campos hiperfinos, observamos aqui um comportamento semelhante para o Fe do que havia sido observado para o Co, havendo uma sensível diminuição de seu valor para sítios de interface. Medidas experimentais de espectros Mössbauer ref.[6, 7] sugerem que os campos hiperfinos de impurezas de Fe em grãos de Co em Ag seriam de -31 T para átomos no interior dos grãos e teriam valores entre -25.3 e -29.0 T nos sítios de interface. Além disso, estas medidas mostram um aumento no valor do CH para grãos maiores. Os valores encontrados não mostram um acordo muito bom com os valores sugeridos por espectroscopia Mössbauer, nem obtivemos um aumento dos CH para os grãos maiores. No entanto, encontramos que as razões entre os campos dos átomos mais externos e os átomos de Fe centrais dos grãos com 13 e 19 átomos são 0.7 e 0.9, respectivamente, enquanto que as razões experimentais estão entre 0.8 e 0.9. Esses resultados mostram que, assim como no caso dos grãos de Co, embora não consigamos reproduzir exatamente as magnitudes dos CH, reproduzimos bastante bem as tendências gerais seguidas pelos CH nestas situações. Assim, podemos dizer que o comportamento hiperfino do Fe nestes sistemas é similar ao do Co.

Cabe notar que não termos apresentado nesta seção as contribuições parciais para os momentos e para os CH. Consideramos desnecessário fazê-lo pelo fato de que o papel destas contribuições, bem como suas tendências, mostraram-se semelhantes aos casos discutidos anteriormente. Pelos mesmos motivos, não apresentamos também as densidades de estados.

## 5.6 Grãos de Fe em Ag

Vamos, nesta seção, apresentar nossos resultados para impureza isolada e grãos de Fe em Ag. Como dissemos anteriormente, observou-se na literatura de que os espectros Mössbauer de ligas heterogêneas Fe-Ag seriam semelhantes aos encontrados para sistemas em que no lugar de Fe houvesse ligas de Fe e Co [46]. Assim, resolvemos estender nosso estudo com o objetivo principal de comparar os campos hiperfinos devidos a grãos de Fe com os encontrados para as impurezas de Fe nos grãos de Co. Calculamos, então, grãos de Fe com até 43 átomos, pois foram estes os grãos considerados no estudo de grãos de Co com impureza de Fe apresentados na seção anterior.

Na tabela 22, apresentamos os valores obtidos para os momentos magnéticos locais nos sítios de Fe para impureza isolada, dímero Fe-Fe e grãos em Ag. Vemos, em primeiro lugar, que há uma excelente concordância no momento encontrado para impureza isolada comparado-se com o valor da literatura de  $3.06 \mu_B$  obtido utilizando-se o método KKR-GF [67]. Para o dímero, temos que a presença de um segundo átomo de Fe diminui ligeiramente o momento. No caso dos grãos, temos também que a presença de outros átomos de Fe nas vizinhanças leva a uma pequena diminuição dos momentos locais. Além disso, os grãos de Fe apresentam momentos bastante parecidos, mas ligeiramente maiores perto da interface.

Comparando com os valores da tabela 21, obtidos no caso dos grãos de Co com impureza de Fe, vemos que os valores são ligeiramente maiores nos grãos de Fe e que o comportamento é oposto ao encontrado nos outros grãos

estudados, onde os momentos diminuem na interface, se assemelhando ao observado para *clusters* livres. Uma possível razão para este comportamento diferenciado é o fato de as bandas do Fe estarem posicionadas num região mais alta em energia do que as do Co e, portanto, mais distantes das da Ag, como podemos ver no gráfico 8. Desta maneira, a interação entre os átomos de Fe e do hospedeiro seriam menores do que nos casos anteriores, tornando estes sistemas mais parecidos com os *clusters* livres do que os demais.

*Tabela 22 - Momentos magnéticos locais ( $\mu$ , em unidades de  $\mu_B$ ) nos sítios de Fe para impureza isolada, dímero e grãos com 13, 19 e 43 átomos de Fe em Ag. O sítio central está denotado Fe0, os átomos da sua n-ésima vizinhança por Fen.*

sítio	Número de átomos de Fe				
	1	2	13	19	43
Fe0	3.07	2.92	2.86	2.90	2.88
Fe1			2.94	2.92	2.87
Fe2				2.96	2.88
Fe3					2.91

É interessante observar, entretanto, que muito embora os momentos totais sigam uma tendência contrária à observada para os demais sistemas, as contribuições parciais também neste caso tendem a ser menos intensas em sítios mais externos, como podemos ver na tabela 23.

*Tabela 23 - Contribuições parciais por orbital para os momentos magnéticos locais ( $\mu$ , em unidades de  $\mu_B$ ) nos sítios de Fe para impureza isolada, dímero e os grãos de  $Fe_nAg$  ( $n=13,19,43$ ).*

sítio		Número de átomos de Fe				
		1	2	13	19	43
Fe0	<i>s</i>	0.03	0.02	-0.03	-0.03	-0.04
	<i>p</i>	0.03	0.01	-0.10	-0.09	-0.12
	<i>d</i>	3.01	0.90	2.99	3.03	3.04
Fe 1	<i>s</i>			0.00	-0.01	-0.03
	<i>p</i>			-0.02	-0.05	-0.09
	<i>d</i>			2.96	2.99	2.99
Fe 2	<i>s</i>				0.00	-0.02
	<i>p</i>				-0.01	-0.06
	<i>d</i>				2.97	2.99
Fe 3	<i>s</i>					0.00
	<i>p</i>					-0.02
	<i>d</i>					2.90

Os campos hiperfinos calculados, colocados na tabela 24, mostram razoável concordância com medidas experimentais encontrados na literatura, a menos do encontrado para a impureza isolada. Neste caso, os valores experimentais são de -3.6 T [70] e -1.2 T [71]. Estas diferenças estão para além do erro esperado por usarmos a aproximação de densidade local, que é de aproximadamente 5 T, conforme colocado no capítulo 3. Além disso, nosso resultado concorda bem com outro valor teórico da literatura, de aproximadamente -10 T [66]. Assim, é provável que esta discrepância se deva a uma complexidade adicional deste sistema em particular. Uma possibilidade a ser considerada é a de que os sítios medidos tivessem defeitos adicionais, o que pode gerar alterações nos valores de CH. Num trabalho anterior [97], investigamos uma discrepância semelhante para impureza de Co em Mo, a qual pareceu ser devida a possíveis inhomogeneidades das amostras.

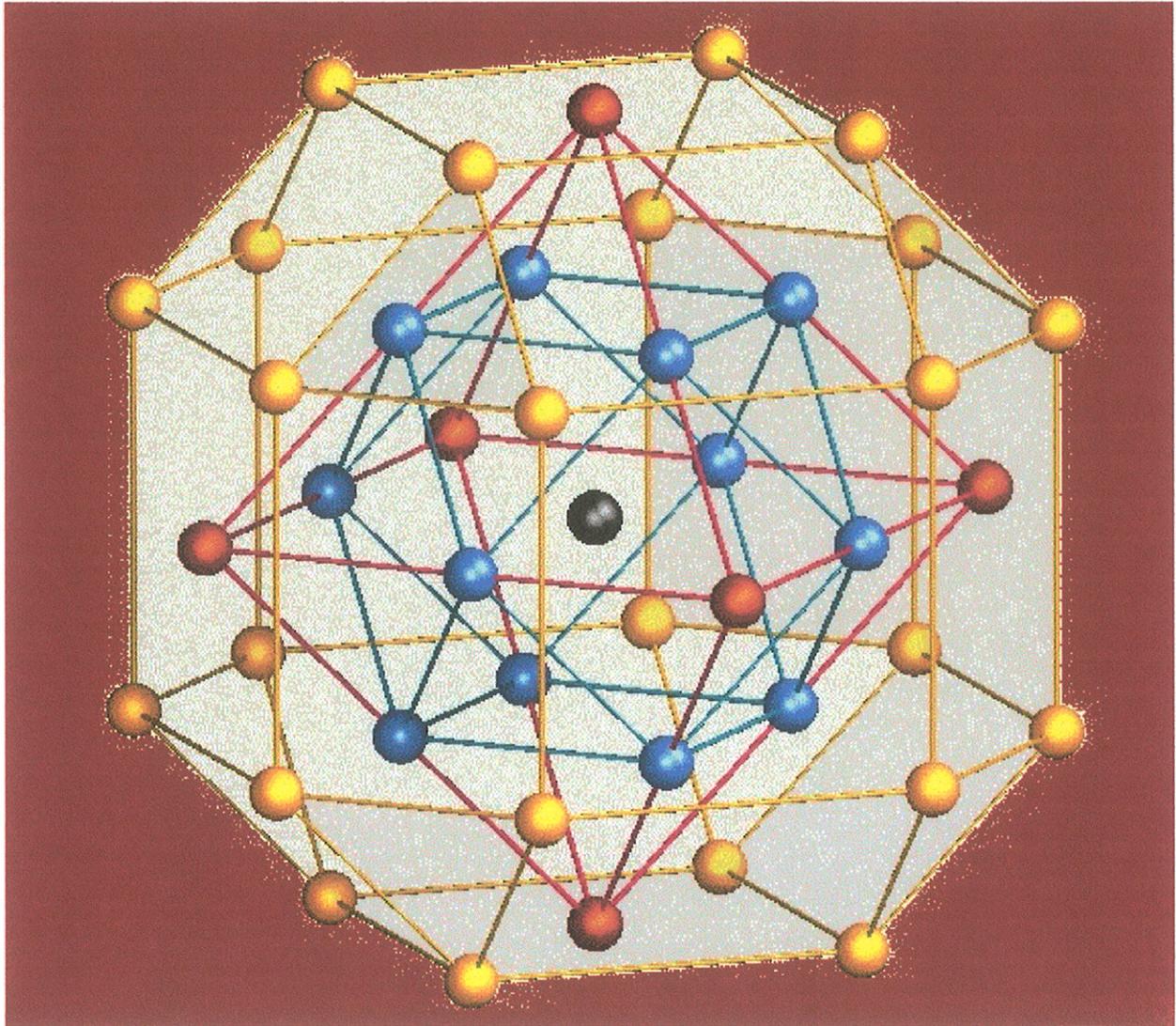
Na ref.[98], atribui-se a átomos de Fe em pequenos precipitados o campo hiperfino de -30.3 T. Em relação a este valor, os que obtivemos parecem estar superestimados, uma vez que nos sítios mais internos dos grãos calculados o

CH chega a -37.2 T. Mas, nas refs.[42, 43] os valores de CH médios observados, variam entre -21 e -35 T com o aumento do grão, o que se mostra em excelente acordo com o que obtivemos. Nossos resultados também mostram uma tendência de aumento do CH médio para grânulos maiores e vemos, dos resultados individuais, que isto deve-se a um aumento significativo nos valores dos CH para sítios mais internos e ao fato de, nos grãos maiores, a contribuição destes sítios se tornar preponderante.

