



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Programa de Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

**Estudo do Ferromagnetismo em Semicondutores Magnéticos
Diluídos Aplicado ao *GaMnAs***

Rogério da Silva Neves

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como parte necessária para obtenção do grau de Mestre em Física.

Outubro – 2007

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Estudo do Ferromagnetismo em Semicondutores Magnéticos
Diluídos Aplicado ao *GaMnAs***

Rogério da Silva Neves

Orientador:

Prof. Dr. Antônio Ferreira da Silva

Co-orientador:

Prof. Dr. Ram Kishore

Abstract

In this work we study the magnetization of the diluted semiconductor (DMS) *GaMnAs* as a function of temperature from the electronic density of states of impurities band. The results obtained agree to experimental results and other theoretical results. We discuss the form of the magnetization curves varying the concentration of impurities. We use the formalism of Matsubara and Toyozawa, much used to describe properties of non-magnetic semiconductors, to describe the properties of magnetic semiconductors.

Resumo

Neste trabalho estudamos a magnetização do semicondutor magnético diluído (DMS) *GaMnAs* como função da temperatura e da densidade de estados da banda de impurezas. Os resultados obtidos concordam com resultados experimentais e outros resultados teóricos. Discutimos a forma das curvas de magnetização variando a concentração de impurezas. Utilizamos o formalismo de Matsubara e Toyozawa, muito utilizado para descrever propriedades de semicondutores não magnéticos, para descrever as propriedades de semicondutores magnéticos.

Agradecimentos

Especialmente

A minha família pelo apoio que me deram todos esses anos.

Aos professores Dr. Antônio Ferreira e Dr. Ram Kishore, pela orientação e pela proposta de um tema de grande interesse, que tanto me motivou a desenvolver este trabalho de mestrado e ainda me motiva a continuar desenvolver um futuro trabalho de Doutorado.

Aos professores Dr. Iuri Pepe, Dr. Denis David e Dr. Jailton Almeida pelas valiosas discussões que muito me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Propriedades Óticas (LaPO) pelas discussões e pela convivência, indispensáveis para o desenrolar deste trabalho.

A todos os professores que contribuíram para minha formação no Instituto de Física da UFBA.

A Valtério e Eraldina pela ajuda na biblioteca.

(Este trabalho foi financiado pela CAPES)

Dedico este trabalho aos meus pais
Gilberto e Maria

Índice

| | |
|---|-----------|
| Introdução | 1 |
| 1 Semicondutores | 2 |
| 1.1 Bandas de Energia. | 2 |
| 1.2 Densidade de Estados. | 4 |
| 1.3 Semicondutores de Gap Direto e Gap Indireto. | 7 |
| 1.4 Impurezas Doadoras e Aceitadoras | 9 |
| 1.5 Modelo Tight Binding | 12 |
| 2 Magnetismo | 17 |
| 2.1 Regras de Hund. | 17 |
| 2.2 Modelo de Heisemberg. | 22 |
| 2.3 Campo de Weiss. | 32 |
| 2.4 Ferromagnetismo. | 35 |
| 2.5 Antiferromagnetismo. | 43 |
| 3 Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS) | 56 |
| 3.1 Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS) | 56 |
| 3.2 Ferromagnetismo em Semicondutores Magnéticos Desordenados. | 60 |
| 4 Formalismo Matsubara e Toyozawa | 64 |
| 4.1 Sistemas com Desordem Espacial | 64 |
| 4.2 Modelo Teórico | 68 |
| 4.3 Resultados | 71 |
| 5 Conclusão | 82 |
| Apêndice A | 83 |
| Apêndice B | 89 |

| | |
|-------------------|----|
| Referências | 92 |
|-------------------|----|

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| 1.1 Níveis de energia em função da separação atômica. | 3 |
| 1.2 Representação esquemática dos estados que são ocupados pelos elétrons por nível e energia. | 4 |
| 1.3 Densidade de estados (DOS), função distribuição Fermi-Dirac e a concentração de portadores em função da energia (n) para uma, duas e três dimensões. | 7 |
| 1.4 Em (a) transição do elétron do máximo da banda de valência ao mínimo da banda e condução, o vetor de onda é conservado durante o processo. Em (b), o vetor de onda não é conservado durante o processo de ansiação | 8 |
| 1.5 Esquema de bandas do <i>GaAs</i> (gap direto) e do Si (gap indireto). | 9 |
| 1.6 Estrutura cristalina do semiconductor <i>GaAs</i> dopados com íons de Mn^{+2} | 10 |
| 1.7 Representação esquemática dos níveis de energia introduzido dentro da banda de gap devido à presença de impurezas doadoras e aceitadoras. | 11 |
| 2.1 Componente do momento angular m_l sobre a direção z | 18 |
| 2.2 Interação spin-órbita entra os momentos angulares | 22 |
| 2.3 Curva semi-empírica de Bethe-Slater descrevendo a variação da constante de troca em relação à separação interatômica r_{ab} e o raio do preenchimento incompleto da camada $3d$ | 34 |
| 2.4 Magnetização M (em) de alguns sais paramagnéticos complexos contendo Gd^{+3} , Fe^{+3} e Cr^{+3} traçado versus | 37 |
| 2.5 Dependência da temperatura com o recíproco da medida da susceptibilidade. | 39 |
| 2.6 Magnetização espontânea e susceptibilidade em função da temperatura para um ferromagneto (a) e um antiferromagneto (b). | 40 |
| 2.7 Arranjo dos momentos magnéticos em uma célula unitária do ferromagneto YMn_2Ge_2 abaixo da temperatura de Neél $T_N = 395K$. Os círculos brancos representam os átomos Y , os círculos hachuriados representam os átomos Mn e os círculos pretos representa os átomos Ge | 44 |
| 2.8 Dependência da temperatura em função da susceptibilidade magnética em um antiferromagneto com um campo paralelo aplicado e perpendicular a direção de fácil magnetização das duas sub-redes | 47 |

| | | |
|------|--|----|
| 2.9 | Representação esquemática da dependência da temperatura em função da magnetização total em um único cristal antiferromagneto, a anisotropia magnetocristalina é relativamente baixa. O comportamento magnético é mostrado quando são feitas medidas com o campo aplicado na direção difícil curva (a) e na direção fácil curva (b). A direção fácil foi indicada por D. After Gignoux(1992)..... | 52 |
| 2.10 | Dependência da temperatura em função da magnetização total em um único cristal antiferromagneto com anisotropia magnetocristalina muito forte. O comportamento magnético é mostrado quando são feitas medidas com o campo aplicado na direção difícil curva (a) e na direção fácil curva (b). A direção fácil foi indicada por D. After Gignoux (1992) | 54 |
| 3.1 | Dependência da composição Mn na temperatura de transição ferromagnética T_C e a concentração relativa de buracos p . Amostras na fase metálicas são representadas pelos símbolos em preto. | 58 |
| 3.2 | Comparação ente T_C experimental e T_C calculado. As barras de erros para T_C calculado representam os erros envolvidos na determinação da interação de troca e na concentração de portadores. | 58 |
| 3.3 | Magnetização de uma série de amostras como função da temperatura. | 59 |
| 3.4 | Propriedades de várias amostras como função do tempo de recozimento. (a) Resistividade e concentração de portadores das amostras da série A (estimado a partir da resistência Hall) em 300K da difração de raio-X; (b) constante de rede à uma temperatura de 300 K a partir da difração de raio-X; (c) temperatura de transição ferromagnética. | 59 |
| 4.1 | Representação diagramática dos termos da expansão. | 66 |
| 4.2 | As médias de spin S_{Mn} e s_n/p para $J = 112.4 meV$ com concentrações $p = 10\%$ e $x = 0.01 - 0.05$ | 73 |
| 4.3 | As médias de spin S_{Mn} e s_n/p para $J = 224.8 meV$ com concentrações $p = 10\%$ e $x = 0.01 - 0.05$ | 73 |

| | |
|---|----|
| 4.4 As médias de spin S_{Mn} e s_H/p para $J = 337.2 \text{ meV}$ com concentrações $p = 10\%$ e $x = 0.01 - 0.05$ | 74 |
| 4.5 As médias de spin S_{Mn} e s_H/p para $J = 449.6 \text{ meV}$ com concentrações $p = 10\%$ e $x = 0.01 - 0.05$ | 74 |
| 4.6 As médias de spin S_{Mn} e s_H/p para $J = 562 \text{ meV}$ $p = 10\%$ com concentrações $x = 0.01 - 0.05$ | 75 |
| 4.7 As médias de spin S_{Mn} e s_H/p para $J = 112.4 \text{ meV}$ com concentrações $x = 2\%$, $p = 5, 10, 25$ e 40% | 76 |
| 4.8 As médias de spin S_{Mn} e s_H/p para $J = 224.8 \text{ meV}$ com concentrações $x = 2\%$, $p = 5, 10, 25$ e 40% | 76 |
| 4.9 As médias de spin S_{Mn} e s_H/p para $J = 337.2 \text{ meV}$ com concentrações $x = 2\%$, $p = 5, 10, 25$ e 40% | 77 |
| 4.10 As médias de spin S_{Mn} e s_H/p para $J = 449.6 \text{ meV}$ com concentrações $x = 2\%$, $p = 5, 10, 25$ e 40% | 77 |
| 4.11 As médias de spin S_{Mn} e s_H/p para $J = 562,0 \text{ meV}$ com concentrações $x = 2\%$, $p = 5, 10, 25$ e 40% | 78 |
| 4.12 Dependência da temperatura crítica com a constante antiferromagnética J para $x = 3\%$ e $p=10\%$ | 78 |
| 4.13 Temperatura crítica em função de x para os valores $J = 112.4 \text{ meV}$ e $p = 0.10$ | 79 |
| 4.14 Temperatura crítica em função de x para os valores $J = 224.8 \text{ meV}$ e $p = 0.10$ | 79 |
| 4.15 Temperatura crítica em função de x para os valores $J = 337,2 \text{ meV}$ e $p = 0.10$ | 80 |
| 4.16 Comparação com os resultados de Berciu & Bhatt [27] e com os dados experimentais [31] para os valores $J = 112,4 \text{ meV}$ e $p = 0,05$ | 80 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.17 | Comparação com os resultados de Berciu & Bhatt [27] e com os dados experimentais [31] para os valores $J = 112,4 \text{ meV}$ e $p = 0,10$ | 81 |
| 4.18 | Comparação com os resultados de Berciu & Bhatt [27] e com os dados experimentais [31] para os valores $J = 112,4 \text{ meV}$ e $p = 0,20$ | 81 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| 2.1 Comparação das mais curtas distâncias Fe-Fe d e as temperaturas de ordenamento magnético encontrada em vários tipo de binários α -Fe e ternários com Fe baseados em compostos intermetálicos. | 35 |
|--|----|

Introdução

Os semicondutores magnéticos diluídos (DMS) exibem unicamente propriedades magnéticas e de transporte que vem do acoplamento entre os spins dos portadores carregados livres e dos momentos magnéticos localizados. Estudos recentes em compostos DMS baseado em *III-V* tais como $In_{1-x}Mn_xAs$ e $Ga_{1-x}Mn_xAs$ tem oferecido uma nova área de pesquisa no campo de semicondutores magnéticos. A introdução de elementos magnéticos em estruturas semicondutoras dos tipos *II-VI* e *III-V* têm um grande potencial em ciência básica e aplicações.

Modernas tecnologias de informações utilizam o grau de liberdade do elétron para processar informação em semicondutores e o grau de liberdade do spin para armazenar informações em materiais magnéticos. O próximo passo é explorar estes dois graus de liberdade possibilitando realizar as novas funcionalidades em dispositivos DMS.

A descoberta da transição ferromagnética em $Ga_{1-x}Mn_xAs$ em temperaturas excedendo $100K$, que é bem acima das temperaturas encontradas em semicondutores *II-VI*, despertou interesse em investigar as propriedades magnéticas dos semicondutores magnéticos diluídos (DMS). Modelos teóricos tentam explicar o ferromagnetismo em tais sistemas, sendo geralmente aceito o modelo das interações RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) para descrever o alinhamento ferromagnético entre os íons de impurezas Mn em $Ga_{1-x}Mn_xAs$. As interações RKKY descreve a interação efetiva entre os íons Mn mediado pelos portadores carregados livres (buracos) que, ao se propagar pelo material, transmite o estado de polarização de um íon que localizado na posição \vec{R}_n para outro localizado na posição \vec{R}_{n+1} . A diferença entre os modelos está no tipo de interações consideradas e também nas aproximações feitas.

Neste trabalho consideramos as interações RKKY utilizando o modelo de Heisenberg com aproximação do campo baseado no formalismo da função de Green de Matsubara e Toyozawa. Estudamos a magnetização espontânea do $Ga_{1-x}Mn_xAs$ em função da temperatura, variando o acoplamento magnético J , a concentração relativa x , e o número de buracos por impurezas p . As curvas de magnetização espontânea descreve a interação antiferromagnética entre os portadores carregados livres (buracos) e os íons de impurezas localizados, resultando em um alinhamento ferromagnético entre os íons de impurezas Mn .

Capítulo 1

Semicondutores

1.1 Bandas de Energia

Para descrever o comportamento dos sólidos é feito um estudo das propriedades físicas dos materiais. Os semicondutores apresentam uma estrutura cristalina, onde seus átomos formam um arranjo periódico. Modelos teóricos têm levado em conta os tipos de estrutura cristalina para descrever suas propriedades. Materiais com estrutura cristalina similares, apresentam propriedades físicas similares. A diferença é determinada pelos parâmetros característicos do material.

Um cristal semicondutor é formado por um arranjo entre os átomos tal que minimize a energia total do sistema, sendo menor quando estes átomos se juntam para formar o cristal semicondutor quando comparado com a energia total desses átomos separados.

Quando os átomos se aproximam para formar o cristal, devido ao princípio de exclusão de Pauli, as funções de onda eletrônicas, não podem estar no mesmo estado quântico, começam a superpor-se, quebrando a degenerescência dos níveis de energia, dando origem às bandas de energia.

A distribuição de energia depende fortemente da distância entre os átomos, conforme mostra a figura 1.1. A banda inferior é chamada de banda de valência e a banda superior é chamada de banda de condução. Elas estão separadas por uma banda proibida de energia, caracterizada por não possuir estados eletrônicos de energia, sendo chamada de gap de banda ou simplesmente gap de energia.

Os materiais isolantes não conduzem corrente elétrica com a aplicação de um fraco campo elétrico externo. Estes cristais, em $T=0K$, apresentam a banda de valência completamente cheia e a banda de condução completamente vazia (Figura 1.2a).

Em um metal, a banda de condução está parcialmente preenchida, e sob efeito de um campo infinitesimal, em um cristal perfeito, os elétrons passam a conduzir (Figura 1.2b).

Em um semicondutor, a banda de valência está completamente cheia em $T = 0 K$. A energia de gap de um semicondutor é pequena, de sorte que, os elétrons podem ser termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução deixando buracos na banda de valência que se comportam como portadores de cargas positivos. Os elétrons na banda de valência e os buracos na banda de valência produzem corrente elétrica com aplicação de um campo elétrico externo. A energia de gap em um semicondutor é da ordem de 1eV enquanto num isolante é superior a 4eV (figura 1.2c).

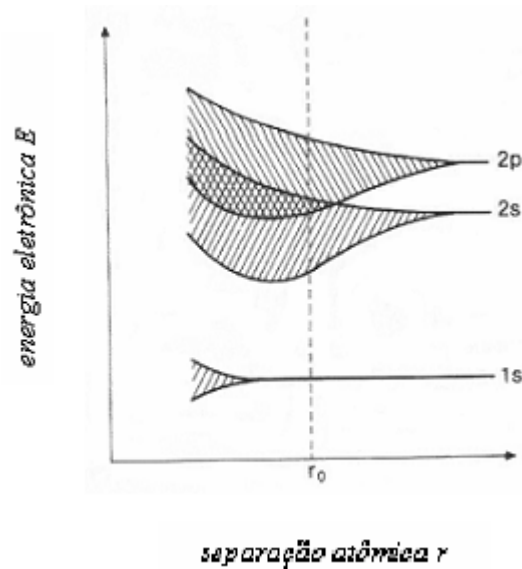


Figura 1.1: Níveis de energia em função da separação atômica.

Fonte: Solid States Physics An introduction to Principles of Materials Science - Harald Ibach, Hans Luth, Springer, 2nd Edition.

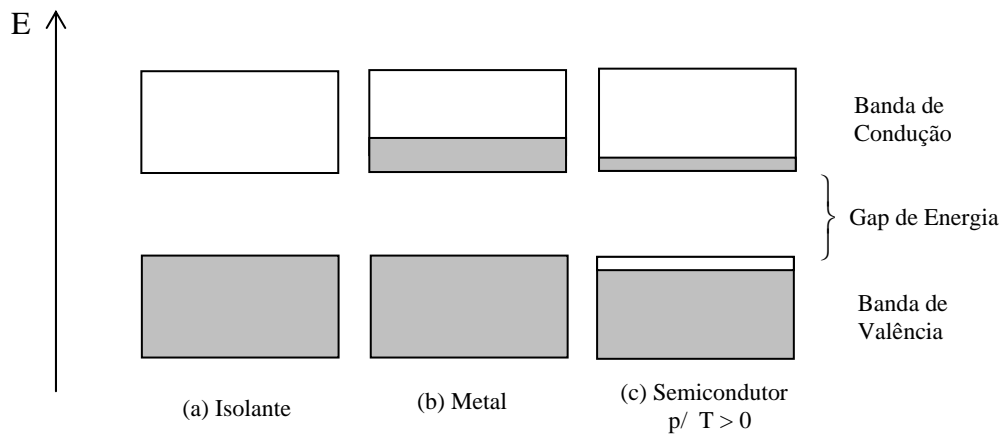


Figura 1.2: Representação esquemática dos estados que são ocupados pelos elétrons por nível de energia.

O arseneto de gálio (GaAs) é um material semicondutor muito estudado para aplicação na fabricação de dispositivos eletrônico. Este composto é formado pelos elementos gálio e arsênio que se localizam nas colunas III-A e V-A respectivamente da tabela periódica. Também conhecido como semicondutor do tipo III-V, ele apresenta uma estrutura cristalina zinc-blende e tem uma energia de gap direto aproximadamente 1.43eV.

1.2 Densidade de Estados

Em física do estado sólido, conhecer a densidade de estados dos elétrons em função da energia é de fundamental importância, pois a densidade de estados está relacionada com as propriedades de transporte e termodinâmica do sistema. Desta forma, conhecendo a densidade de estados, podemos obter informações sobre o sistema estudado. Esta função descreve como se dá o preenchimento dos elétrons nos átomos do cristal por nível de energia. Agora vamos ilustrar considerando o caso mais simples que é um gás com N elétrons confinado em um cubo de volume $V = L^3$ na aproximação do elétron independente, isto é, despreza-se as interações entre os elétrons.

Resolvendo a equação de Schrödinger, encontramos o nível de energia do estado

fundamental (o nível de energia mais baixo), e em seguida, obedecendo o princípio de exclusão de Pauli, preenchem-se os níveis sucessivos de energia em ordem crescente de energia.

$$-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}), \quad (1.1)$$

onde a função de onda $\psi(\vec{r})$ está sujeita as condições de contorno periódica

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L).$$

A solução da equação (1.1) representa os auto estados de energia que são ondas planas dadas por

$$\psi_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad (1.2)$$

com energia

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (1.3)$$

onde o vetor de onda, \vec{k} , possui componentes iguais a $k_i = 2\pi n_i / L$, sendo n_i números inteiros. A equação (1.3) mostra que as superfícies de energia são esferas no espaço \vec{k} .

O número de estados permitidos no espaço \vec{k} num certo intervalo entre \vec{k} e $\vec{k} + d\vec{k}$, pode ser definido como:

$$\text{Número de Estados} = \frac{\text{Volume Unitário}}{\text{Volume Infinitesimal da Esfera}}$$

ou seja,

$$\text{Número de Estados} = \frac{1}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi k^2 dk, \quad (1.4)$$

que pode ser escrito em função da energia usando a equação (1.3) através da seguinte expressão

$$\text{Número de Estados} = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE . \quad (1.5)$$

A densidade de estados pode ser definida como o número de estados por unidade de energia, considerando a degenerescência de spin, ou seja,

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} . \quad (1.6)$$

A equação (1.6) mostra que $D(E) \propto E^{\frac{1}{2}}$. Podemos mostrar que $D(E) = \text{constante}$ para o caso bidimensional e $D(E) \propto E^{-\frac{1}{2}}$, conforme mostra a figura 1.2.

Nota-se que ao aumentar o confinamento, reduzindo os graus de liberdade do sistema, há uma grande mudança na DOS. A linha de pesquisa das propriedades físicas quando reduz-se os graus de liberdade é chamado de física de baixa dimensionalidade.

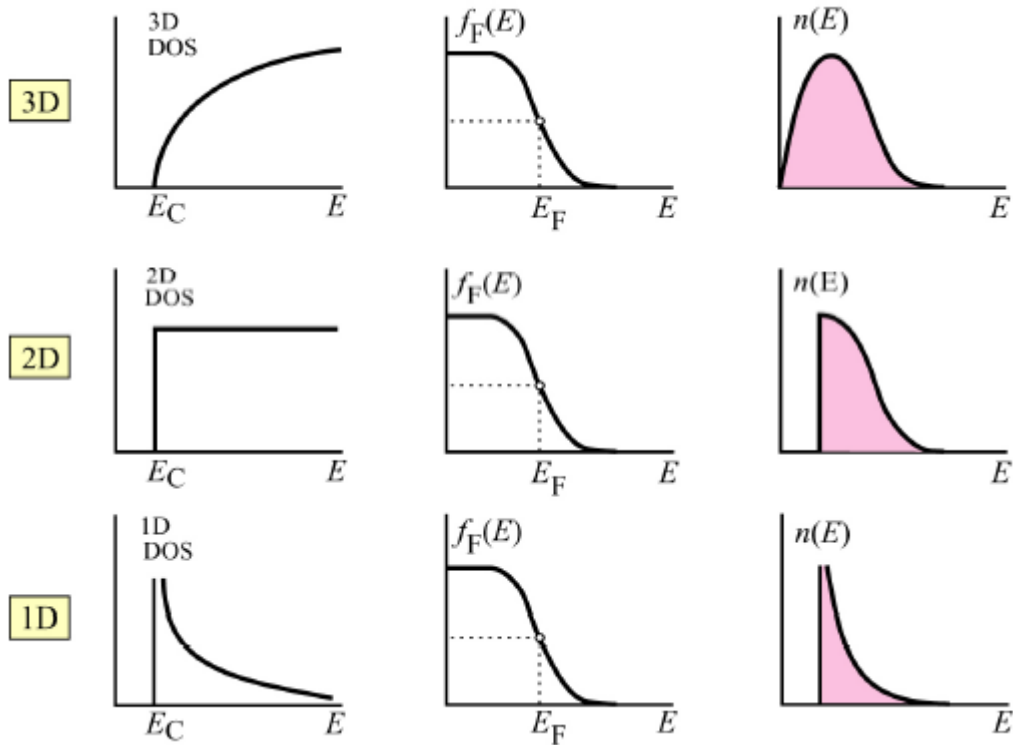


Figura 1.3: Densidade de estados (DOS), função distribuição Fermi-Dirac (f_F) e a concentração de portadores em função da energia (n) para uma, duas e três dimensões.

Fonte: Physical Foundation of Solid States Devices - E. F. Schubert, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, 2005 Edition

1.3 Semicondutores de Gap Direto e Gap Indireto

A estrutura de bandas pode ser estudada experimentalmente utilizando excitações óticas. Considerando uma amostra de silício ou germânio polidos de alguns micrômetros de espessura, com um aspecto translúcido, incide-se certa quantidade de radiação infra-vermelha e verifica-se que parte desta radiação é transmitida através da amostra. A intensidade de luz transmitida através da amostra é função do comprimento de onda. Variando a energia da radiação incidente, verifica-se que há um aumento da absorção para comprimentos de onda entre 1-2 μm (região do infravermelho próximo).

No limiar de absorção, o fóton incidente tem energia equivalente a energia de gap de energia do material, $\hbar\omega = E_g$, ocorrendo uma excitação ótica do elétron que está no topo da banda de valência para o fundo da banda de condução, deixando um buraco (ausência de elétron) na banda de valência. Dessa forma é possível medir a energia de gap de um semiconductor. Para um fóton incidente com energia menor que o gap do material, não ocorrerá absorção.

Os materiais semicondutores podem ser classificados, devido ao processo de transição eletrônica, como semiconductor de gap direto ou de gap indireto. Nos semicondutores de gap direto, a absorção de um fóton com energia $\hbar\omega \geq E_g$, ocorre a passagem de um elétron da banda de valência para a banda de condução e a criação de um buraco na banda de valência, havendo conservação do vetor de onda \vec{k} . Já no caso dos semicondutores de gap indireto, a passagem do elétron da banda de valência para a banda de condução, não conservará o vetor de onda, ocorrendo a absorção de um fóton e um fônon.

$$(\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega) .$$

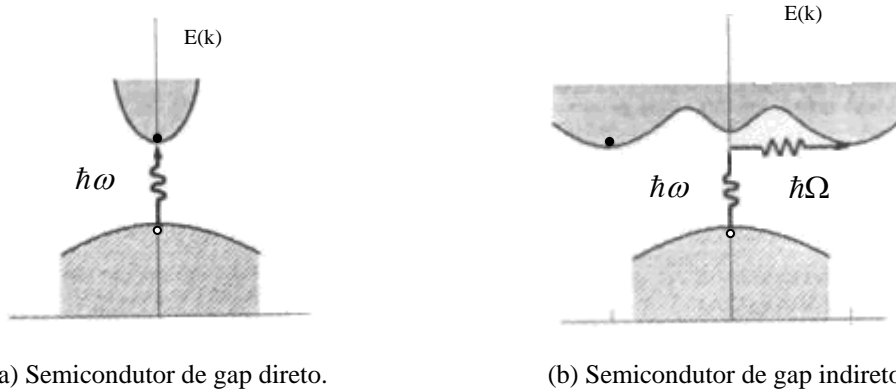


Figura 1.4: Em (a) transição do elétron do máximo da banda de valência ao mínimo da banda de condução, o vetor de onda é conservado durante o processo. Em (b), o vetor de onda não é conservado durante o processo de transição.

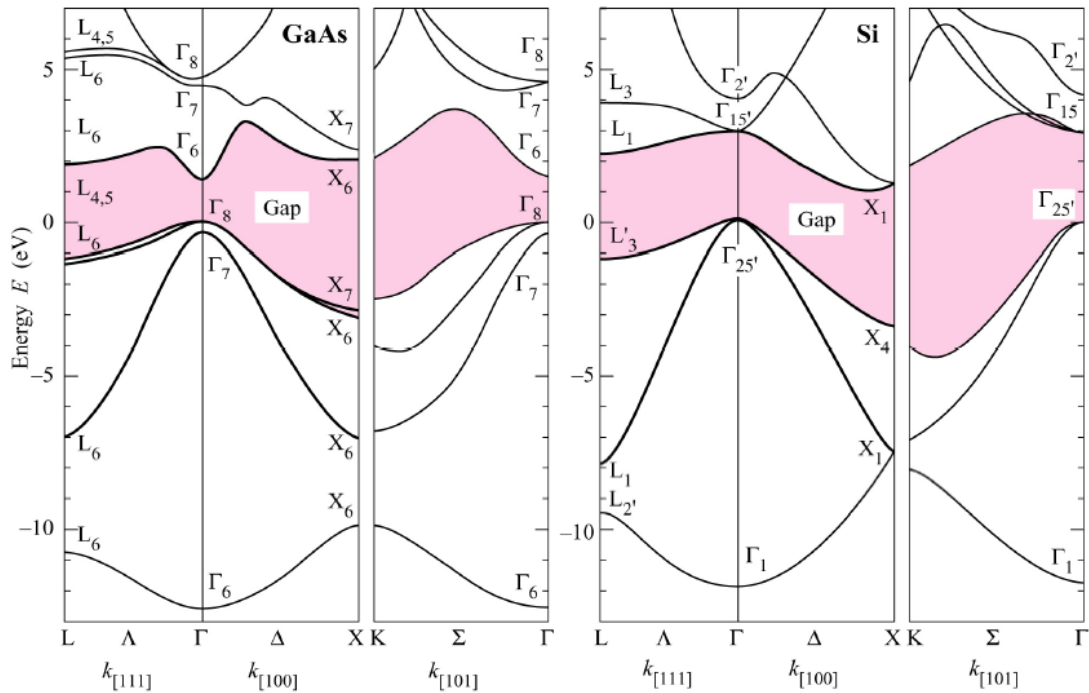


Figura 1.5: Esquema de bandas do GaAs (gap direto) e do Si (gap indireto).