*Tabela 24 - Campos hiperfinos médios ( $\langle CH \rangle$ ) e em cada sítio de Fe (todos em unidades de T) para impureza isolada e grãos com 13, 19 e 43 átomos de Fe em Ag. O sítio central está denotado Fe0, os átomos da sua  $n$ -ésima vizinhança por Fe $n$ . Todos os valores estão dados em T.*

sítio	Número de átomos de Fe				
	1	2	13	19	43
$\langle CH \rangle$	-10.9	-13.6	-23.3	-26.7	-27.6
Fe0	-10.9	-13.6	-34.0	-33.9	-37.2
Fe1			-22.4	-27.7	-35.5
Fe2				-23.5	-30.0
Fe3					-22.6

Comparando agora com os resultados obtidos para os sítios de Fe nos grãos de Co, vemos que os CH são mais intensos quando a vizinhança é de Fe, sendo que, para os átomos centrais, este valor difere de quase 10 T nos três casos. Para a posição de interface do grão menor, a diferença é de 4 T e, nas posições correspondentes aos átomos Fe1 e Fe2 do grão com 19 Fe, 6 e 5 T, respectivamente. Estes resultados mostram haver uma diferença sensível entre as magnitudes dos CH nos dois casos, mas, o comportamento hiperfino se mostra semelhante àquele encontrado para todos os casos estudados.



**Figura 3** – Representação esquemática de um grão composto por um átomo central e suas três primeiras vizinhanças (num total de 43 átomos). O sítio central está representado pela esfera preta, seus primeiros vizinhos por esferas azuis, os segundos, por vermelhas e os terceiros por esferas amarelas.

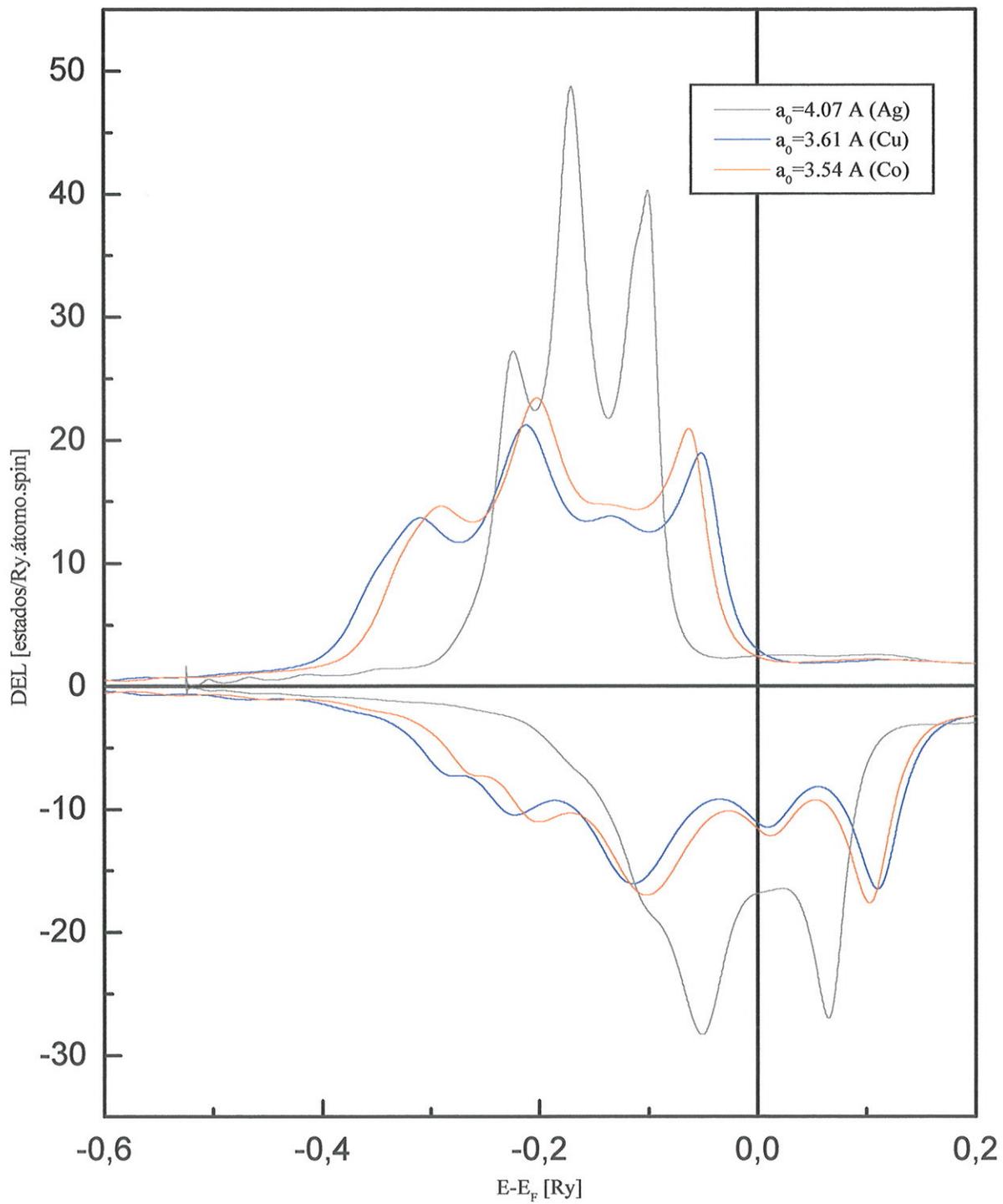


Gráfico 1 - Densidades de estados locais para Co fcc com diferentes parâmetros de rede.

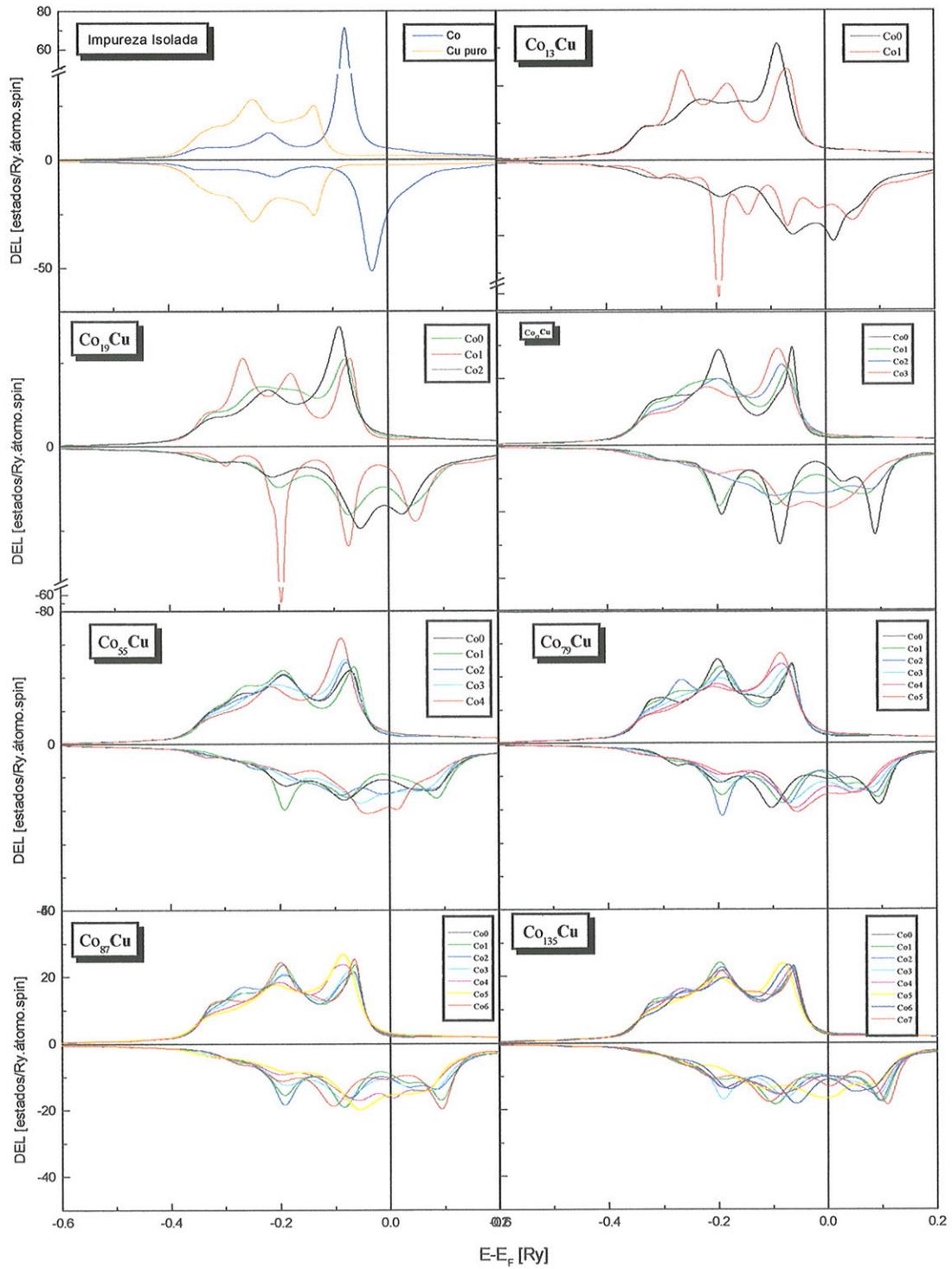


Gráfico 2- Densidades de estados locais para impureza isolada e grãos de Co em hospedeiro Cu.

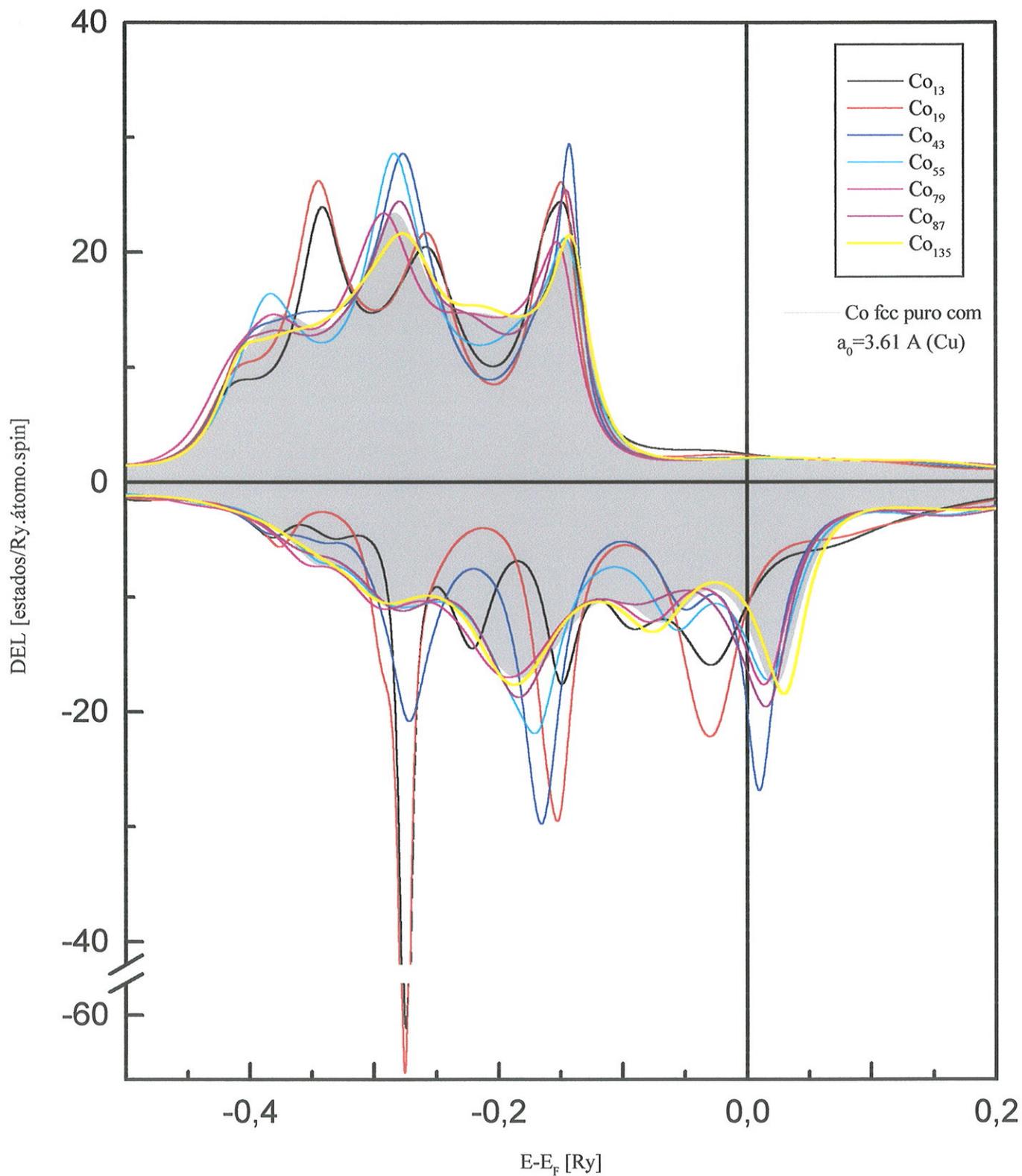


Gráfico 3- Comparação entre as densidades de estados dos átomos centrais de Co em Cu com a encontrada para Co fcc de mesmo parâmetro de rede.

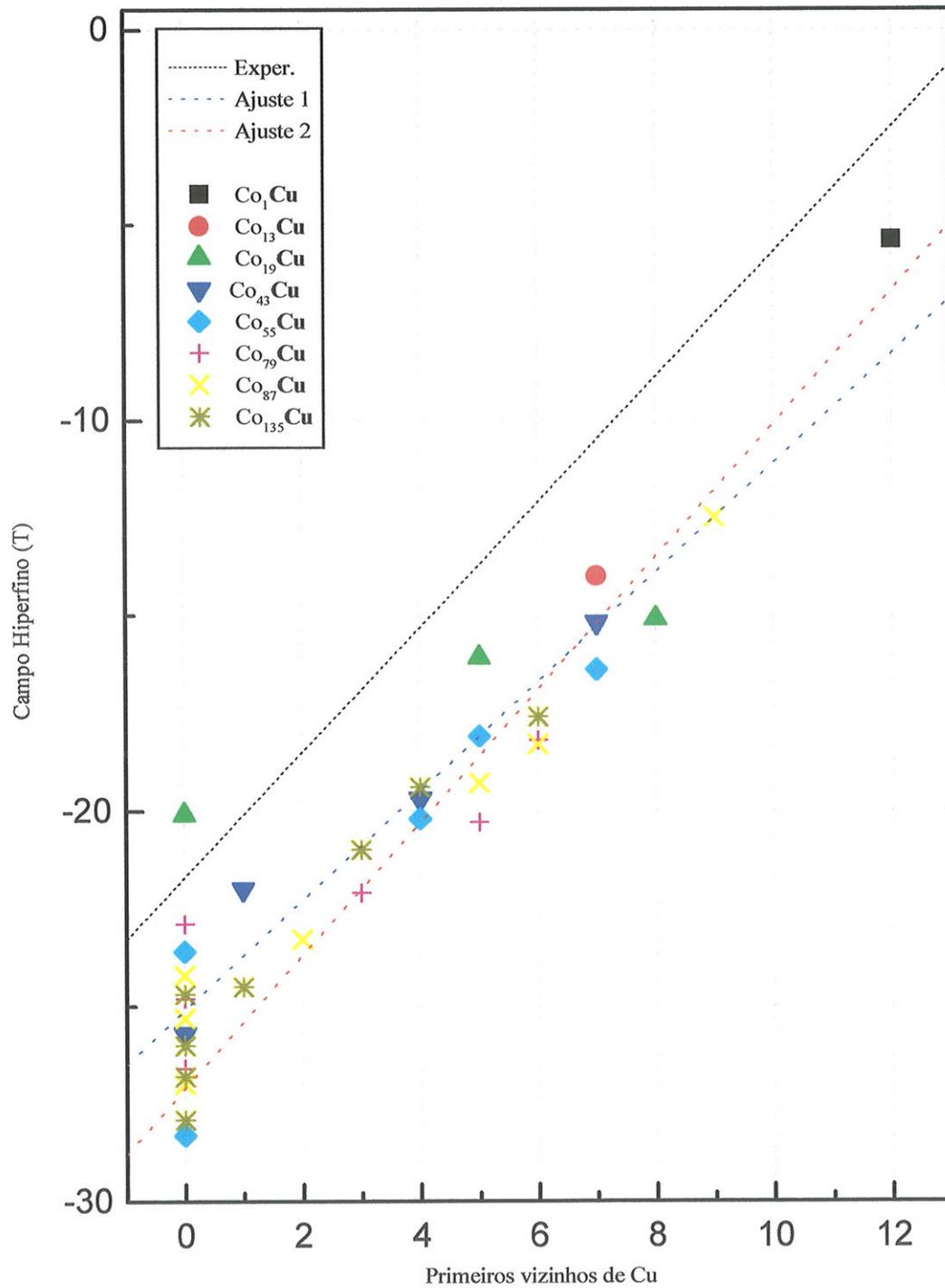


Gráfico4 - Campos hiperinos nos sítios de Co para os grãos  $Co_nCu$  em função do número de átomos de hospedeiro em sua primeira vizinhança. Os ajustes acrescidos para comparação estão explicados no texto.

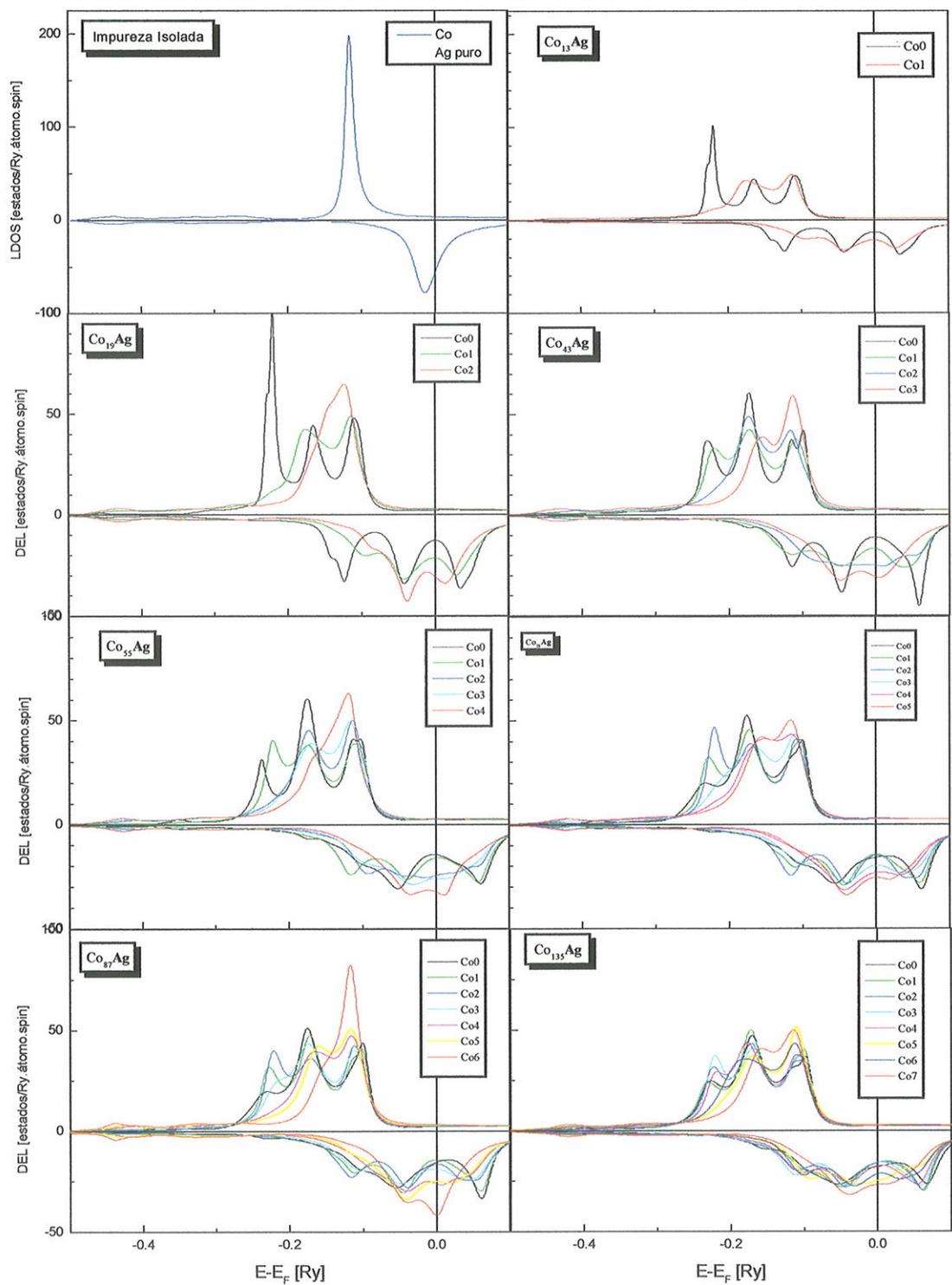


Gráfico 5 - Densidades de estados locais para impureza isolada e para grãos de Co em Ag fcc.