Fonte: Physical Foundation of Solid States Devices - E. F. Schubert, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, 2005 Edition

1.4 Impurezas Doadoras e Impurezas Aceitadoras

Quando impurezas são introduzidas em um cristal semiconductor, ela modifica o potencial eletrostático em sua vizinhança quebrando a simetria de translação do potencial periódico da rede, dando origem a estados de energia dentro do gap que são associados à presença das impurezas. As impurezas podem se alojar dentro do semiconductor de diferentes formas, tal como podemos classificar a seguir. Se a impureza se alojar entre um dois átomos do material hospedeiro, dizemos que esta é uma impureza do tipo interticial. Já no caso em que o átomo ou íon de impureza ocupa o lugar de um átomo do material hospedeiro, dizemos que é uma impureza do tipo substitucional.

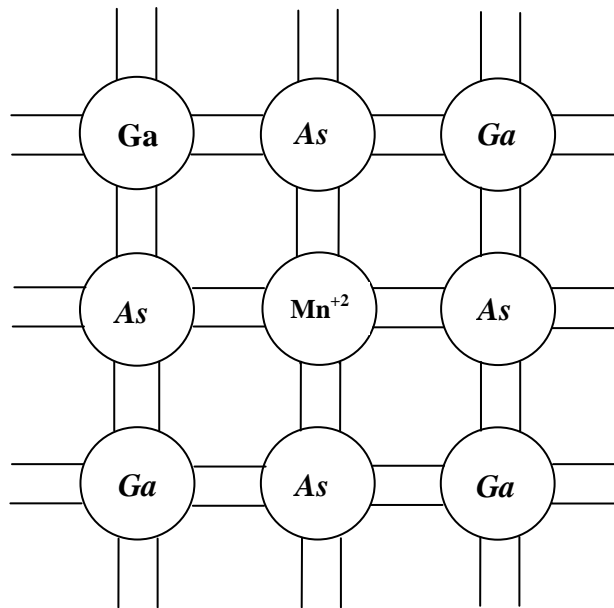


Figura 1.6: Estrutura cristalina do semiconductor GaAs dopados com íons de Mn^{+2} .

Neste trabalho estudaremos as impurezas do tipo substitucional, que será classificada em impurezas aceitadoras ou impurezas doadoras. Consideremos um semiconductor da coluna IV-A da tabela periódica (*Si* ou *Ge*); estes elementos tem quatro elétrons na sua camada de valência. Se o átomo de impureza pertence a coluna V-A, então a impureza é chamada de doadora, pois quatro elétrons da sua camada de valência se ligam com os átomos do material hospedeiro e o quinto elétron fica fracamente ligado ao átomo de impureza e pode ser termicamente ionizado, de modo que ele poderá se movimentar livremente na banda de condução. Este tipo de impureza introduz um nível de energia no gap próximo à banda de condução. Por outro lado, se os átomos de impurezas pertencem a coluna III-A, a impureza é chamada aceitadora. Neste caso, os três elétrons da sua camada de valência se ligam aos átomos do material hospedeiro e o quarto elétron que falta para completar as ligações, a uma temperatura de 50 a 100 K, elétrons da banda de valência do cristal são capturados para completar a ligação, deixando buracos na banda de valência. Estas impurezas criam um nível de energia próximo à banda de valência, de modo que agora os elétrons que estão em um nível energético mais alto na banda de valência podem ser excitados para a impureza quando a temperatura é superior a 0 K.

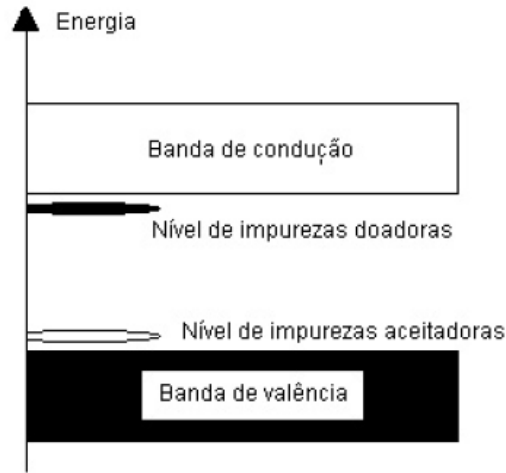


Figura 1.7: Representação esquemática dos níveis de energia introduzido dentro da banda de gap devido à presença de impurezas doadoras e aceitadoras.

Considerando um material semiconductor do tipo III-V, como o arseneto de gálio (*GaAs*) por exemplo, que tem uma estrutura cristalina do tipo zinc-blende. O gálio é um elemento que está na coluna III-A da tabela periódica, portanto tem 3 elétrons na última camada. O arsênio está localizado na coluna V-A da tabela periódica.

Em baixas concentrações as impurezas Mn^{+2} podem facilmente substituir alguns átomos de gálio na rede, sem produzir grandes mudanças na estrutura da rede cristalina. O íon de impureza Mn^{+2} que assume o lugar do gálio na estrutura cria uma quantidade de buracos que varia entre 10 e 30% do número de impurezas.

Os níveis de energia podem ser calculados usando o modelo do átomo de hidrogênio. Então consideraremos que o elétron está fracamente ligado ao íon de impureza, na aproximação de massa efetiva, este está imerso num meio material de constante dielétrica ϵ . A energia de ligação do elétron de impureza é dada em função da energia de ligação do elétron no átomo de hidrogênio, isto é,

$$E_B = \frac{m^* e^4}{2(4\pi\epsilon n)^2 \hbar^2} = \frac{m^*}{m_0 (\epsilon n)^2} E_H, \quad (1.7)$$

onde, m^* é a massa efetiva do material, m_0 é a massa de repouso do elétron, n é o número quântico principal e E_H é energia de ligação do átomo de hidrogênio no estado fundamental que é 13,6 eV. Assim, podemos definir o raio de Bohr efetivo como

$$a_0^* = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{e^2 m^*} = \frac{m_0 \varepsilon}{m^*} a_0 \quad (1.8)$$

onde a_0 é o raio de Bohr representado pelo raio da órbita do elétron no átomo de hidrogênio que é igual a $0,53\text{\AA}$.

Quando a concentração de impurezas aumenta, ocorrerá uma superposição entre os funções de ondas dos elétrons de impurezas, quebrando a degenerescência dos níveis de energia, formando as bandas de energia. Aumentando ainda mais a concentração de impurezas, o material sofrerá uma transição de fase, passando para a fase metálica. Este fenômeno é conhecido como transição metal-não metal (MNM).

1.5 Modelo Tight Binding

O modelo que descreve o elétron fortemente ligado a um sítio em um cristal é chamado de modelo de ligação forte ou modelo *tight binding*. Este modelo assume que os sítios possuem funções de onda fortemente localizadas (decaem rapidamente quando se afasta do sítio), mas existe um pequeno *overlap* com as funções de ondas com dos sítios vizinhos. Além disso, a função de onda do cristal pode ser escrita como uma combinação linear das funções de ondas dos orbitais atômicos.

Suponhamos que um sítio isolado possua o orbital atômico dado por $\phi_\nu(\vec{r})$ com energia E_ν , onde o índice ν caracteriza o orbital atômico. A função de onda pode ser escrita como

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{j=1}^n \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_j] \phi_\nu(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (1.9)$$

onde a soma varia sob todos os sítios da rede, \vec{r}_j especifica a posição do j-ésimo sítio, $\phi_\nu(\vec{r} - \vec{r}_j)$ é o orbital atômico centrado em torno do sítio j e \sqrt{n} é o fator de normalização.

Pelo teorema de Bloch temos que $\psi_k(\vec{r}) = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}]u(\vec{r})$, ou seja, a função de onda do elétron no cristal é uma onda plana modulada por uma função que possui a periodicidade da rede. Usando este teorema na equação (1.9) encontramos

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n}} \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \sum_{j=1}^n \exp[-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_j)] \phi_v(\vec{r} - \vec{r}_j). \quad (1.10)$$

A função de onda $\psi_k(\vec{r})$ agora possui a periodicidade da rede. Note que para o j-ésimo sítio $\psi_k \approx \phi_v(\vec{r} - \vec{r}_j)$, o que concorda com a hipótese inicialmente assumida.

Para calcular a energia de ligação do elétron descrito pela função de onda $\psi_k(\vec{r})$ calculamos, de acordo com a mecânica quântica, o valor esperado do Hamiltoniano, ou seja,

$$E(k) = \langle \psi_k | H | \psi_k \rangle, \quad (1.11)$$

onde

$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + t(\vec{r})$ e $t(\vec{r}) = \sum_j t_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$ é o potencial cristalino que é escrito em função da soma dos potenciais dos sítios.

Substituindo a função de onda na equação (1.11) encontramos

$$E(\vec{k}) = \frac{1}{n} \sum_{jj'} \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})] \langle \phi_v(\vec{r} - \vec{r}_{j'}) | H | \phi_v(\vec{r} - \vec{r}_j) \rangle. \quad (1.12)$$

Fazendo de modo arbitrário $\vec{r}_{j'} = 0$ e separando no somatório o termo $j = 0$ dos outros, chegamos em

$$E(\vec{k}) = \langle \phi_v(\vec{r}) | H | \phi_v(\vec{r}) \rangle + \sum_j \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_j] \langle \phi_v(\vec{r}) | H | \phi_v(\vec{r} - \vec{r}_j) \rangle. \quad (1.13)$$

Os termos no somatório são considerados apenas para os sítios $j = \pm 1$, pois quando j aumenta o *overlap* das funções de onda diminui.

Vamos separar o potencial cristalino, $t(\vec{r})$, da seguinte forma $t(\vec{r}) = t'(\vec{r}) + t''(\vec{r})$, onde $t'(\vec{r})$ é o potencial de um sítio na origem e $t''(\vec{r})$ é potencial devido a todos outros sítios. Neste caso, o primeiro termo de (1.13) é escrito como

$$\langle \phi_\nu(\vec{r}) | H | \phi_\nu(\vec{r}) \rangle = \langle \phi_\nu(\vec{r}) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + t'(\vec{r}) | \phi_\nu(\vec{r}) \rangle + \langle \phi_\nu | t''(\vec{r}) | \phi_\nu(\vec{r}) \rangle, \quad (1.14)$$

sendo que na equação (1.14) o primeiro termo é igual a E_ν , que é a energia de um sítio isolado. O segundo termo é dado por

$$\beta = \int \phi_\nu^*(\vec{r}) t''(\vec{r}) \phi_\nu(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (1.15)$$

e desta forma a equação (1.14) torna-se

$$\langle \phi_\nu(\vec{r}) | H | \phi_\nu(\vec{r}) \rangle = E_\nu - \beta. \quad (1.16)$$

O segundo termo na equação (1.13) é o termo de interação com o sítio vizinho. Considerando que ele está em $r_j = a$, temos

$$\langle \phi_\nu(\vec{r}) | H | \phi_\nu(\vec{r} - a) \rangle = \langle \phi_\nu(\vec{r}) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + t'(\vec{r} - a) + t''(\vec{r} - a) | \phi_\nu(\vec{r} - a) \rangle. \quad (1.17)$$

Na equação (1.17) o termo

$$\langle \phi_\nu(\vec{r}) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + t'(r - a) | \phi_\nu(\vec{r} - a) \rangle = E_\nu \langle \phi_\nu(\vec{r}) | \phi_\nu(\vec{r} - a) \rangle$$

é uma quantidade desprezível, pois as funções de onda $\phi_\nu(\vec{r})$ e $\phi_\nu(\vec{r} - a)$ são centradas em sítios diferentes, não havendo *overlap* considerável e o termo

$$\langle \phi_v(\vec{r}) | t''(r-a) | \phi_v(r-a) \rangle = w(a)$$

é chamado de integral ou matriz de *hopping* também escrito da seguinte forma

$$w(a) = - \int \phi_v^*(r) t''(r-a) \phi_v(r) d\vec{r} . \quad (1.18)$$

Substituindo estes resultados na equação (1.13) e registrando o somatório para os sítios vizinhos, encontramos

$$E(\vec{k}) = E_v - \beta - w \sum_{j=-1}^1 \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_j], \quad (1.19)$$

ou ainda

$$E(\vec{k}) = E_v - \beta - 2w \cos(ka) . \quad (1.20)$$

A energia $E(k)$ é uma função de k que possui valores restritos na primeira zona de Brillouin. Os valores máximos e mínimos de $E(\vec{k})$ são encontrados a partir de $\cos(ka)$, ou seja,

$$E_{máx} = E_v - \beta + 2w \quad (1.21)$$

e

$$E_{\min} = E_v - \beta - 2w . \quad (1.22)$$

A largura de banda, $\Delta\omega = E_{máx} - E_{\min}$, sendo

$$\Delta\omega = 4w \quad (1.23)$$

ou ainda, para o caso de uma rede cristalina em 2 ou 3 dimensões podemos escrever

$$\Delta\omega = 2zw, \quad (1.24)$$

onde z é chamado de número de coordenação, isto é, o número de primeiros vizinhos que identifica o tipo e rede cristalina. A equação (1.23) pode ser escrita de forma mais geral

$$\Delta\omega = 2|\langle w \rangle|, \quad (1.25)$$

onde $2|\langle w \rangle|$ é o módulo da média da matriz de *hopping*. A equação (1.25) tem sido muito utilizada por Ferreira da Silva [1], para determinar a largura de banda a avaliar e transição metal-não metal em sistemas semicondutores com desordem.