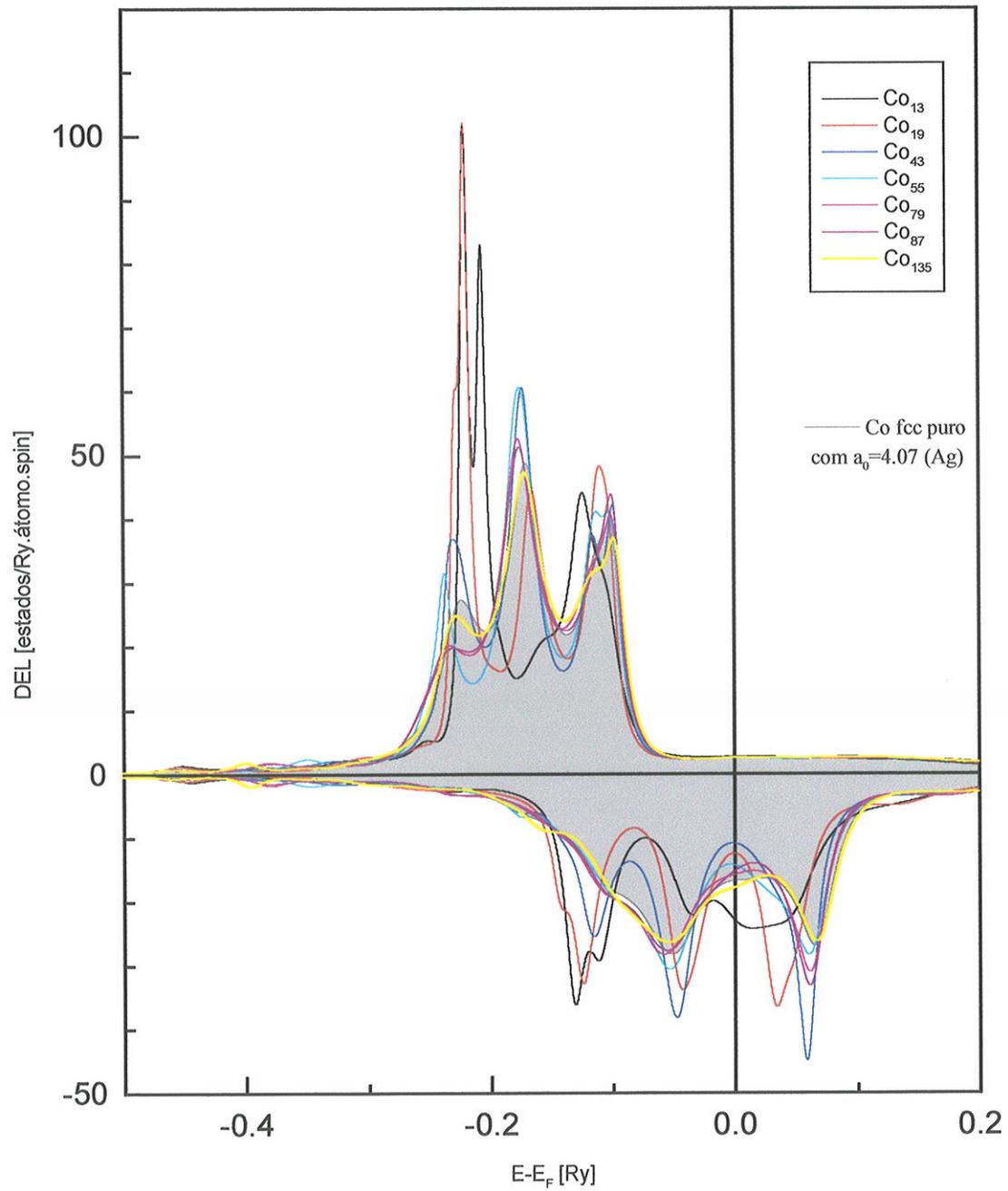


Gráfico 6- Comparação entre as densidades de estados dos átomos centrais de Co em Ag com a encontrada para Co fcc de mesmo parâmetro de rede.

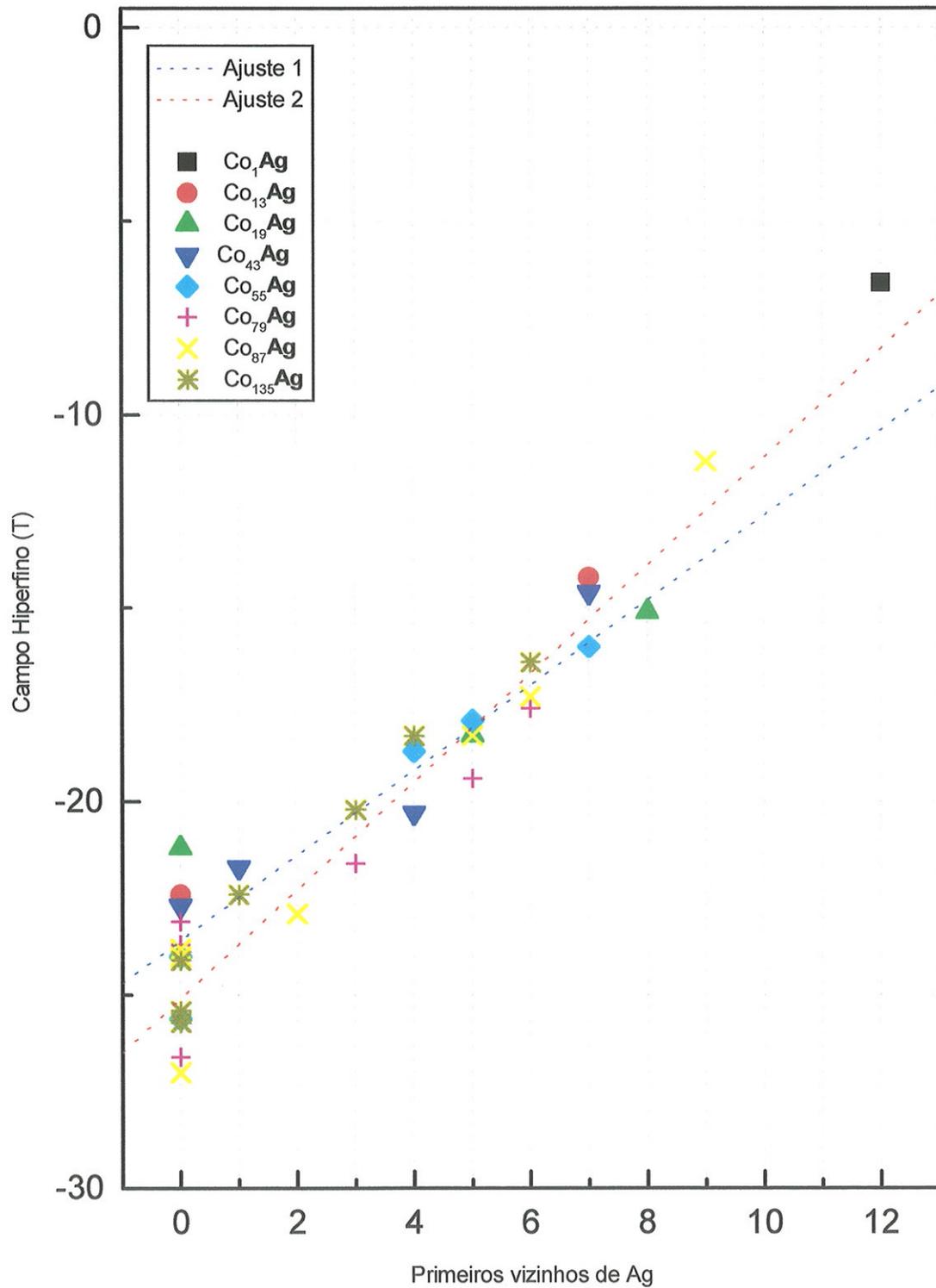


Gráfico 7 - Campos hiperinos nos sítios de Co para os grãos  $\text{Co}_n\text{Ag}$  em função do número de átomos de hospedeiro em sua primeira vizinhança. Os ajustes acrescentados para comparação estão explicados no texto.

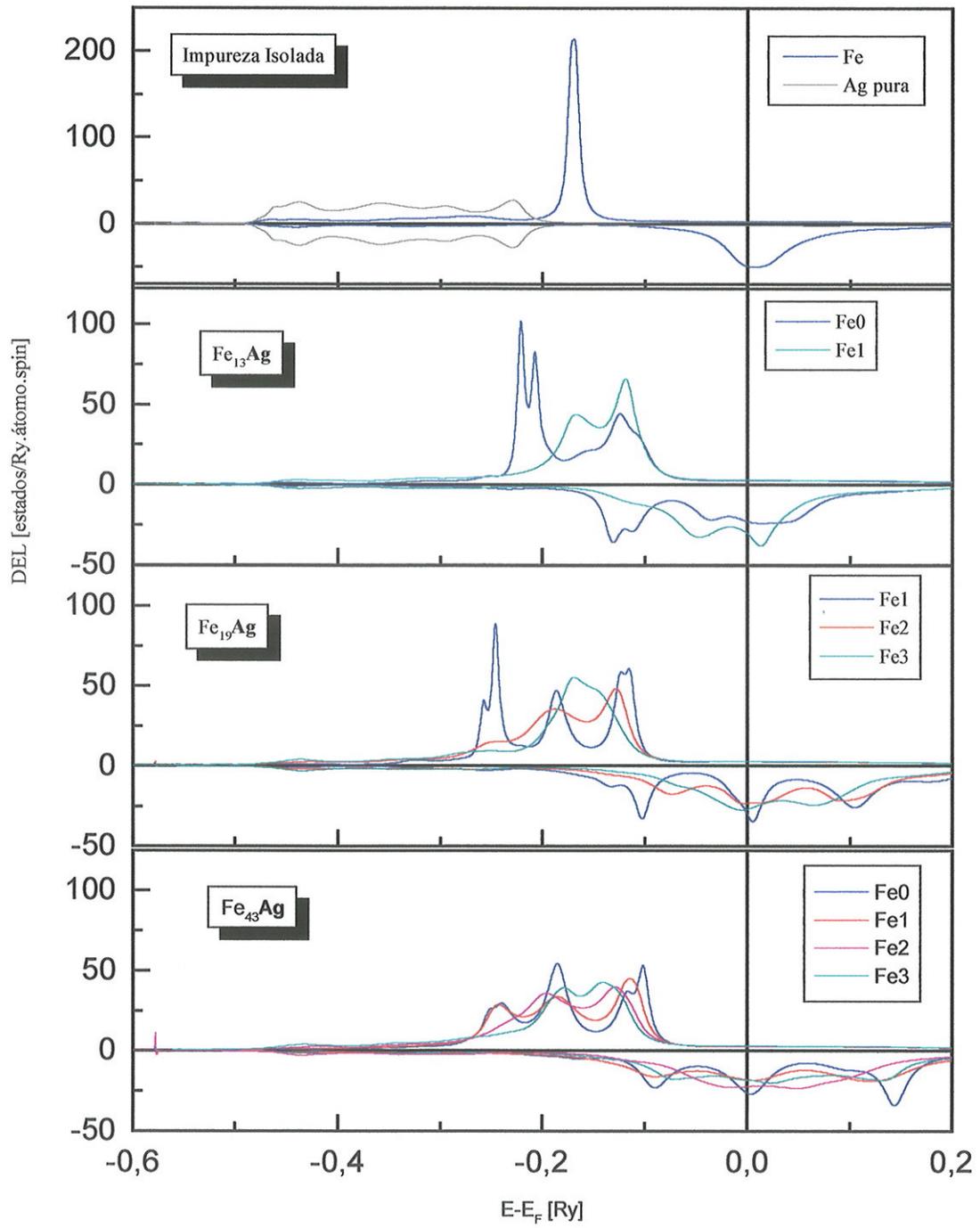


Gráfico 8 - Densidades de estados locais para impureza isolada e grãos de Fe em Ag fcc.

# Capítulo 6

## Conclusões

Utilizando um método de primeiros princípios, calculamos os momentos magnéticos locais e os campos hiperfinos de grãos de Co em matriz de Ag e Cu. Para hospedeiro Ag, investigamos também impurezas de Fe em alguns destes grãos e grãos de Fe. Em comparação com os valores experimentais sugeridos na literatura, nossos resultados conseguiram reproduzir bastante bem as tendências gerais, embora para os campo hiperfinos nem sempre se obtivesse uma boa concordância nas magnitudes.

Este trabalho procurou estudar a evolução destas grandezas com o aumento no tamanho dos grãos, comparar os comportamentos para matriz Cu e Ag e identificar mecanismos que regessem tais comportamentos, e seu resultado pode auxiliar na caracterização magnética e estrutural destes sistemas. Ao que sabemos, este é o primeiro estudo sistemático seguindo este tipo de enfoque encontrado na literatura.

Os resultados obtidos para momentos magnéticos mostrou, inicialmente, haver um aumento da magnetização média para grãos de Co em Cu, enquanto que para matriz de Ag esta se mantém praticamente constante em todas as situações consideradas. Para ambos os hospedeiros, encontramos que todas as contribuições parciais para os momentos magnéticos, bem como sua soma, tendem a diminuir nas proximidades da interface dos grãos, quando os átomos de Co passam a ter um número maior de átomos do hospedeiro

nas suas vizinhanças. Outra característica das contribuições parciais é a de os momentos  $d$  se alinharem antiparalelos aos momentos  $s$  e  $p$ . A diferença observada nas magnetizações médias deve-se, então, ao fato de que os átomos de Cu exercem uma influência maior nos momentos do Co do que a Ag, uma vez que estes tendem a diminuir os momentos do átomos nos grãos em maior proporção e para um número maior de vizinhanças. Assim sendo, corrobora-se no caso da Ag a forma de avaliação de tamanho de grão utilizada na literatura, em que se supõe momentos constantes para os átomos de Co. Ademais, este resultado mostra que no caso do Cu isso pode não ser necessariamente muito apropriado para tal avaliação.

A tendência de diminuir-se a magnetização para sítios mais externos é inversa à seguida por clusters livres, uma vez que a perda de coordenação na superfície causa um aumento da mesma. Em estudos teóricos anteriores encontrados literatura, em que foram utilizados métodos e abordagens diferentes das que utilizamos, não foi encontrada esta inversão de comportamento. Um ponto importante da diferença entre as abordagens utilizadas naqueles estudos e a nossa é a descrição do hospedeiro, a qual é feita explicitamente apenas em nosso método. Assim, podemos concluir que o estudo destes grãos requer uma descrição apropriada das interações com o hospedeiro, a qual é indispensável para a obtenção das tendências corretas.

A partir das densidades de estados locais, pudemos divisar um processo existente com o aumento do grão, em que os átomos de Co tendem a ser cada vez mais parecidos entre si, tendendo suas densidades a serem semelhantes à do Co fcc puro. Já para os campos hiperfinos, para ambas as matrizes, observamos haver uma influência fundamental do número de primeiros vizinhos de Cu ou Ag. Na análise de nossos resultados, encontramos uma concordância excelente com a suposição da literatura de que cada novo átomo de hospedeiro nesta vizinhança acarretaria uma diminuição de cerca de 1.6 T na magnitude do CH do Co. No entanto, nossos resultados mostram ainda que, embora este pareça ser o comportamento dominante, há uma influência

remanescente devida à configuração de vizinhanças mais distantes. Notamos ainda, que os CH de átomos internos tendem a ser parecidos com o do Co fcc , enquanto que os da interface tendem a exibir valores em torno de -15 T.

Analisando impurezas de Fe em grãos de Co em Ag, encontramos ainda que a presença da impureza faz diminuir levemente os momentos e aumentar a intensidade dos campo hiperfinos do Co nestes grãos. Observamos que os comportamentos da impureza são similares aos encontrados para os átomos de Co, mas as magnitudes são maiores e os momentos são ainda mais estáveis com relação à vizinhança local.

Finalmente, temos que os momentos magnéticos locais dos átomos dos grãos de Fe apresentaram comportamento inverso ao obtido anteriormente, sendo ligeiramente maiores para posições mais internas dos grãos. No entanto, é interessante notar que as contribuições parciais s, p e d ainda tendem a perder intensidade perto da interface, embora sua soma siga a tendência inversa. Para os campos hiperfinos, observamos a manutenção das mesmas tendências satisfeitas anteriormente.

# Apêndice A

## O Método de Recorrência

O método de recorrência foi introduzido por Haydock et al. [99] para o cálculo de propriedades eletrônicas de sólidos, e é um algoritmo que consiste em efetuar uma mudança de base que permita reescrever a hamiltoniana como uma matriz tridiagonal para calcular os seus autovalores. A sua eficiência está condicionada a termos uma hamiltoniana esparsa.

Como queremos que nesta base a hamiltoniana seja tridiagonal, cada elemento  $|u_n\rangle$  deve interagir somente com os elementos anterior e posterior  $|u_{n-1}\rangle$  e  $|u_{n+1}\rangle$ . A relação de recorrência é definida como:

$$H|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle + b_{n+1}|u_{n+1}\rangle + b_n|u_{n-1}\rangle \quad (\text{A.1})$$

sendo  $H$  a hamiltoniana e  $\{a_n, b_n\}$  os coeficientes que descrevem a interação dos  $|u_n\rangle$  com  $|u_{n+1}\rangle$  e  $|u_{n-1}\rangle$ . Determinam-se os  $a_n$  e  $b_n$  através da imposição de que o conjunto

$\{|u_n\rangle\}$  seja ortonormal e da escolha  $b_0 = 0$  e  $|u_{-1}\rangle = 0$ , para um dado  $|u_0\rangle$  inicial.

Dentro destas condições, encontram-se:

$$a_n = \langle u_n | H | u_n \rangle, \quad (\text{A.2})$$

$$b_{n+1}^2 = [\langle u_n | (H - a_n) - \langle u_{n-1} | b_n] [(H - a_n) | u_n \rangle - b_n | u_{n-1} \rangle] \quad (\text{A.3})$$

e

$$|u_{n+1}\rangle = \frac{(H - a_n)|u_n\rangle - b_n|u_{n-1}\rangle}{b_{n-1}} \quad (\text{A.4})$$

Dentro deste método, para calcular a densidade de estados referente ao orbital  $|\phi_{m,R}\rangle$ , onde  $R$  nos dá o sítio em que se localiza e  $m$  denota o orbital ( $m = 1\dots 9$ ), escolhe-se o primeiro elemento da nova base,  $|u_0\rangle$  como :

$$|u_0\rangle = |\phi_{m,R}\rangle \quad (\text{A.5})$$

Para este orbital, temos :

$$n_0(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}\{G_0(E)\}, \quad (\text{A.6})$$

sendo  $G_0$  o primeiro elemento da diagonal principal da matriz

$$G(E) = (E.I - H)^{-1} \quad (\text{A.7})$$

assim,

$$G_0(E) = \langle u_0 | (E.I - H)^{-1} | u_0 \rangle \quad (\text{A.8})$$

Que é dada explicitamente pela expressão:

$$G_0(E) = \frac{1}{(E - a_0 - \frac{b_1^2}{(E - a_1 - \frac{b_2^2}{(E - a_2 - \frac{b_3^2}{(E - a_3 - \frac{b_4^2}{\ddots}})}})}}} \quad (\text{A.9})$$

Em princípio, esta cadeia termina quando encontra-se um coeficiente  $b_n = 0$ , entretanto, podemos inferir que quanto maior o  $n$ , menor será a importância de  $|u_0\rangle$  na sua construção, dado ele ser um orbital localizado. Assim, na maioria dos casos de interesse, não é preciso continuar a transformação até que  $b_n = 0$ , e podemos definir um parâmetro de corte  $LL$ , a partir do qual a contribuição será desprezada. Esta fração continuada

dará uma densidade de estados contínua quando infinita, e discreta quando truncada.