Capítulo 2

Magnetismo

2.1 Regras de Hund

O campo magnético aparece somente se as cargas elétricas estiverem em movimento. Quando uma carga está em repouso em relação a um referencial, então o campo magnético deixa de existir em relação a este referencial. Se imaginarmos que o meio material é formado de átomos que, por sua vez possuem elétrons descendo algumas órbitas particulares ao redor dos núcleos, então atua uma interação magnética entre os elétrons dos átomos que formam o meio material. As propriedades magnéticas da matéria surgem de sua própria natureza. Em algumas situações o efeito magnético, devido à estas interações, é tão apreciável, que tornam-se perceptível aos nossos sentidos (materiais ferromagnético, antiferromagnético ou ferrimagnético). Já em outras situações, estas interações têm efeitos tão pequenos, que só é possível detectar as propriedades magnéticas dos materiais a partir da experiência (materiais diamagnéticos ou paramagnéticos).

Uma visão apropriada do magnetismo não pode ser feita em termos da descrição clássica, porque seus resultados levam à ausência total de magnetização em um meio material que está em equilíbrio térmico. Isto foi mostrado pela primeira vez em duas teses de doutorado de 1911; a de Niels Bohr e da física holandesa J. H. van Leeuwen [6]. Uma descrição apropriada do magnetismo deve ser feita em termos da teoria quântica, que explica alguns aspectos onde a teoria clássica é insatisfatória. Por este motivo, revisaremos alguns conceitos básicos da mecânica quântica que é de fundamental importância para o entendimento das propriedades magnéticas do meio material.

A descrição do comportamento magnético dos meio materiais é feita a partir dos conhecimentos dos estados de spin e orbital dos elétrons, conforme vemos a seguir:

O número quântico principal $n = 1, 2, 3, \dots$, define a energia do elétron e está relacionado com o tamanho da órbita eletrônica. No caso mais simples (átomo de

hidrogênio), temos um elétron que descreve uma órbita ao redor do núcleo. Para os casos dos átomos possuem mais elétrons, a sua descrição torna-se mais complicado, porque devemos considerar a interação entre os elétrons.

O número quântico orbital $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ está relacionado com a forma do orbital. Os orbitais referente ao número l é expresso pelos orbitais s, p, d, f, g, ... , com módulo do momento angular dado por $|\vec{l}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$.

O número quântico magnético $m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$ representa a componente do momento angular orbital l ao longo de uma direção da direção do campo aplicado. Para a componente do momento angular na direção do campo, associamos a direção z (figura 2.1). Assim, m_l pode assumir os seguintes valores $0, \pm\hbar, \pm 2\hbar, \dots, \pm l\hbar$.

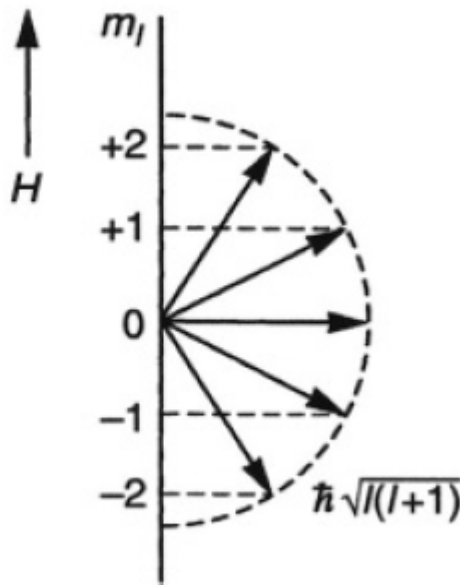


Figura 2.1: Componente do momento angular m_l sobre a direção z.

O número quântico de spin descreve o momento angular intrínseco do elétron (ou buraco). Se um campo for aplicado em uma dada direção, o spin nos fornece a medida do momento angular na direção do campo. A componente z do momento angular de spin, expressa a componente do momento angular de spin na direção do campo aplicado, e é dado por $m_s = \pm\hbar/2$.

O número máximo de elétrons que ocupam uma camada é dado por

$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2. \quad (2.1)$$

O preenchimento destes elétrons nestes átomos, obedecem ao princípio de exclusão de Pauli, isto é, não é possível dois elétrons ocuparem o mesmo estado quântico. Estes estados são caracterizados por um conjunto contendo quatro números quânticos (n , l , m_l e m_s).

Se considerarmos que o movimento do elétron é uma corrente fluindo por uma espira coincidindo com o orbital atômico, podemos descrever suas propriedades magnéticas. O momento angular total \vec{J} é representado pela soma entre o momento angular total orbital \vec{L} e momento angular total de spin \vec{S} . O momento angular total orbital é dado por

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i, \quad (2.2)$$

onde a soma em (2.2) se estende sobre todos elétrons. Semelhantemente, temos para o momento angular total de spin

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i. \quad (2.3)$$

A resultante entre \vec{L} e \vec{S} é o momento angular total \vec{J} é dado por

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (2.4)$$

Este acoplamento é chamado de acoplamento Russell-Saunders, podendo assumir os seguintes valores $J = (L - S), (L - S + 1), \dots, (L + S - 1), (L + S)$. Tais níveis são chamados multipletos. A separação em diferentes níveis de energia devido à interação entre \vec{L} e \vec{S} tem energia de interação dada por $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$. Esta interação entre \vec{L} e \vec{S} exerce um torque provocando uma precessão sobre o vetor \vec{J} (figura 2.2).

O efeito magnético produzido devido às correntes eletrônica nos átomos está associado com o momento angular e pode ser expresso pelo momento magnético descrito pela equação

$$\vec{\mu}_l = -\frac{|e|\hbar}{2m}\vec{l} = -\mu_B\vec{l} \quad (2.5)$$

onde μ_B é o magneto de Bohr, e seu valor absoluto é dado por

$$|\vec{\mu}_l| = \mu_B\sqrt{l(l+1)}. \quad (2.6)$$

A sua projeção ao longo do campo aplicado é

$$\mu_{lz} = -m_l\mu_B. \quad (2.7)$$

Levando em conta o momento angular intrínseco do elétron, o momento magnético de spin associado com o momento angular intrínseco do elétron é

$$\vec{\mu}_s = -g_e\frac{|e|\hbar}{2m}\vec{s} = -g_e\mu_B\vec{s} \quad (2.8)$$

onde $g_e = 2.002290716$ é o fator-g para o elétron livre. A componente do momento magnético na direção do campo aplicado é

$$\mu_{sz} = -g_e m_s \mu_B. \quad (2.9)$$

A energia de interação entre o momento magnético $\vec{\mu}$ e o campo \vec{H} é descrito pelo Hamiltoniano

$$H = -\mu_0\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}, \quad (2.10)$$

onde \vec{B} é a indução magnética e $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ TmA}^{-1}$ é a permissividade no vácuo. O estado fundamental de energia é obtido para $\vec{\mu}$ sendo paralelo ao campo \vec{H} . A partir da equação (2.9) e $m_s = -1/2$ encontramos o estado fundamental para um elétron dado por

$$E_0 = -\mu_0 \mu_{sz} H = +g_e m_s \mu_0 \mu_B H = -\frac{1}{2} g_e \mu_0 \mu_B H. \quad (2.11)$$

Para dois elétrons com alinhamento antiparalelo entre seus spins tem energia igual a $E_0 = +1/2 g_e \mu_0 \mu_B H$.

Seguindo os argumentos descritos acima, o momento magnético total, levando em conta agora todos os elétrons, é dados por

$$\vec{\mu}_{tot} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \quad (2.12)$$

onde $\vec{\mu}_L = \mu_B \vec{L}$ e $\vec{\mu}_S = -g_e \mu_B \vec{S}$, correspondendo aos momentos angulares totais orbital e de spin, respectivamente. O acoplamento spin-órbita forma um ângulo θ da precessão que realiza em torno do vetor \vec{J} (Figura 2.2). A frequência de precessão normalmente é alta, de modo que é observado apenas a componente $\vec{\mu}_{tot}$ ao longo de \vec{J} sendo na média as propriedades magnéticas descritas por

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{tot} \cos \theta = -g_J \mu_B \vec{J} \quad (2.13)$$

onde é fácil mostrar que o fator de Landé é dado por

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.14)$$

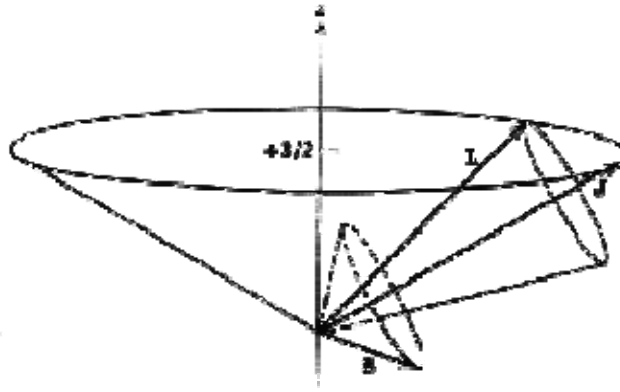


Figura 2.2: Interação spin-órbita entra os momentos angulares \vec{S} e \vec{L} .

Fonte: <http://www.pha.jhu.edu/~rt19/hydro/img99.gif>

2.2 Modelo de Heisenberg

Descreveremos agora a interação de troca que se dá entre os spins dos íons com os spins dos portadores de cargas (elétrons ou buracos) para uma classe de matérias que apresentam uma magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie, T_C . De acordo com a mecânica quântica, a interação troca é descrita pelo Hamiltoniano

$$\hat{H} = -2J_{ex} \sum_{i \neq j} \vec{S}_i \cdot \vec{s}_j \quad (2.15)$$

onde J_{ex} é a energia de troca e \vec{S}_j é o spin no j-ésimo sítio magnético da rede. Em 1928, Werner Heisenberg foi o primeiro a notar a importância da energia de troca para explicar a ordem magnética nas matérias, tal que, o papel dos portadores de cargas é essencial para o entendimento do surgimento da ordem magnética. Estes portadores propagam-se pelo cristal e transmitem a informação sobre o estado de polarização do íon localizado em uma posição \vec{R}_n através da interação de troca com outro localizado em uma posição \vec{R}_{n+1} . O resultado desta interação é um alinhamento entre os spins destes íons. O grau máximo de alinhamento entre os spins dos íons e dos portadores de

cargas se dá quando a temperatura é $0K$. Com aumento da temperatura, haverá uma vibração da rede cujo efeito diminui o grau de alinhamento entre os spins da rede. Alguns materiais, a partir da temperatura de Curie T_C , deixam de apresentar efeitos magnéticos na ausência do campo externo aplicado. Para $T > T_C$ o alinhamento entre os spins se destruirão por completo, apresentando uma pequena resposta apenas se um campo externo é aplicado (fase paramagnética). Este mecanismo de interação indireta entre íons e portadores de cargas é denominado interação RKKY (Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida), que será detalhado posteriormente, é muito importante para explicar as propriedades magnéticas de certo materiais.

Sejam um íon com spin \vec{S} localizado em $\vec{r} = 0$, e um portador de carga spin \vec{s} cuja interação de troca é descrita pelo seguinte Hamiltoniano

$$\hat{H} = -2J(\vec{r})\vec{S} \cdot \vec{s} = -2J(\vec{r})(S_x s_x + S_y s_y + S_z s_z), \quad (2.16)$$

supondo que a energia de troca J depende explicitamente da posição do portador de carga.

Considerando uma quantização ao longo da direção z utilizando as seguintes equações

$$s_x = \frac{1}{2}(s^+ + s^-)$$

$$s_y = \frac{i}{2}(s^- - s^+),$$

obtemos para a equação (2.16)

$$\hat{H} = -2J(\vec{r}) \left[\frac{1}{2}(S^+ s^- + S^- s^+) + S_z s_z \right] \quad (2.17)$$

Definindo os operadores em termos da segunda quantização

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}, s} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} |s\rangle c_{ks}$$

$$\psi(\vec{r})^+ = \sum_{\vec{k}, s} c_{ks}^+ \langle s| e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.18)$$

onde $|s\rangle$ denota o estado de spin do portador ($|\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\rangle$). O operador cria um portador no estado k com spin s . O cálculo da integral,

$$H = \int \psi(\vec{r})^\dagger \hat{H} \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.19)$$

resulta-se em

$$H = -2 \sum_{\vec{k}, s} \sum_{\vec{k}', s'} c_{k's}^+ c_{ks} \langle s' | \frac{1}{2} (S^+ s^- + S^- s^+) + S_z s_z | s \rangle \int J(\vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}}. \quad (2.20)$$

Na equação (2.20), a integral representa a transformada de Fourier da energia de troca que denotaremos por $J(\vec{k}, \vec{k}')$. Realizando a soma em s e s' explicitamente, obtemos

$$H = -2 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} J(\vec{k}, \vec{k}') \left\{ c_{k'\uparrow}^+ c_{k\uparrow} \langle \uparrow | \frac{1}{2} (S^+ s^- + S^- s^+) + S_z s_z | \uparrow \rangle + c_{k'\uparrow}^+ c_{k\downarrow} \langle \uparrow | \frac{1}{2} (S^+ s^- + S^- s^+) + S_z s_z | \downarrow \rangle \right. \\ \left. c_{k'\downarrow}^+ c_{k\uparrow} \langle \downarrow | \frac{1}{2} (S^+ s^- + S^- s^+) + S_z s_z | \uparrow \rangle + c_{k'\downarrow}^+ c_{k\downarrow} \langle \downarrow | \frac{1}{2} (S^+ s^- + S^- s^+) + S_z s_z | \downarrow \rangle \right\}.$$