Queremos um espectro contínuo, e não é eficiente calcular esta fração infinita. Uma forma de contornar este problema é truncarmos a fração usando um terminador que represente os termos eliminados. Ou seja, a reescrevemos da seguinte maneira :

$$G_0(E) = \frac{1}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{E - a_1 - \frac{b_2^2}{\ddots \frac{b_{LL}^2}{E - a_{LL-1} - t(E)}}}} \quad (\text{A.10})$$

Onde  $t(E)$  é um terminador que representa os termos para  $|u_N \rangle$ ,  $N > LL$ . Várias escolhas são possíveis para este terminador, o de Beer e Pettifor [100] é a que utilizamos. Nesta escolha, assumimos que para  $N > LL$ ,  $a_N = a$  e  $b_N = b$ . Conseqentemente,

$$t(E) = \frac{b^2}{E - a - t(E)} \quad (\text{A.11})$$

$$t(E) = \frac{1}{2}[E - a \pm \sqrt{(E - a)^2 - 4b^2}] \quad (\text{A.12})$$

Desta maneira produzimos um espectro contínuo para a  $n_0(E)$  no intervalo  $a_{LL} - 2b_{LL} < E < a_{LL} + 2b_{LL}$  e a densidade de estados local para o orbital  $|u_0 \rangle$  inicial é calculada pela expressão A.7. A densidade local de estados,  $N_{RL}(E)$  é encontrada, então, repetindo este processo para todos os orbitais centrados no mesmo sítio.

# Apêndice B

## O Formalismo LMTO-ASA

Resolver o problema de autovalores seguindo o procedimento descrito no capítulo 3 está vinculado à utilização da base ‘tight-binding’ (TB) do formalismo LMTO-ASA. Nesta seção mostraremos como se contrói esta base e como estão definidos os parâmetros citados na seção anterior. Para isso, vamos inicialmente descrever a construção da base canônica, à partir da qual será contruída a base TB.

Como este formalismo já foi tratado de forma rigorosa na literatura [85, 89, 101] nos limitaremos aqui a apresentar apenas os resultados mais relevantes para a compreensão do mesmo.

Notamos ainda que esta exposição foi extraída da ref.[38].

### B.1 O Formalismo na Base Canônica

Para resolver o problema de autovalores é importante utilizar um conjunto de base conveniente. No formalismo LMTO-ASA, procuramos construir uma base  $\{\chi_i\}$  que seja independente de energia e que também seja capaz de descrever o sistema com um número pequeno de funções. Nesta seção e na próxima, mostraremos como construir o conjunto de base com tais características.

Dada a base  $\{\chi_i\}$ , escrevemos o problema da seguinte maneira:

$$(H - EO)u = 0 \quad (\text{B.1})$$

onde

$$O_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle \quad (\text{B.2})$$

e

$$H_{ij} = \langle \chi_i | \nabla^2 + V | \chi_j \rangle \quad (\text{B.3})$$

E temos as soluções do problema escritas como:

$$\psi_j = \sum_i \chi_i(\vec{r}) u_{ij}(\vec{r}) \quad (\text{B.4})$$

sendo  $u_{ij}$  os coeficientes desta expansão.

Mas, estamos procurando uma base na qual poucas funções sejam suficientes para expandirmos as soluções do problema. Uma forma de garantir isso é fazer com que estas sejam parecidas com as soluções do problema. Por isso, construiremos a base a partir das soluções da equação de Schrödinger em cada sítio. Para isso consideramos inicialmente um potencial tipo ‘muffin-tin’, em que toma-se um potencial esfericamente simétrico dentro de esferas  $\Omega_R$  centradas nos sítios  $R$ , e um potencial constante na região intersticial, ou seja, entre as esferas.

Outra característica necessária das funções de base é que estas sejam contínuas e diferenciáveis. Para garantir isso, construiremos um conjunto de funções, que chamaremos de funções envelope, para dar as condições de contorno nas esferas. Em princípio, pode-se usar um conjunto qualquer, mas é conveniente escolhê-lo de maneira tal que este possa ser comparado de maneira imediata com o conjunto de base, como passamos a descrever a seguir.

Para contruir as funções envelope, toma-se inicialmente uma esfera isolada no sítio  $R$ , com potencial nulo no seu exterior. Neste caso, a equação de Schrödinger fora da esfera resume-se à equação de Laplace, que tem soluções:

$$K_{RL}(r_R) = Ar_R^{-l-1}Y_{lm}(r_R) + Br_R^l Y_{lm}(r_R) \quad (\text{B.5})$$

onde  $L = l, m$  denota o orbital e

$$\vec{r}_R = \vec{r} - \vec{R} \quad (\text{B.6})$$

Antes de passarmos à construção das funções, observamos que o formalismo do modo como o estamos apresentando aqui é o desenvolvimento na base canônica. A partir deste momento, denotaremos pelo superscrito zero todos os parâmetros relacionados a esta base.

A função envelope é escolhida como sendo a solução regular no infinito

$$K_{RL}^0(r_R) = r_R^{-l-1}Y_{lm}(r_R) \quad (\text{B.7})$$

Mas, como queremos utilizá-la para dar as condições de contorno nas esferas, vamos escrevê-la em termos de funções centradas em cada esfera  $\Omega_R$  do sólido. Para isso começamos definindo:

$$\Theta(\Omega_R) = \begin{cases} 1 & r_R \in \Omega_R \\ 0 & r_R \notin \Omega_R \end{cases}$$

Agora definiremos as funções em termos das quais a função envelope será escrita. A primeira delas é a própria função original, mas definida como nula fora da esfera  $\Omega_R$  :

$$|K_{RL}^0 \rangle = K_{RL}^0(r_R)\Theta(\Omega_R) \quad (\text{B.8})$$

A outra é definida apenas nas regiões intersticiais, e se anula no interior das esferas :

$$|K_{RL}^i \rangle = K_{RL}^0[1 - \sum_R \Theta(\Omega_R)] \quad (\text{B.9})$$

Por fim, tomamos soluções regulares na origem centradas em cada sítio, e definimos à partir delas funções que se anulam fora das esferas:

$$|J_{RL}^0 \rangle = \frac{1}{2(2l+1)} r_R^l Y_{lm}(r_R) \Theta(\Omega_R) \quad (\text{B.10})$$

Escrevemos assim a função envelope associada ao sítio  $R$  em termos destas funções dadas nas expressões B.8 a B.10, e usamos o índice  $\infty$  para explicitar que ela está definida em todo o espaço :

$$|K_{RL}^\infty \rangle = |K_{RL}^0 \rangle - S_{RL,R'L'}^0 |J_{R'L'}^0 \rangle + |K_{RL}^i \rangle \quad (\text{B.11})$$

sendo  $S_{RL,R'L'}^0$  os coeficientes desta expansão, que denominamos matriz de estrutura canônica. Temos que  $S_{RL,RL}^0 = 0$ . Os demais coeficientes dependem apenas das distâncias entre os sítios, e têm seus valores tabelados na literatura [89].

Dentro da aproximação da esfera atômica (ASA), todo o volume do sólido é ocupado pelas esferas, assim, não há interstícios. Logo, o termo  $|K_{RL}^i \rangle$  da expressão B.11 desaparece. Em notação vetorial, onde cada função RL é o elemento da linha RL do vetor, e os coeficientes RL,R'L', os elementos da matriz correspondente, a função envelope toma a forma :

$$|K^\infty \rangle = |K^0 \rangle - |J^0 \rangle S^0 \quad (\text{B.12})$$

Encontradas as funções envelope, passamos a construir a base  $\{\chi_i\}$ . Integrando a equação de Schrödinger dentro da esfera, teremos as soluções radiais  $\varphi_{RL}(E, r_R)$  e suas derivadas com relação à energia  $\dot{\varphi}_{RL}(E, r_R)$ , que são definidas somente dentro da esfera  $R$ . Mas queremos funções de base independentes de energia, então a construímos a partir de uma expansão em série de Taylor das  $\varphi_{RL}(E, r_R)$  em torno de uma energia  $E_\nu$ , e tomamos apenas os dois primeiros termos desta expansão. É nesta aproximação que reside o fato de este ser um método linear. Temos assim :

$$\varphi_{RL}^0(E, r) = [1 + (E - E_\nu)o_{RL}^0]\varphi_{RL}(E, r) \quad (\text{B.13})$$

Como veremos adiante, os coeficientes  $o_{RL}^0$  são determinados pelas condições de contorno, exigindo-se que as funções de base  $\chi_{RL}^0$  sejam contínuas e diferenciáveis. Escolhemos para formar a base as funções  $\varphi_{RL}^0(E_\nu, r_R)$ , assim, omitindo o índice  $E_\nu$  para simplificar a notação, teremos:

$$\varphi_{RL}^0(r_R) = \varphi_{RL}(r_R) \quad (\text{B.14})$$

e

$$\dot{\varphi}_{RL}^0(r_R) = [\dot{\varphi}_{RL}(r_R) + o_{RL}^0\varphi_{RL}(r_R)] \quad (\text{B.15})$$

onde

$$\dot{\varphi}_{RL}(r_R) = \left. \frac{\partial \varphi_{RL}(E, r_R)}{\partial E} \right|_{E=E_\nu} \quad (\text{B.16})$$

Escrevemos a função de base convenientemente na forma:

$$\chi_{RL}^0(r_R)^\infty = \varphi_{RL}^0(r_R) + \sum_{R'L'} \dot{\varphi}_{RL}^0(r_R)h_{RL,R'L'}^0 \quad (\text{B.17})$$

Sendo que os coeficientes  $h_{RL,R'L'}^0$  serão determinados em função das condições de contorno. Aqui também o índice  $\infty$  denota a função estar definida em todo o espaço. Ou, em notação vetorial:

$$|\chi^0 >^\infty = |\varphi^0 > + |\dot{\varphi}^0 > h^0 \quad (\text{B.18})$$

e

$$|\dot{\varphi}^0 > = |\dot{\varphi} > + |\varphi > o^0 \quad (\text{B.19})$$

Como dissemos anteriormente, a base ficará completamente definida através das condições de contorno, que estão expressas em termos dos

coeficientes  $o^0$  e  $h^0$ . Portanto, para completar sua construção, falta apenas determinar seus valores dos coeficientes  $o^0$  e  $h^0$ , o que será feito a seguir.

Define-se  $W(a, b)$  como o wronskiano de  $a$  e  $b$  calculado em  $r = s$ , sendo  $s$  neste caso o raio da esfera de Wigner-Seitz, temos que

$$W(a, b) = s^2[a(s)b'(s) - a'(s)b(s)] \quad (\text{B.20})$$

sendo

$$f'(s) = \frac{\partial f}{\partial r} \Big|_{r=s} \quad (\text{B.21})$$

Agora podemos determinar  $o_{RL}^0$  e  $h_{RL}^0$  exigindo que as funções de base e envelope tenham a mesma derivada logarítmica no contorno das esferas. Esta condição é satisfeita se [89]:

$$h^0 = -\frac{W(K, \varphi)}{W(K, \dot{\varphi})} + \sqrt{\frac{2}{a}} W(J, \varphi) S^0 W(J, \varphi) \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (\text{B.22})$$

onde  $a$  é um parâmetro de escala, e

$$o^0 = -\frac{W(J, \dot{\varphi})}{W(J, \varphi)} \quad (\text{B.23})$$

Suprimimos os índices  $R$  e  $L$  para não carregar a notação.

Para encontrar as matrizes  $O^0$  e  $H^0$ , utilizaremos as seguintes propriedades das funções  $|\varphi_{RL}\rangle$  e  $|\dot{\varphi}_{RL}\rangle$  [85]:

$$\langle \varphi_{RL} | \varphi_{RL} \rangle = 1 \quad (\text{B.24})$$

$$\langle \varphi_{RL} | \dot{\varphi}_{RL} \rangle = 0 \quad (\text{B.25})$$

$$(-\nabla^2 + V - E_\nu) |\varphi_{RL}\rangle = 0 \quad (\text{B.26})$$

$$(-\nabla^2 + V - E_\nu) |\dot{\varphi}_{RL}\rangle = |\varphi_{RL}\rangle \quad (\text{B.27})$$

Escrevendo  $|\chi^0\rangle^\infty$  nas expressões de  $O^0$  e  $H^0$

$$O^0 = {}^\infty\langle \chi^0 | \chi^0 \rangle^\infty \quad (\text{B.28})$$

e

$$H^0 = {}^\infty\langle \chi^0 | \nabla^2 + V | \chi^0 \rangle^\infty \quad (\text{B.29})$$

em termos de  $|\varphi_{RL}\rangle$  e  $|\dot{\varphi}_{RL}\rangle$ , conforme dadas nas equações eq.B.14 e B.15, e utilizando as propriedades nas equações B.24 a B.27, encontramos  $O^0$  e  $H^0$  explicitamente em termos de  $o^0$  e  $h^0$ , como segue:

$$O^0 = 1 + o^0 h^0 + (o^0 h^0)^\dagger + (o^0 h^0)^\dagger (o^0 h^0) \quad (\text{B.30})$$

e

$$H^0 = h^0 + h^{0\dagger} o^{0\dagger} h^{0\dagger} + E_\nu O^0 \quad (\text{B.31})$$

Assim podemos montar a equação

$$(H^0 - E O^0) u^0 = 0 \quad (\text{B.32})$$

que é a equação de autovalores especificada para a base canônica.

Em princípio, a solução do problema se daria pela resolução desta equação. No entanto, o procedimento que utilizamos no RS-LMTO-ASA só será eficiente se a hamiltoniana for esparsa, e esta característica não é garantida quando utilizamos esta base. Para contornar isso vamos procurar uma nova base a partir desta que nos permita solucionar o problema de acordo com o procedimento descrito na seção anterior.

## B.2 As bases TB e ortogonal

Descrevemos na seção anterior como é encontrada a base canônica no formalismo LMTO-ASA. Agora, passamos a descrever como se encontram

as bases TB e ortogonal a partir dela. Novamente, apresentaremos apenas os resultados principais pelo fato de uma discussão mais extensa já ter sido realizada na literatura [89, 85]

Os diferentes conjuntos de base desse formalismo estão relacionados através de combinações lineares de suas funções. Podemos encontrar uma nova base  $\{\bar{\chi}_i\}$  com as características que desejamos através de uma escolha apropriada dos chamados parâmetros de mistura,  $Q$ , que relacionam a nova base com a base canônica, e que denotaremos aqui sem o superscrito zero para não sobrecarregar a notação.

Em primeiro lugar, encontramos a matriz de estrutura referente à nova base a partir dos parâmetros de mistura e da matriz da base canônica, que definimos na expressão B.11, seguindo a relação:

$$\bar{S} = S(1 - \bar{Q}S)^{-1} \quad (\text{B.33})$$

As novas funções envelope são construídas com as soluções da equação de Schrödinger fora da esfera, misturando-se as soluções regulares com as irregulares na origem, as quais foram dadas nas equações B.9 e B.10. Escrevemos sua expressão de forma análoga à expressão da função envelope da base canônica (equação B.12):

$$|\bar{K}\rangle^\infty = |K\rangle - |\bar{J}\rangle \bar{S} \quad (\text{B.34})$$

onde, para que esta expressão tivesse a forma desejada, foi definido:

$$|\bar{J}\rangle = |J\rangle - |K\rangle \bar{Q} \quad (\text{B.35})$$

E as funções de base tomam a forma

$$|\bar{\chi}\rangle = |\varphi\rangle - |\dot{\varphi}\rangle \bar{h} \quad (\text{B.36})$$

sendo

$$|\dot{\varphi}\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle \bar{o} \quad (\text{B.37})$$

Analogamente a  $o^0$  e  $h^0$ , dados nas equações B.22 e B.23, os novos coeficientes  $\bar{o}$  e  $\bar{h}$  serão determinados de modo a garantir a continuidade e a diferenciabilidade das funções de base, com isso [84]:

$$\bar{h} = \frac{-W(K, \varphi)}{W(K, \dot{\varphi})} + \sqrt{\frac{2}{a}} W(\bar{J}, \varphi) \bar{S} W(\bar{J}, \varphi) \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (\text{B.38})$$

e

$$\bar{o} = -\frac{W(\bar{J}, \varphi)}{W(\bar{J}, \dot{\varphi})} \quad (\text{B.39})$$

Para seguir a notação da literatura passaremos agora a denotar com uma barra superior a base TB, que é contruída procurando valores para os parâmetros  $\bar{Q}$  que a tornem o mais localizada possível. Estes valores foram encontrados empiricamente, variando  $\bar{Q}$  na expressão B.33 de forma que a matriz  $\bar{S}$  seja localizada. Verificou-se que os valores de  $\bar{Q}$  para cada  $l$  eram aproximadamente constantes para todas as estruturas, e tinham os valores [89]:

$$\bar{Q}_s = 0.3485$$

$$\bar{Q}_p = 0.05303$$

$$\bar{Q}_d = 0.010714$$

Nesta nova base, a hamiltoniana será [84] :

$$H = E_\nu + \left[ -\frac{W(K, \varphi)}{W(K, \dot{\varphi})} + \sqrt{\frac{2}{a}} W(\bar{J}, \varphi) \bar{S} W(\bar{J}, \varphi) \sqrt{\frac{2}{a}} \right] \quad (\text{B.40})$$

ou,

$$H = \bar{C} + \Delta^{-1/2} \bar{S} \Delta^{1/2} \quad (\text{B.41})$$

onde definimos:

$$\bar{C} = E_\nu - \frac{W(K, \varphi)}{W(K, \bar{\varphi})} \quad (\text{B.42})$$

e

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{2}{c}} W(\bar{J}, \varphi) \quad (\text{B.43})$$

Desta maneira, construímos a hamiltoniana TB, com as caracteísticas desejadas para o procedimento que utilizamos no RS-LMTO-ASA.

A outra base de interesse é a base ortogonal, que é determinada exigindo-se que a matriz de sobreposição  $O$  seja aproximadamente igual à matriz identidade. Esta condição é satisfeita se tomamos, na equação B.39,  $\bar{o} = 0$ .

É importante colocar que utilizando a aproximação de primeira ordem em energia as bases TB e ortogonal são coincidentes [89]. Isso nos permite trabalhar na representação ortogonal, mas expressar a hamiltoniana em termos dos parâmetros localizados da base TB. Logo, falta apenas mostrar a relação entre os parâmetros de potencial destas duas bases para que as grandezas necessárias ao cálculo autoconsistente fiquem determinadas.

Pode-se mostrar [84] que os parâmetros  $Q_l$  são diferentes em cada sítio não equivalente e, para uma dada energia  $E_\nu$ , estão relacionados com os parâmetros TB através da equação

$$\frac{\Delta^{1/2}}{\bar{\Delta}^{1/2}} = 1 - (\bar{Q} - Q) \frac{\bar{C} - E_\nu}{\bar{\Delta}} = \frac{C - E_\nu}{\bar{C} - E_\nu} \quad (\text{B.44})$$

conforme colocamos no capítulo.

## Bibliografia

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A Fert, F. Nguyen, F. van Dan, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A Friederich e J. Chazelas; *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [2] J. M. Daughton; *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 334 (1999).
- [3] A. E. Berkowitz, M. J. Carey, J. R. Michell, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten and G. Thomas; *Phys Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
- [4] J. Q. Xiao, J. S. Jiang and C. L. Chien; *Phys Rev. Lett.* **68**, 3749 (1992).
- [5] J. Verheynder, G. L. Zhang, J. Destoker, A. Vantomme, W. Deweerd, K. Milants, T. Barancira and H. Pattyn; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 1316 (1996).
- [6] J. Verheyden, J. Destoker, G. Neuttiens and H. Pattyn; *J. Magn. Magn. Mater.* **148**, 113 (1995).
- [7] J. Verheyden, S. Bukshpan, J. Destoker, A. Vantomme, W. Deweerd, K. Milants, T. Barancira G. L. Zhang e H. Pattyn; *Europhys. Lett.* **37**, 25 (1997).
- [8] G. L. Zhang, J. Verheyden, W. Deweerd, G. E. S. Koops e H. Pattyn; *Phys. Rev. B* **58**, 3026 (1998).

- [9] E. A. M. van Alphen and W. J. M. de Jonge; Phys. Rev. B **51**, 8182 (1995).
- [10] M. Malinowska, W. Wójcik, S. Nadolski, E. Jedryka, C. Mény, P. Panissad, M. Knobell, A. D. C. Viegas, J. E. Schmidt; J. Magn. Magn. Mater. **198-199**, 599 (1999).
- [11] W. Zhang e R. Yang; Phys. Lett. A **255**, 343 (1999).
- [12] R. Yang, W. Zhang e W. J. Song; J. Appl. Phys. **84**, 2044 (1998).
- [13] Rong Yang e W. J. Song; Phys. Stat Sol (b) **206**, 797 (1998).
- [14] S. Zhang e P. M. Levy; J. Appl Phys. **73**, 5315 (1993).
- [15] Ju. H. Kim, J. Q. Xiao, C.L. Chien, Z. Teseanovie e L. Xing; Solid State Commun. **89**, 157 (1994).
- [16] D. Altbir, J. d'Albuquerque e Castro, P. Vargas, K. Kopinga, e W. J. M. de Jonge; Phys. Rev. B **54**, R 6823 (1996).
- [17] R. N. Nogueira e H. M. Petrilli; a ser publicado.
- [18] R. N. Nogueira e H. M. Petrilli; Phys. Rev. B **60**, 4120 (1999).
- [19] C. L. Chien; Annu Rev. Mater Sci. **25**, 129 (1995).
- [20] G. L. Zhang e H. Pattyn; Hyp. Int. **113**, 165 (1998).
- [21] F. Jorgensen; J. Magn. Magn. Mater. **193**, 1 (1999).
- [22] M. H. Clark; J. Magn. Magn. Mater. **193**, 8 (1999).
- [23] W. Andriessen; J. Magn. Magn. Mater. **193**, 11 (1999).
- [24] S. B. Luitjens; J. Magn. Magn. Mater. **193**, 17 (1999).
- [25] B. K. Middleton; J. Magn. Magn. Mater. **193**, 24 (1999).