Levando em conta as propriedades dos operadores s^+, s^- e s_z , teremos

$$\begin{aligned} s^+ |\uparrow\rangle &= 0; & s^+ |\downarrow\rangle &= |\uparrow\rangle \\ s^- |\downarrow\rangle &= 0; & s^- |\uparrow\rangle &= |\downarrow\rangle \\ s_z |\uparrow\rangle &= +\frac{1}{2} |\uparrow\rangle; & s_z |\downarrow\rangle &= -\frac{1}{2} |\downarrow\rangle, \end{aligned}$$

e também as propriedades de ortogonalidade de entre os estados de spin

$$\langle \uparrow | \uparrow \rangle = \langle \downarrow | \downarrow \rangle = 1; \quad \langle \uparrow | \downarrow \rangle = \langle \downarrow | \uparrow \rangle = 0,$$

obtemos finalmente

$$H = -\sum_{\vec{k}, \vec{k}'} J(\vec{k}', \vec{k}) \left[S^+ c_{\vec{k}'\downarrow}^+ c_{\vec{k}\uparrow} + S^- c_{\vec{k}'\uparrow}^+ c_{\vec{k}\downarrow} + S_z (c_{\vec{k}'\uparrow}^+ c_{\vec{k}\uparrow} - c_{\vec{k}'\downarrow}^+ c_{\vec{k}\downarrow}) \right] \quad (2.21)$$

Podemos ainda fazer, sem perda de generalidade para a nossa demonstração, $J(\vec{k}, \vec{k}')$ constante caso a interação de troca seja considerado pontual, ou seja,

$$J(\vec{k}, \vec{k}') = \int J(\vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}} d\vec{r}$$

Com isso, o Hamiltoniano pode ser escrito

$$H = -J_0 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \left[S^+ c_{\vec{k}'\downarrow}^+ c_{\vec{k}\uparrow} + S^- c_{\vec{k}'\uparrow}^+ c_{\vec{k}\downarrow} + S_z (c_{\vec{k}'\uparrow}^+ c_{\vec{k}\uparrow} - c_{\vec{k}'\downarrow}^+ c_{\vec{k}\downarrow}) \right] \quad (2.22)$$

O Hamiltoniano (2.22) pode ser tratado como uma perturbação sobre os estados eletrônicos cujas funções de ondas são

$$|\vec{k}, \vec{s}\rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} |s\rangle$$

Em primeira ordem, a correção de um dado estado eletrônico, por exemplo, $|\vec{k}, \uparrow\rangle_0$, será dado por

$$|\vec{k}, \uparrow\rangle = |\vec{k}, \uparrow\rangle_0 + \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}, \vec{s}} \frac{{}_0\langle \vec{k}', \vec{s} | H | \vec{k}, \uparrow \rangle_0}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}} |\vec{k}', \vec{s}\rangle_0 \quad (2.23)$$

e para $|\vec{k}, \downarrow\rangle_0$

$$|\vec{k}, \downarrow\rangle = |\vec{k}, \downarrow\rangle_0 + \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}, \vec{s}} \frac{{}_0\langle \vec{k}', \vec{s} | H | \vec{k}, \downarrow \rangle_0}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}} |\vec{k}', \vec{s}\rangle_0 \quad (2.24)$$

onde $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m$.

Para realizarmos as somas, recordemos os resultados das aplicações dos vários operadores de H sobre estes estados. Primeiramente, o operador $c_{k\downarrow}$ aniquila o estado $|\vec{k}, \uparrow\rangle$, ao passo que o operador $c_{k\uparrow}^+$ preenche um estado que esteja vazio. Se o spin do estado for oposto ao spin do operador de aniquilação, o resultado de sua aplicação será zero. Assim teremos,

$$\begin{aligned} c_{k'\downarrow}^+ c_{k\downarrow} |\vec{k}, \uparrow\rangle &= 0; & c_{k'\downarrow}^+ c_{k\downarrow} |\vec{k}, \downarrow\rangle &= \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} |\vec{k}, \downarrow\rangle \\ c_{k'\uparrow}^+ c_{k\downarrow} |\vec{k}, \uparrow\rangle &= 0; & c_{k'\uparrow}^+ c_{k\downarrow} |\vec{k}, \downarrow\rangle &= \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} |\vec{k}, \uparrow\rangle \\ c_{k'\downarrow}^+ c_{k\uparrow} |\vec{k}, \uparrow\rangle &= \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} |\vec{k}', \downarrow\rangle; & c_{k'\downarrow}^+ c_{k\downarrow} |\vec{k}, \downarrow\rangle &= 0. \end{aligned}$$

Com estas relações e as propriedades de ortogonalidade entre os estados de spin,

$$|\vec{k}, \uparrow\rangle = |\vec{k}, \uparrow\rangle_0 + \frac{2mJ_0}{\hbar^2} \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \frac{1}{k'^2 - k^2} (S^+ |\vec{k}', \downarrow\rangle_0 + S_z |\vec{k}', \uparrow\rangle_0) \quad (2.25)$$

$$|\vec{k}, \downarrow\rangle = |\vec{k}, \downarrow\rangle_0 + \frac{2mJ_0}{\hbar^2} \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \frac{1}{k'^2 - k^2} (S^- |\vec{k}', \uparrow\rangle_0 + S_z |\vec{k}', \downarrow\rangle_0) \quad (2.26)$$

Usando a aproximação

$$\sum_{\vec{k}'} \rightarrow \frac{L^3}{8\pi} \int d\vec{k}'$$

então teremos para a soma em k' em (2.25)

$$\sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \frac{1}{k'^2 - k^2} (S^+ |\vec{k}', \downarrow\rangle_0 + S_z |\vec{k}', \uparrow\rangle_0) = \frac{V}{8\pi^3} \int \frac{e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} d\vec{k}'}{k'^2 - k^2} (S^+ |\downarrow\rangle_0 + S_z |\uparrow\rangle_0) \quad (2.27)$$

Analisemos o termo integral

$$\frac{V}{8\pi^3} \int \frac{e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} d\vec{k}'}{k'^2 - k^2} \equiv I = \frac{V}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^\pi \frac{e^{ikr \cos \theta} k'^2 \sin \theta d\theta dk'}{(k'+k)(k'-k)}$$

Fazendo uma mudança de variáveis $\text{sen}\theta = -du$, $u = \cos\theta$, e integrando entre $u = -1$ e $u = 1$, ficamos com

$$I = \frac{V}{i8\pi^3} \int_0^\infty \frac{k'(e^{ik'r} - e^{-ik'r})dk'}{r(k'+k)(k'-k)} = \frac{V}{4\pi^3} \int_0^\infty \frac{k'\text{sen}(k'r)dk'}{r(k'+k)(k'-k)}$$

Fazendo uma nova mudança de variáveis, $v = k'r$, $y = kr$, e notando que o integrando é uma função par em v , obtemos finalmente:

$$I = \frac{V}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{v\text{sen}(v)dv}{(v+y)(v-y)}$$

Esta integral pode ser calculada usando-se o teorema dos resíduos, resultando em

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{v\text{sen}(v)dv}{(v+y)(v-y)} = \pi \cos(y) = \pi \cos(kr)$$

Conseqüentemente,

$$I = \frac{V}{8\pi^2} \frac{\cos(kr)}{r}$$

Obtemos então para os estados dos portadores corrigidos em primeira ordem

$$|\vec{k}, \uparrow\rangle = |\vec{k}, \uparrow\rangle_0 + \frac{mJ_0V}{h^2} \frac{\cos(kr)}{r} (S^+ |\downarrow\rangle_0 + S_z |\uparrow\rangle_0) \quad (2.28)$$

$$|\vec{k}, \downarrow\rangle = |\vec{k}, \downarrow\rangle_0 + \frac{mJ_0V}{h^2} \frac{\cos(kr)}{r} (S^- |\uparrow\rangle_0 - S_z |\downarrow\rangle_0), \quad (2.29)$$

onde, a probabilidade de um portador ser encontrado no estado $|\vec{k}, \uparrow\rangle$ será

$$\langle \uparrow, \vec{k} | \vec{k}, \uparrow \rangle \equiv P(\vec{k}, \uparrow) = 1 + \frac{2mJ_0V}{h^2} \frac{\cos(kr) \cos(\vec{k} \cdot \vec{r})}{r} S_z \quad (2.30)$$

e no estado $|\vec{k}, \downarrow\rangle$

$$\langle \downarrow, \vec{k} | \vec{k}, \downarrow \rangle \equiv P(\vec{k}, \downarrow) = 1 - \frac{2mJ_0V}{h^2} \frac{\cos(kr)\cos(\vec{k} \cdot \vec{r})}{r} S_z \quad (2.31)$$

a probabilidade de encontrar um portador com spin para cima em qualquer estado \vec{k} será

$$\begin{aligned} P(\uparrow) &= \frac{V}{8\pi^3} \int P(\vec{k}, \uparrow) d\vec{k} = \frac{V}{8\pi^3} 2\pi \int_0^{k_F} \int_0^\pi \left\{ 1 + \frac{2mJ_0V}{h^2} \frac{\cos(kr)\cos(kr\cos\theta)}{r} S_z \right\} k^2 \sin\theta d\theta dk \\ &= \frac{V}{6\pi^2} k_F^3 + \frac{mJ_0V}{4\pi^2 h^2} \frac{S_z}{r} \int_0^{k_F} k^2 \cos(kr)\cos(kr)\cos(kr\cos\theta) \sin\theta d\theta dk \end{aligned}$$

Fazendo a transformação $x = kr\cos\theta$, e integrando a parte angular entre $x = -kr$ e $x = kr$, obtemos

$$P(\uparrow) = \frac{V}{6\pi^2} k_F^3 + \frac{mJ_0V}{2\pi^2 h^2} \frac{S_z}{r^2} \int_0^{k_F} k \sin(2kr) dk$$

ou

$$P(\uparrow) = \frac{V}{6\pi^2} k_F^3 + \frac{mJ_0V}{2\pi^2 h^2} \frac{S_z}{r^4} \int_0^{2k_F r} y \sin(y) dy$$

onde $y = 2kr$. O resultado da integral é $\sin(2k_F r) - 2k_F r \cos(2k_F r)$. Assim, obtemos após a arrumação dos termos

$$P(\uparrow) = \frac{V}{6\pi^2} k_F^3 \left\{ 1 + \frac{3mJ_0 k_F}{h^2} S_z F(2k_F r) \right\} \quad (2.32)$$

onde $F(2k_F r)$ é dado por

$$F(2k_F r) = \frac{\text{sen}(2k_F r) - 2k_F r \cos(2k_F r)}{(k_F r)^4} \quad (2.33)$$

Note que em (2.32) o termo multiplicativo, $Vk_F^3/6\pi^2$, é precisamente o número de portadores com spin para cima em um gás sem interação. Dividindo ambos os membros pelo volume, obtemos a densidade total de portadores com spin para cima

$$\frac{P(\uparrow)}{V} \equiv \rho(\uparrow) = \frac{1}{6\pi^2} k_F^3 \left\{ 1 + \frac{3mJ_0 k_F}{h^2} S_z F(2k_F r) \right\} \quad (2.34)$$

Naturalmente que se fizermos $J_0 = 0$ obteremos novamente a densidade dada por

$$N = 2 \times \frac{4}{3} \pi k_F^3 \times \frac{V}{8\pi^3} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} V.$$

Repetindo o procedimento para os portadores com spin para baixo obtemos

$$\frac{P(\downarrow)}{V} \equiv \rho(\downarrow) = \frac{1}{6\pi^2} k_F^3 \left\{ 1 - \frac{3mJ_0 k_F}{h^2} S_z F(2k_F r) \right\} \quad (2.35)$$

Usando a relação $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ para escrevermos $n = k_F^3/3\pi^2$, onde n é a densidade de partículas, e $\varepsilon_F = h^2 k_F^2/8\pi^2 m$, obtemos $mk_F/h^2 = 3n/8\varepsilon_F$. Logo, a diferença entre as densidades de spin será

$$\rho(\uparrow) - \rho(\downarrow) = \frac{9n^2 J_0}{4\varepsilon_F} F(2k_F r) S_z \quad (2.36)$$

Imagine agora que existam dois íons, com spins \vec{S}_1 e \vec{S}_2 , em vez de somente um. O Hamiltoniano perturbativo, equação(2.16), se torna

$$\hat{H} = -2\vec{s} \cdot [J_1(\vec{r})\vec{S}_1 + J_2(\vec{r} - \vec{R})\vec{S}_2] \quad (2.37)$$

onde supõe-se que o íon 1 está na origem, e o íon 2 está em uma posição \vec{R} . No que se segue, vamos adotar a seguinte dependência espacial para J_1 e J_2

$$\begin{aligned} J_1(\vec{r}) &= J_0 \delta(\vec{r}) \\ J_2(\vec{r} - \vec{R}) &= J_0 \delta(\vec{r} - \vec{R}) \end{aligned} \quad (2.38)$$

Com esta suposição, o Hamiltoniano na linguagem de segunda quantização

$$\begin{aligned} H = -J_0 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \left\{ S_1^+ c_{\vec{k}'\downarrow}^+ c_{\vec{k}\uparrow} + S_1^- c_{\vec{k}'\uparrow}^+ c_{\vec{k}\downarrow} + S_{1z} (c_{\vec{k}'\uparrow}^+ c_{\vec{k}\uparrow} - c_{\vec{k}'\downarrow}^+ c_{\vec{k}\downarrow}) \right. \\ \left. e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}} \left[S_2^+ c_{\vec{k}'\downarrow}^+ c_{\vec{k}\uparrow} + S_2^- c_{\vec{k}'\uparrow}^+ c_{\vec{k}\downarrow} + S_{2z} (c_{\vec{k}'\uparrow}^+ c_{\vec{k}\uparrow} - c_{\vec{k}'\downarrow}^+ c_{\vec{k}\downarrow}) \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.39)$$

O acoplamento efetivo entre os dois íons aparece quando consideramos a correção da segunda ordem na energia do portador, dada por

$$E^{(2)} = \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{\vec{s}, \vec{s}'} \frac{|\langle \vec{k}, \vec{s} | H | \vec{k}', \vec{s}' \rangle|^2}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} \quad (2.40)$$

O desenvolvimento desta expressão com H dado por (2.39) é muito extenso e não foi desenvolvido aqui. Contudo, a presença do termo no numerador de (2.40) resulta em um produto $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ entre os spins, com a mesma forma do Hamiltoniano de Heisenberg para íons próximos. A forma final da interação efetiva entre os spins é escrita como

$$\hat{H}^{(2)} = \Gamma \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 F(2k_F r) \quad (2.41)$$

onde Γ é uma constante de acoplamento. Note que as oscilações causadas pela presença do fator $F(2k_F r)$ fazem com que o acoplamento possa ser tanto ferromagnético quanto antiferromagnético, dependendo da distância entre os spins. O Hamiltoniano acima é a base dos modelos de magnetismo para sistemas contendo terra raras.

Existe uma abordagem mais geral que permite obtermos o parâmetro de interação RKKY em termos da susceptibilidade magnética do material, o que é muito conveniente

para fins de comparação com experimentos. O ponto de partida é o Hamiltoniano de interação entre o spin localizado em \vec{s} e um spin localizado no sítio \vec{R}_i

$$\hat{H}_{\text{int}} = -J\vec{s} \cdot \vec{S}_i \quad (2.42)$$

Definindo um campo magnético efetivo \vec{H}_i por

$$\hat{H} = -g\mu_B\vec{s} \cdot \vec{H}_i \quad (2.43)$$

obtem-se

$$\vec{H}_i = \frac{J}{g\mu_B} \vec{S}_i \quad (2.44)$$

A resposta a este campo no sítio \vec{R}_j , $\chi(R_i, R_j)$, é dada por

$$\vec{m}_j = \chi(R_i, R_j)\vec{H}_i = \frac{J}{g\mu_B} \chi(R_i, R_j)\vec{S}_i \quad (2.45)$$

Por outro lado, a polarização do gás de portadores em j é dada por

$$\vec{m}_j = g\mu_B\vec{s}_j \Rightarrow \vec{s}_j = \frac{\vec{m}_j}{g\mu_B} \quad (2.46)$$

o que leva à seguinte energia de interação no sítio i

$$E^{i,j} = -J \frac{\vec{m}_j}{g\mu_B} \cdot \vec{S}_i = -\frac{J^2 \chi(R_i, R_j)}{g^2 \mu_B^2} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = j(R_i, R_j) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.47)$$

onde a interação efetiva $j(R_i, R_j)$ é, no caso geral, dada por

$$j(R_i, R_j) = -\frac{J^2 \chi(R_i, R_j)}{g^2 \mu_B^2} \chi(R_i, R_j) = -\frac{J^2 \chi(R_i, R_j)}{g^2 \mu_B^2} \sum_{q, q'} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} e^{-i\vec{q}' \cdot \vec{R}_i} \chi(q, q') \quad (2.48)$$

Para metais puros, como o Gd, Ho ou Eu, a transformada de Fourier da susceptibilidade se simplifica

$$\chi(q, q') = \chi(q) \delta_{q, q'} \quad (2.49)$$

e, conseqüentemente

$$j(R_i, R_j) = -\frac{J^2}{g^2 \mu_B^2} \sum_q e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \chi(q) \quad (2.50)$$

que é a interação RKKY escrita em termos da susceptibilidade magnética do material.

2.3 Campo de Weiss

Historicamente, a idéia de campo molecular surgiu antes da formulação quântica do magnetismo. Em 1907, Pierre Weiss postulou uma teoria fenomenológica do ferromagnetismo para explicar a magnetização espontânea de certos materiais. Nesta teoria, cada momento magnético do espécime, experimenta um campo magnético que é proporcional a sua magnetização total. A lei fenomenológica é expressa por

$$\vec{H}_m = N_w \vec{M}, \quad (2.51)$$

onde N_w é a constante de campo molecular ou constante de Weiss. Esta teoria tornou-se muito útil porque, juntamente com o modelo de Heisenberg, foi possível comparar o parâmetro fenomenológico N_w com a integral de troca J .

Em algumas situações é mais conveniente trabalhar com as projeções dos operadores de spins $\vec{S} = (g-1)\vec{J}$ sobre a direção do momento angular total do íon. Outra simplificação que podemos fazer, portanto, consideraremos a interação de troca apenas entre o número Z dos primeiros vizinhos. Desta forma, para o Hamiltoniano de Heisenberg

$$H_{ex} = -\sum_{i<j} 2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j,$$

podemos escrever

$$H_{ex} = -2ZJ_m (g-1)^2 \vec{J} \cdot \langle \vec{J} \rangle, \quad (2.52)$$

onde $\langle \vec{S} \rangle = (g-1)\langle \vec{J} \rangle$ é a média de spin entre o número Z de vizinhos mais próximos.

Lembrando que o momento magnético atômico está relacionado com o momento angular dado pela equação (2.13), podemos escrever

$$H_{ex} = \frac{-2ZJ_m (g-1)^2 \vec{\mu} \cdot \langle \vec{\mu} \rangle}{g^2 \mu_B^2} = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H}_m, \quad (2.53)$$

onde

$$\vec{H}_m = \frac{2ZJ_m (g-1)^2 \langle \vec{\mu} \rangle}{g^2 \mu_B^2} \quad (2.54)$$

A interação de troca expresso pelo Hamiltoniano de Heisenberg tem a mesma natureza do que a interação de troca entre dois elétrons no mesmo átomo, podendo haver estados para os alinhamentos de spins paralelo e antiparalelo. Devido à interação de troca entre dois momentos de spins vizinhos surge um overlap entre dois orbitais magnéticos entre dois átomos vizinhos. Esta interação de troca é forte para metais de transição que tem um preenchimento incompleto da camada $3d$.

Em 1930, Slater encontrou [7] uma curva de ajuste relacionando interação de troca e a razão r_{ab}/r_d , onde r_{ab} representa a distância inter-atômica e r_d é o raio do preenchimento incompleto de da camada $3d$.

Cálculos feitos levando em conta a aproximação Heitler-London por Sommerfeld e Bethe (1933), confirmam os resultados obtidos para a curva de ajuste por Slater e Bethe (Figura 2.3), que é a interação de troca comparativamente pequenas para grandes distâncias inter atômica, passando por um máximo, e eventualmente negativo para distância inter-atômica muito pequenas. A figura 2.3 mostra a interação de troca dos elementos que tem um preenchimento parcial da camada $3d$. Os elementos Ni , Co , Fe são ferromagnéticos (alinhamento paralelo), e dos elementos anti-ferromagnéticos Mn e Cr são antiferromagnético (com alinhamento antiparalelo dos spins).

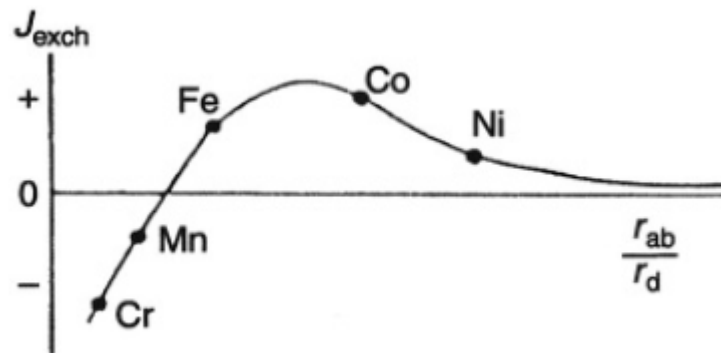


Figura 2.3: Curva semi-empírica de Bethe-Slater descrevendo a variação da constante de troca em relação à separação inter-atômica r_{ab} e o raio do preenchimento incompleto da camada $3d$.

Fonte: Physics of Magnetism and Magnetic Materials – K. H. J. Buechschow, F. R. de Boer, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow.

A validade curva de Bethe-Slater é criticada por outros autores (como discutido por Henrning (1966)) por não ter uma base teórica. A forma semi-empírica da curva é ainda muito usada para explicar mudanças no acoplamento do momento magnético quando as distâncias entre os átomos correspondentes são aumentadas ou diminuídas. Embora esta curva seja útil para explicar e prever algumas situações, nem sempre é aplicável.

Um comportamento inverso à curva de Bethe-Slater é a interação antiferromagnética que ocorre em para uma separação inter-atômica maior que 4.05 \AA , que é muito grande quando comparado com as distâncias mais curtas entre Fe-Fe, sendo da ordem de 2.5 \AA , apresentando um comportamento ferromagnético.

A tabela 2.1 apresenta dados para vários materiais que apresentando também a temperatura de ordenamento magnético para compostos ferromagnético (T_C) e para compostos antiferromagnéticos (T_N).

Um exemplo a mais curta distância inter-atômica Fe-Fe ocorre para uma estrutura cristalina está mostrado na tabela 2.1.

| Compound | Structure type | Fe sites | Distance d (Å) | Ordering temperature (K) |
|---|---|-----------------------------------|------------------|--------------------------|
| NdFe ₁₂ B ₆ | SrNi ₁₂ B ₆ | 18h–18h | 2.38 | $T_C = 230$ |
| Ce ₂ Fe ₁₇ | Ce ₂ Fe ₁₇ | 6c–6c | 2.38 | $T_N = 225$ |
| Lu ₂ Fe ₁₇ | Th ₂ Ni ₁₇ | 4f–4f | 2.39 | $T_N = 270$ |
| Nd ₂ Fe ₁₄ B | Nd ₂ Fe ₁₄ B | 16k ₂ –8j ₁ | 2.40 | $T_C = 588$ |
| Nd ₂ Fe ₂₃ B ₃ | Nd ₂ Fe ₂₃ B ₃ | 48e–24d | 2.40 | $T_C = 655$ |
| YFe ₁₁ Ti | ThMn ₁₂ | 8f–8f | 2.40 | $T_C = 524$ |
| Fe ₂ B | Al ₂ Cu | 8h–8h | 2.45 | $T_C = 1013$ |
| α -Fe | W | 2a–2a | 2.48 | $T_C = 1044$ |
| FeGe | B 35 | 3f–3f | 2.50 | $T_N = 412$ |
| HfFe ₆ Ge ₆ | HfFe ₆ Ge ₆ | 6i–6i | 2.51 | $T_N = 453$ |
| YFe ₄ Al ₈ | ThMn ₁₂ | 8f–8f | 2.52 | $T_N = 185$ |
| LuFe ₆ Ge ₆ | HfFe ₆ Ge ₆ | 6i–6i | 2.55 | $T_N = 452$ |
| FePt ₃ | Cu ₃ Au | 1a–1a | 3.78 | $T_N = 170$ |

Tabela 2.1: Comparação das mais curtas distâncias Fe-Fe e as temperaturas de ordenamento magnético encontrada em vários tipo de binários α -Fe e ternários com Fe baseado em compostos intermetálicos.

Fonte: Physics of Magnetism and Magnetic Materials – K. H. J. Buechschow, F. R. de Boer, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow.

2.4 Ferromagnetismo

O campo total experimentado pelos momentos magnéticos compreendidos entre o campo aplicado H e o campo o molecular (campo de Weiss) H_m é

$$\vec{H}_{tot} = \vec{H} + \vec{H}_m = \vec{H} + N_w \vec{M} . \quad (2.55)$$

Primeiro investigaremos o efeito da presença do campo Weiss $N_w M$ que influencia no comportamento magnético de um material ferromagnético acima de T_C . Neste caso, os

momentos magnéticos não apresentam um ordenamento ferromagnético, e assim, o sistema apresenta características paramagnéticas.

A teoria a ser apresentada agora descreve as propriedades dos materiais paramagnéticos. Os resultados obtidos desta teoria são similares para os materiais que apresentem propriedades ferromagnéticas acima de T_C ou antiferromagnéticas acima de T_N . As diferenças entre os resultados obtidos na teoria desenvolvida para os materiais paramagnéticos e os resultados para os materiais ferromagnéticos (ou antiferromagnético) que estão na sua fase paramagnética serão justificados posteriormente.

Para explicar as propriedades magnéticas dos diferentes tipos de matérias, é importante entender como os níveis de energia estão ocupados dentro de certas condições em que o espécime está submetido. Deste modo, a população relativa por nível de energia em uma determinada temperatura e um dado campo H aplicado pode ser determinada pela distribuição de Boltzmann. Esta distribuição representa uma probabilidade P_i de encontrar o um átomo em um estado com energia E_i , ou seja,

$$P_i = \frac{\exp(-E_i/kT)}{\sum_i \exp(E_i/kT)}. \quad (2.56)$$

A magnetização M do sistema é obtida da média estatística $\langle \mu_z \rangle$ dos momentos magnéticos $\mu_z = -g_J m \mu_B$. Somando sobre a probabilidade sobre todos estados de ocupação

$$M = N \langle \mu_z \rangle = N \frac{\sum_{m=-J}^J -g_J m \mu_B \exp(-g_J m \mu_0 \mu_B H / kT)}{\sum_{m=-J}^J \exp(-g_J m \mu_0 \mu_B H / kT)}. \quad (2.57)$$

Desenvolvendo as somas na equação (2.57) chegamos ao seguinte resultado

$$M = Ng \mu_B J B_J(y). \quad (2.58)$$

B_J é a função de Brillouin que é dada por

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left[\left(\frac{2J+1}{2J}\right) \cdot y\right] - \frac{1}{2J} \coth\left[\frac{y}{2J}\right], \quad (2.59)$$

onde

$$y = \frac{gJ\mu_B\mu_0H}{kT} \quad (2.60)$$

O desenvolvimento deste cálculo pode ser visto no apêndice desta dissertação.