- [26] D. E. Speliotis ; J. Magn. Magn. Mater. **193**, 29(1999).
- [27] J. M. D. Coey; J. Magn. Magn. Mater. **196**, 1(1999).
- [28] J. Gregg et al J. Magn. Magn. Mater. **175**, 1 (1997).
- [29] S. Rubin, M. Holdennied, H. Micklitz; Europhys. J. B **5**, 23 (1998).
- [30] R. Ohigashi, E. Kita, M. B. Salamon, A. Tasaki; Jpn. Appl. Phys **36**, 684 (1997).
- [31] B. Idzikowski, U. K. Rossler, E. Eckert, K. Nenkov, K-H Muller; Europhys Lett. **45**, 714 (1999).
- [32] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto e F. Vinai; Phys. Rev. B **52**, 15398 (1995).
- [33] E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva e M. Knobel; Phys. Rev. B **56**, 6086 (1997).
- [34] A. D. C. Viegas, J. Geshev, L. S. Dorneles, J. E. Schmidt e M. Knobel, J. Appl. Phys. **82**, 3047(1997).
- [35] M. A. Uimiror, A Yu. Yermakov, V. V. Serikov, Ayu. Korobeinikov e A. K. Shtolz; Phys. Stat. Sol (a). **126**, 337 (1998).
- [36] C. Mény, E. Jedryka e P. Panissod; J. Phys. Cond. Matt. **5**, 1547 (1993).
- [37] R. Clarke, D. Barlett, F. Tsui, B. Chen, C. Uher; J. Appl. Phys. **75**, 174 (1994).
- [38] R. N. Nogueira, " Estudo de propriedades locais nas impurezas de *Fe* ou *Co* em ligas de *Nb* E *Mo*". Dissertação de mestrado apresentada no IFUSP (1992).
- [39] M. S. Rogalski, M. M. Pereira de Azevedo e J. B. Souza; J. Magn. Magn. Mater. **163**, L257 (1996).

- [40] A. Y. Yermanov et al; Mat. Sci. Forum **225-227**, 147 (1996).
- [41] C. Larica, E. Baggio-Saitovitch and S. K. Xia; Hyp. Int. **66**, 339 (1991).
- [42] S. K. Xia, C. Larica, E. Baggio-Saitovitch; Hyp. Int. **69**, 717 (1991).
- [43] C. L. Chien and K. M. Unruh; Phys. Rev. B **28**, 1214 (1983).
- [44] T. Ono, N. Hosoiito e T. Shinjo; J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2874 (1994).
- [45] G. Longworth e R. Jain; J. Phys. F. **8**, 993 (1978).
- [46] P. Auric, S. R. Teixeira, B. Dieny, A. Chamberod, O. Redon; J. Magn. Mater. **146**, 153 (1995).
- [47] S. R. Teixeira et al; J. Phys: Condens. Matter. **6**, 5545 (1994).
- [48] J. Z. Jiang et al; Nanostruct. Mater. **9**, 543 (1997).
- [49] P. M. Marcus e V. L. Morussi; Sol. Stat. Commun. **55**, 971 (1985).
- [50] J. Janak, Solid State Commun. **25**, 53 (1978).
- [51] J. M. Sandratskii e J. Kubler; Phys. Rev. B **47**, 5854 (1993).
- [52] A. M. N. Niklasson, B. Johansson, H. L. Skriver; Phys. Rev. B **59**, 63373 (1999).
- [53] M. Tischer, O. Hjosrtstan, D. Arvanits, J. Hunter Dunn, F. May, K. Baberschke, J. Trygg, J. M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson; Phys. Rev. Lett. **75**, 1602 (1995).
- [54] D. Guezburger e D. E. Ellis; Phys. Rev. B **51**, 12519 (1995).
- [55] Y. Kakehashi e N. Kimura; Phys. Rev. B **60**, 3316 (1999).
- [56] W. Keune, T. Ezawa, W. A. A. Macedo, U. Glos, K. P. Scletz; Phisica B **161**, 269 (1989).

- [57] D. Guenzburger e D. E. Ellis; Phys. Rev. B **52**, 13390 (1995).
- [58] R. Podloucky, R. Zeller e P. H. Dederichs; Phys. Rev. B **22**, 5777 (1980).
- [59] B. J. Braspenning, R. Zeller, A. Loddler, P. H. Dederichs; Phys. Rev. B **29**, 703 (1984).
- [60] B. Dritler, H. Ebert, R. Zeller e P. H. Dederichs; Phys. Rev. B **39**, 633 (1989).
- [61] X. Chuanyun, Y. Jinlong, D. Kaiming e W. Kelin; Phys. Rev. B **55**, 3677 (1997).
- [62] N. Stefanou e N. Papanikolaou; J. Phys. Conds. Matter **3**, 3777 (1991).
- [63] W. D. Brewer; Low Temp. Nucl. Orient, Ed. por N. J. Stone e H. Postma (Elsevier Sci. Publisher B. V., 1986).
- [64] I. Kramer e G. Bergmann; Z. Phys. B - Condens Matter **47**, 321 (1982).
- [65] P. G. Gonzales, L. A. Terrazos, H. M. Petrilli e S. Frota-Pessôa; Phys. Rev. B **57**, 7148 (1998).
- [66] T. Beuerle, K. Hummler, C. Elsässer e M. Fähnle; Phys. Rev. B **49**, 8802 (1994).
- [67] N. Papanikolaou, N. Stefanou, R. Zeller e P. H. Dederichs; Phys. Rev. B **46**, 10858 (1992).
- [68] Oswald, R. Zeller, P. J. Braspenning and P. H. Dederichs; J. Phys F **15**, 193 (1985).
- [69] T. Hoshino, W. Shweika, R. Zeller e P. H. Dederichs; Phys. Rev. B **47**, 5106 9 (1993).
- [70] T. A. Kitchens e R. D. Taylor; Phys. Rev. B **9**, 344 (1974).

- [71] J. G. Pérez-Ramires e P. Steiner; J. Phys. F **7**, 1573 (1977).
- [72] K. Miúra, H. Kimura e S. Imanaga; Phys. Rev. B **50**, 10335 (1994).
- [73] N. Fujima e S. Sakurai; J. Phys. Soc. Jap **68**, 586 (1999).
- [74] Z. Li e B. Gu; Phys. Rev. B **47**, 13611 (1993).
- [75] J. Guevara, F. Parisi, A. M. Llois, M. Weissmann; Phys. Rev. B **55**, 13283 (1997).
- [76] J. Guevara, A. M. Llois, M. Weissman; Rev. Mexic. de Fís. 44 sup. **3**, 29 (1998).
- [77] J. Guevara, A. M. Llois, M. Weissmann; Phys. Rev. Lett. **81**, 5306 (1998).
- [78] Ch. Wursch, C. Stamm, S. Egger, D. Pescia, W. Baltensperger e J. S. Helman; Nature **389**, 937 (1997).
- [79] Z.Q. Li, Y. Hashi, Y. Kawazoe; J. Magn. Magn. Mat. **167**, 123 (1997).
- [80] Z. Q. Li, Y. Kawazoe, Y. Hashi; Mat. Sci. and Eng. A **217/218**, 299 (1996).
- [81] P. R. Peduto, S. Frota-Pessôa, and M. S. Methfessel, Phys. Rev. B **44**, 13 283 (1991).
- [82] J. Duarte, Jr., P. R. Peduto e S. Frota-Pessôa, Rev. Bras. Fís. **21**, 101 (1991).
- [83] S. Frota-Pessôa, Phys. Rev. B **46**, 14570 (1992).
- [84] P. R. Peduto, "Cálculo autoconsistente de estrutura eletrônica no espaço direto". Dissertação de mestrado apresentada no IFUSP (1990).

- [85] S.Ferreira; "Parametrização LMTO-ASA no cálculo de estrutura eletrônica de metais de transição". Dissertação de mestrado apresentada no IFUSP (1989).
- [86] P. Hohenberg e W. Kohn; Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [87] W. Kohn e L. J. Shan; Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [88] V. von Barth e L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972).
- [89] O. K. Andersen, O. Jepsen e O. Goetzl, em "Highlights of condensed matter theory", ed. por F Bassani, F.Fumi and M.P. Tosi (Worth-Holland, Amsterdam, 1985).
- [90] H. M. Petrilli e S.Frota-Pessôa; Phys. Rev. B **48**, 7148 (1993)
- [91] L.A. de Mello, H.M.Petrilli e S.Frota-Pessôa; J. Phys. Condens. Matter **5**, 8935 (1993).
- [92] H.M.Petrilli e S.Frota-Pessôa; J. Phys. Condens. Matter **2**, 135 (1990).
- [93] S.Frota-Pessôa, L.A. de Mello, H.M.Petrilli e A.B.Klautau; Phys. Rev. Letters **71**, 4206 (1993).
- [94] R. N. Nogueira e H. M. Petrilli; Phys. Rev. B **53**, 15071 (1993)
- [95] S. Legoas, "Estudo de propriedades magneticas e hiperfinas de impurezas em sistemas metalicos complexos".Tese de doutorado defendida no IFUSP (1998).
- [96] V. Dupis, J. Tuaille, B. Prevel, A. Perez e P. Melinon; Z. Phys. D **40**, 155 (1997).
- [97] R. N. Nogueira e H. M. Petrilli; Hyperfine Interactions (a ser publicado).
- [98] T. Lucinski, D. Elefant, G. Reiss e P. Verges; J. Magn. Magn. Mater. **162**, 29 (1996).

- [99] R.Haydok, in "Solid State Physics", edited by H. Ehrenreich, F. Seitz e D. Turnbull, vol. 5, 216 (Academic, New York, 1980).
- [100] N.Beer, D. Pettifor, "The Recursion Method and the Estimation of Local Densities", from "Electronic Estructure of Complex Systems"- Plenum (1982).
- [101] H.G.Skriver; "The LMTO method" (Berlim, 1984).