A figura 2.4 mostra os resultados experimentais obtidos para alguns sais paramagnéticos contendo Cr^{3+} , Fe^{3+} e Gd^{3+} medidos em baixa temperatura e para um intervalo de campo aplicado. Os cálculos expressos pela equação (2.59) confirmam bem os resultados experimentais

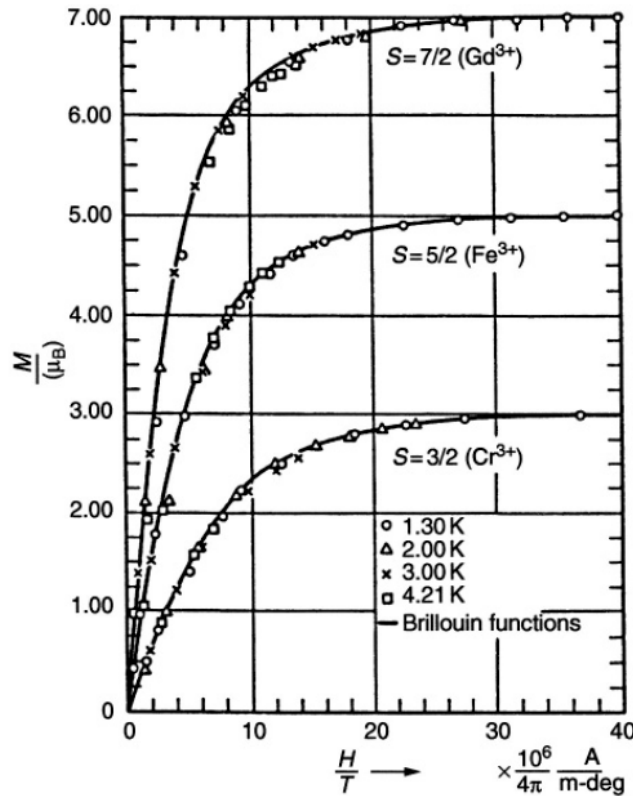


Figura 2.4: Magnetização M (em $\mu_B / \text{átomo}$) de alguns sais paramagnéticos complexos contendo Gd^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} traçado versus $\mu_0 H / T$.

Fonte: Physics of Magnetism and Magnetic Materials – K. H. J. Buechschow, F. R. de Boer, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow.

Para $y \ll 1$ (altas temperaturas) e com as condições mencionadas acima, justifica fazer uma expansão em série para a função de Brillouin de modo que a equação (2.59) pode ser escrita como

$$M = N \frac{J\mu_0 g^2 J(J+1)\mu_B^2 H}{3kT} \quad (2.61)$$

A susceptibilidade magnética é definida como $\chi = M / H$. Substituindo na equação (2.61), obtemos

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.62)$$

onde C é a constante de Curie dada por

$$C = \frac{N\mu_0 g^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k} \quad (2.63)$$

A expressão (2.62) é conhecida como lei de Curie porque ele descobriu experimentalmente esta relação em 1895. A lei de Curie é dada pelo inverso da susceptibilidade em função da temperatura. A inclinação desta curva determina o valor da constante de Curie e assim podemos obter o valor do momento magnético efetivo

$$\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B. \quad (2.64)$$

A figura abaixo mostra o comportamento de Curie para as medidas para o composto intermetálico $TmAl_3$.

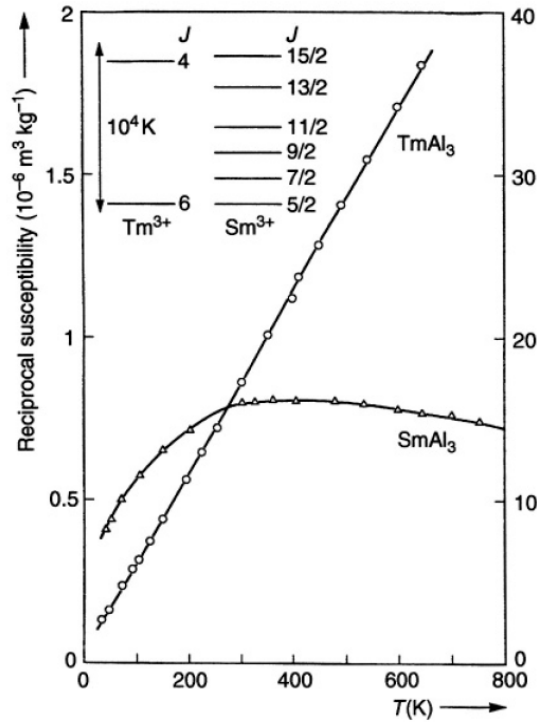


Figura 2.5: Dependência da temperatura com o recíproco da medida da susceptibilidade.

Fonte: Physics of Magnetism and Magnetic Materials – K. H. J. Buechschow, F. R. de Boer, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow.

Os resultados obtidos considerando ainda a aproximação para altas temperaturas, podem agora ser levado ao caso dos materiais ferromagnéticos em sua fase paramagnética considerando a equação (2.62). A diferença entre materiais paramagnéticos e os materiais ferromagnéticos na sua fase paramagnética é levar em conta o campo total em conta o campo total dado pela equação (2.55). Assim, temos

$$M = \frac{C}{T}(H + N_w M). \quad (2.65)$$

A constante de Curie C foi obtida para o sistema paramagnético, com base nos cálculos acima, usando a aproximação para a função de Brillouin para altas temperaturas. Na equação (2.65), temos que a separação dos $(2J+1)$ níveis usados nos cálculos da média estatística $\langle \mu_z \rangle$ é maior por causa da presença do campo de Weiss. Introduzindo a susceptibilidade magnética dada por

$$\chi = \frac{C}{T - N_w C} = \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (2.66)$$

onde θ_p é chamada temperatura de Curie ou assintótica.

A lei de Curie-Weiss expresso pela relação (2.66) descreve a dependência da temperatura da susceptibilidade magnética para temperaturas acima de T_C . O recíproco da susceptibilidade quando traçado em função da temperatura apresenta um comportamento linear, mas com uma diferença em relação ao que foi comentado anteriormente (lei de Curie), a curva não passa pela origem, mas intercepta o eixo da temperatura em $T = \theta_p$. Traçando χ^{-1} versus T para um paramagneto ideal ($\chi = C/T$) e um ferromagneto para temperatura acima de T_C ($\chi = C/(T - \theta_p)$) são comparados na a figura 2.6.

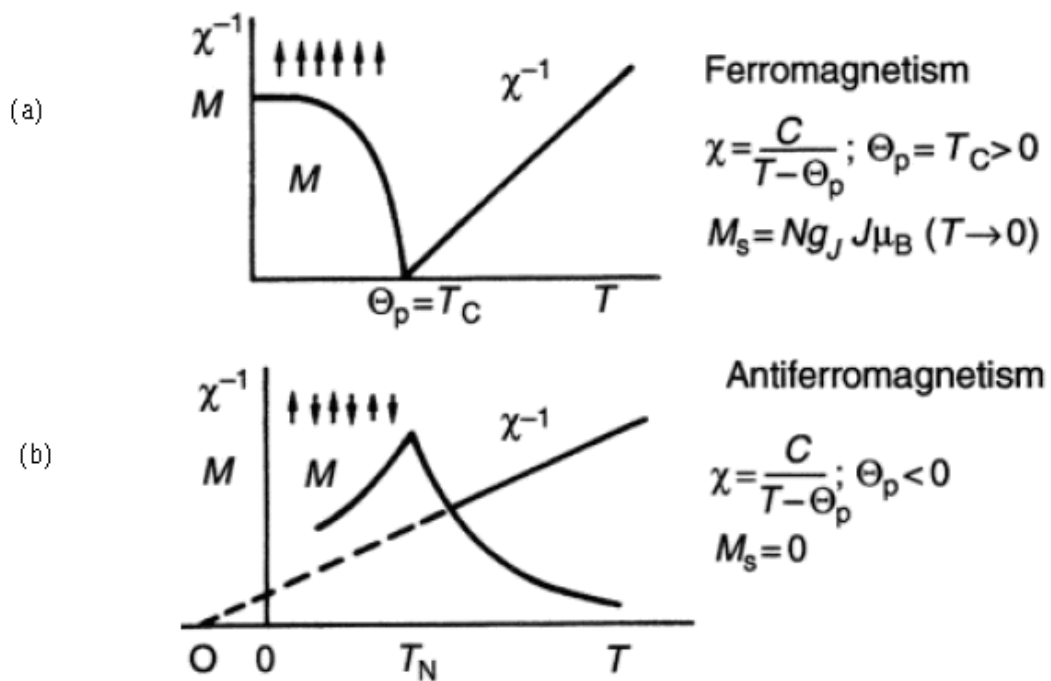


Figura 2.6: Magnetização espontânea e susceptibilidade em função da temperatura para um ferromagneto (a) e um antiferromagneto (b).

Fonte: Physics of Magnetism and Magnetic Materials – K. H. J. Buechschow, F. R. de Boer, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow.

Estes argumentos correspondem à definição da constante da temperatura de Curie, apresentando uma magnetização espontânea abaixo desta temperatura. Para um ferromagneto, podemos então reescrever

$$\theta_p = T_C = N_W C = \frac{N_W N \mu_0 g^2 J(J+1) \mu_B}{3k}. \quad (2.67)$$

A partir desta equação é possível determinar o valor da constante de Weiss a partir dos valores experimentais de T_C ou θ_p , obtida do gráfico da magnetização espontânea versus T ou do gráfico do recíproco da susceptibilidade versus T , respectivamente (figura 2.6.c).

Em baixas temperaturas, a descrição da magnetização de um material ferromagnético quando se aproxima do zero absoluto, apenas o nível mais baixo dos $(2J+1)$ níveis estará populado. A magnetização, neste caso é dada por

$$M(T=0) = M_s = Ng\mu_B J. \quad (2.68)$$

A magnetização entre $T=0$ e $T=T_C$ a magnetização é dada por

$$M(T) = Ng\mu_B J B_J(y) = M(0) B_J(y) \quad (2.69)$$

com

$$y = \frac{gJ\mu_B\mu_0 H_{tot}}{kT} \quad (2.70)$$

onde H_{tot} é o campo responsável pelo campo separação dos $2J+1$ níveis do estado fundamental.

O campo magnético total experimentado pelos momentos atômicos em um ferromagneto é $H_{tot} = H + H_M$. Na ausência de campo externo aplicado ($H=0$), temos $H_{tot} = H_M = N_W M$, ou melhor, $H_{tot}(T) = N_W M(T)$. Então, o argumento na função de Brillouin fica

$$y = \frac{gJ\mu_B\mu_0 N_w M(T)}{kT} \quad (2.71)$$

Combinado com a expressão (2.69), temos

$$M(T) = Ng\mu_B JB_J \left(\frac{gJ\mu_B\mu_0 N_w M(T)}{kT} \right). \quad (2.72)$$

Substituindo acima de $N_w = T_c / C$ e $M(0) = Ng\mu_B J$ na equação (2.72) encontramos

$$\frac{M(T)}{M(0)} = B_J \left(\frac{3J}{J+1} \cdot \frac{T_c}{T} \cdot \frac{M(T)}{M(0)} \right). \quad (2.73)$$

Este resultado mostra que para um dado J a variação da magnetização reduzida $M(T)/M(0)$ em relação a T/T_c depende exclusivamente da forma da função de Brillouin. É independente dos parâmetros que variam de material tais como o momento atômico gJ , o número N de átomos magnéticos participando e o valor agora T_c . A variação da magnetização reduzida em relação a temperatura pode ser considerada como lei dos estados correspondentes que devem obedecer aos materiais ferromagnéticos. Esta foi a maior realização da teoria de Weiss do ferromagnetismo. Albert Weiss, em vez de usar a função de Brillouin, obteve importantes resultados usando a função clássica de Langevin para cálculos de $M(T)$:

$$M(T) = M(0)L(x), \quad (2.74)$$

com

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \text{ e } x = \frac{m_0\mu_0 H}{kT} \quad (2.75)$$

onde m_0 representa o momento clássico que, na descrição clássica, é permitido adotar adota qualquer direção em relação ao campo H . A função clássica de Langevin é obtida pelo cálculo da média estatística $\langle m_0 \cos \theta_0 \rangle$ dos momentos m_0 na direção do

campo. A derivação da função de Langvin não é mostrada aqui. Maiores detalhes pode ser encontrados nas referências[5] e [7].

2.5 Antiferromagnetismo

Um antiferromagneto simples pode ser visualizado como duas sub-redes magnéticas (A e B). No estado magnético ordenado, os momentos atômicos são paralelos ou ferromagneticamente acoplados a cada uma das duas sub-redes. Qualquer par de momentos magnéticos pertencente à sub-redes diferentes tem orientação anti-paralela. Se tais momentos atômicos das sub-redes têm a mesma magnitude e também eles se orientarem em direções opostas, então a magnetização total de um antiferromagneto é essencialmente zero a uma temperatura $0K$. A figura (2.7) mostra célula unitária de um antiferromagneto simples. Para descrever as propriedades magnéticas de um do antiferromagneto, usamos os mesmos conceitos das seções anteriores. Entretanto, o campo molecular provocado por momentos de uma sub-rede será diferente do campo molecular provocado pelos momentos da outra sub-rede (anti-paralela). O campo total experimentado pelos momentos das sub-redes A e B é dado por

$$\vec{H}_A = \vec{H} + N_{AA}\vec{M}_A + N_{AB}\vec{M}_B \quad (2.76)$$

$$\vec{H}_B = \vec{H} + N_{BA}\vec{M}_A + N_{BB}\vec{M}_B \quad (2.77)$$

onde H é o campo externo e os momentos M_A e M_B das sub-redes tem o mesmo valor absoluto:

$$|\vec{M}_A| = |\vec{M}_B| = \frac{1}{2}NgJ\mu_B. \quad (2.78)$$

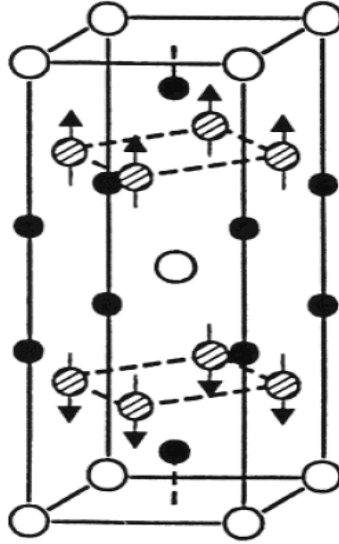


Figura 2.7: Arranjo dos momentos magnéticos em uma célula unitária do ferromagneto YMn_2Ge_2 abaixo da temperatura de Néel $T_N = 395K$. Os círculos brancos representam os átomos Y, os círculos hachurados representam os átomos Mn e os círculos pretos representa os átomos Ge.

Fonte: Physics of Magnetism and Magnetic Materials – K. H. J. Buechow, F. R. de Boer, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow.

A constante de campo intra-molecular da sub-rede $N_{AA} = N_{BB} = N_1$ é diferente em magnitude e sinal da constante de campo inter-molecular da sub-rede $N_{AB} = N_{BA} = N_2$.

A magnetização dependente da temperatura para cada uma das duas sub-redes pode ser obtida pela equação $M = Ng\mu_B JB_J(y)$ de modo que podemos escrever

$$M_A = M(0)B_J(y), \quad (2.79)$$

com

$$y = \frac{\frac{1}{2} g J \mu_B \mu_0 |\vec{H}_A|}{kT} \quad (2.80)$$

Em analogia com a equação $M = \frac{C}{T}(H + N_w M)$, é relativamente fácil derivar as expressões para os momentos das sub-redes para o limite de altas temperaturas

$$M_A = \frac{C'}{T}(H + N_1 M_A + N_2 M_B), \quad (2.81)$$

$$M_B = \frac{C'}{T}(H + N_2 M_A + N_1 M_B), \quad (2.82)$$

onde

$$C' = C_A = C_B = \frac{1}{2}C = \frac{\frac{1}{2}N\mu_0 g^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k} \quad (2.83)$$

As duas equações acopladas para M_A e M_B conduzirão espontaneamente momentos de sub-redes ($|M_A| = |M_B| \neq 0$ para $H = 0$) se o determinante dos coeficientes de M_A e M_B anulam:

$$\begin{bmatrix} \frac{C'N_1}{T} - 1 & \frac{C'N_2}{T} \\ \frac{C'N_2}{T} & \frac{C'N_1}{T} - 1 \end{bmatrix} = 0 \quad (2.84)$$

A temperatura em que a magnetização espontânea anula é chamada de temperatura de Néel T_N . Resolvendo a equação (2.84) conduz as expressões $T_N = C'(N_1 \pm N_2)$, onde

$$T_N = C'(N_1 - N_2) = \frac{1}{2}C(N_1 - N_2) \quad (2.86)$$

é a solução correta. Conhecemos que $N_2 < 0$ e $N_1 > 0$. A solução $T_N = C'(N_1 + N_2)$ não é aceitável se $|N_2| > N_1$, isto gera valores negativo do ordenamento magnético de temperatura T_N , que não é um resultado físico.

Para temperaturas acima de T_N , podemos escrever

$$M = M_A + M_B = \frac{2C'}{T}\left(H + \frac{1}{2}N_1 M + \frac{1}{2}N_2 M\right) = \frac{C}{T}\left(H + \frac{1}{2}M(N_1 + N_2)\right). \quad (2.87)$$

Levando em conta que $\chi = M/H$, encontramos

$$\chi = \frac{C}{T - \frac{1}{2}C(N_1 + N_2)} = \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (2.88)$$

onde a temperatura paramagnética de magnética de Curie é então dado por

$$\theta_p = \frac{1}{2}C(N_1 + N_2). \quad (2.89)$$

Segue da equação (2.88) que a susceptibilidade no material antiferromagnético segue o comportamento Curier-Weiss, como no caso ferromagnético. Entretanto, para antiferromagneto θ_p não é igual à temperatura de ordenamento magnético ($\theta_p \neq T_N$).

Se compararmos a equação (2.86) com a equação (2.89), concluímos que θ_p é menor que T_N , sendo N_2 negativo. Em muitos tipos de materiais antiferromagnetos, tem uma situação que o valor absoluto da constante de campo molecular da inter-rede é maior do que a constante do campo molecular da intra-rede. Neste caso, encontramos que a equação (2.89) θ_p é negativo. O inverso da susceptibilidade χ^{-1} traçado conforme indicado na figura 2.6 (d) corresponde a esta situação.

Em um meio cristalino, frequentemente, é encontrada uma direção cristalográfica em que os momentos atômicos têm uma energia mais baixa do que nas outras direções. Tais direções são chamadas de direção de magnetização fácil. Quando descrito a dependência da magnetização ou susceptibilidade em temperaturas abaixo de T_N , temos dois casos distintos, dependendo apenas se a medida do campo for aplicado paralelo ou perpendicular à direção de magnetização fácil dos momentos das duas sub-redes. Podemos ver na figura (2.8), a resposta magnética em duas diferentes direções.

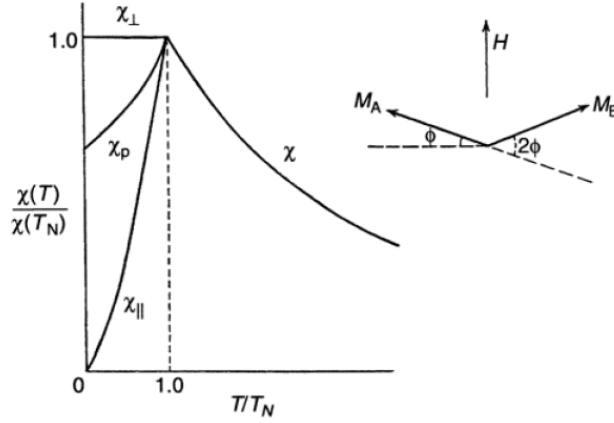


Figura 2.8: Dependência da temperatura em função da susceptibilidade magnética em um antiferromagneto com um campo paralelo aplicado e perpendicular a direção de fácil magnetização das duas sub-redes.

Fonte: Physics of Magnetism and Magnetic Materials – K. H. J. Buechow, F. R. de Boer, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow.

Primeiro, consideraremos o caso onde campo é aplicado em uma direção paralela à direção de fácil magnetização em um único cristal antiferromagnético, sendo H paralelo a magnetização da sub-rede A e antiparalela magnetização sub-rede B. A magnetização pode ser obtida pelo significado de

$$M_{A,B,0}(T) = M_{A,B,0}(0)B_J(y_{A,B,0}), \quad (2.90)$$

$$y_{A,B,0} = \frac{\frac{1}{2} gJ\mu_B\mu_0 |H_{A,B,0}|}{kT}, \quad (2.91)$$

onde

$$H_A = H + N_1M_A + N_2M_B \quad (2.92)$$

$$H_B = -H + N_1M_B + N_2M_A \quad (2.93)$$

$$H_0 = N_1M_B + N_2M_A = \frac{1}{2}(N_1 + N_2)M. \quad (2.94)$$

Visto que o campo aplicado paralelo a sub-rede A e antiparalelo a sub-rede B, a magnetização da sub-rede A será ligeiramente maior do que a magnetização da sub-rede B. A magnetização induzida pode ser obtida de $M = M_A - M_B = \Delta M_A + \Delta M_B$. Para pequenos campos aplicados, podemos encontrar ΔM_A e ΔM_B através da expansão em série de Taylor em H das funções de Brillouin correspondente retendo apenas os termos de primeira ordem. Após algumas álgebras tediosas, encontramos eventualmente

$$\chi = \frac{\Delta M_A + \Delta M_B}{H} = \frac{N\mu_0 g^2 J(J+1)\mu_B^2 B'_J(y_0)}{kT - \frac{1}{2}(N_1 + N_2)N\mu_0 g^2 J(J+1)\mu_B^2 B'_J(y_0)} \quad (2.95)$$

onde $B'_J(y_0)$ é a derivada da função de Brillouin em relação à este argumento[1].

Podemos inferir da equação (2.95) que $\chi = 0$ em zero Kelvin e que χ cresce com o crescimento da temperatura. A razão física disto é muito simples. Para ambas sub-redes, o estado magneticamente ordenado abaixo T_N se deve ao campo molecular que conduz a uma forte separação do estado fundamental dos $2J+1$ níveis, de modo que cada valor médio de cada sub-rede $\langle \mu_z \rangle$ é diferente de zero quando $H = 0$. O valor absoluto de $\langle \mu_z \rangle$ são os mesmos para ambas sub-redes, apenas nas direções de quantização de $\langle \mu_z \rangle$ são diferentes porque o campo molecular causa a separação tendo direções opostas. Se agora aplicarmos um campo magnético paralelo à direção de fácil magnetização, o campo total será ligeiramente crescido para uma das duas sub-redes, para outras sub-redes será ligeiramente decrescido. Isto indica que a separação total da sub-rede anterior é ligeiramente maior do que a rede posterior. Quando calculamos a média térmica $\langle \mu_z \rangle$ para as duas sub-redes, a partir de $M = Ng\mu_B JB_J(y)$, não existe diferença em zero kelvin, apenas se o nível mais baixo está ocupado, de modo que encontramos

$$M_A = M_B = \frac{1}{2} N \langle \mu_z \rangle = \frac{1}{2} NgJ\mu_B \quad (2.96)$$

e conseqüentemente

$$\chi = \frac{\Delta M_A + \Delta M_B}{H} = 0. \quad (2.97)$$

Entretanto, assim que a temperatura é aumentada existirá uma população de $2J + 1$ níveis. Como a separação total para duas sub-redes é diferente, obtemos dois níveis de ocupação para ambas sub-redes. A diferença correspondente entre as médias térmicas $\langle \mu_z \rangle$ é mais forte, para as mais baixas das populações dos dois níveis mais baixos. Em outras palavras, embora a média estatística $|\langle \mu_z \rangle|$ de ambas sub-redes decresça com o crescimento da temperatura, a diferença entre $\langle \mu_z \rangle$ para as duas sub-rede decresce e causa na susceptibilidade $\chi = (\Delta M_A + \Delta M_B)/H$ um crescimento com a temperatura (figura 2.8).

Consideraremos a susceptibilidade de um único cristal antiferromagneto com um campo magnético aplicado perpendicular a direção de fácil magnetização. O campo aplicado produzirá um torque que nos momentos das duas sub-redes de direção de fácil magnetização, como está esquematicamente mostrado na figura 2.8. Este processo é oposto ao campo molecular que conserva os dois momentos de sub-redes antiparalelos. O torque total em cada momento da sub-rede deve ser zero depois da aplicação do campo magnético quando a posição de equilíbrio é encontrada. Para o momento devido à sub-rede A, o torque é expresso por

$$\vec{\tau}_A = \mu_0 \vec{M}_A \times \vec{H}_A = 0 \quad (2.98)$$

com

$$\vec{H}_A = \vec{H} + N_1 \vec{M}_A + N_2 \vec{M}_B. \quad (2.99)$$

Também temos uma expressão similar para o torque τ_B experimentado pelo momento da sub-rede B, mas com τ_B tem orientação oposta de τ_A . A equação (2.98) pode ser escrita como

$$\mu_0 \vec{M}_A \times \vec{H} + \mu_0 N_2 \vec{M}_A \times \vec{M}_B = 0$$

$$\mu_0 M_A H \cos \phi + \mu_0 N_2 M_A M_B \sin 2\phi = 0 \quad (2.100)$$

$$2M_B \sin \phi = -\frac{H}{N_2}$$

As componentes dos momentos das duas sub-redes na direção do campo conduzem a rede uma magnetização igual a

$$M_{\perp} = (M_A + M_B) \sin \phi = 2M_B \sin \phi. \quad (2.101)$$

Combinado as equações (2.100) e (2.101), obtemos

$$\chi_{\perp} = \frac{M_{\perp}}{H} = -\frac{1}{N_2}. \quad (2.102)$$

Como N_2 é negativo, podemos escrever

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{|N_2|} \quad (2.103)$$

Este resultado mostra que a medida da susceptibilidade de um antiferromagneto na direção perpendicular à direção fácil é independente da temperatura e sua magnitude pode ser usada para determinar o valor absoluto da constante-molecular inter sub-rede.

Se o campo aplicado faz um ângulo arbitrário α com a direção fácil, a susceptibilidade na direção do campo, χ_{α} , pode ser calculada pela decomposição do campo em componentes perpendicular e paralelo:

$$M_{\parallel} = \chi_{\parallel} H_{\parallel} = \chi_{\parallel} H \cos \alpha \quad (2.104)$$

$$M_{\perp} = \chi_{\perp} H_{\perp} = \chi_{\perp} H \sin \alpha \quad (2.105)$$

A magnetização na direção do campo é dada por

$$M_{\alpha} = M_{\parallel} \cos \alpha + M_{\perp} \sin \alpha = \chi_{\parallel} H \cos^2 \alpha + \chi_{\perp} H \sin^2 \alpha \quad (2.106)$$

e daqui a susceptibilidade por

$$\chi_{\alpha} = \chi_{\parallel} \cos^2 \alpha + \chi_{\perp} \sin^2 \alpha \quad (2.107)$$

Uma amostra policristalina, uma tem cristais com orientações relativas ao campo. Uma vez que o número de orientações encontra-se com $d\alpha$ de inclinação proporcional a $\sin\alpha d\alpha$, temos para a susceptibilidade de um pedaço de material policristalino pó de amostra

$$\chi_{poly} = \int_0^{\pi/2} \chi_{\alpha} \sin\alpha d\alpha = \chi_{\parallel} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \alpha \sin\alpha d\alpha + \chi_{\perp} \int_0^{\pi/2} \sin^2 \alpha d\alpha \quad (2.108)$$

isto conduz a

$$\chi_{poly} = \frac{1}{3} \chi_{\parallel} + \frac{2}{3} \chi_{\perp}, \quad (2.109)$$

com

$$\chi_{poly} = \chi_{\parallel} = \chi_{\perp} \quad \text{em} \quad T = T_N$$

$$\chi_{poly} = \frac{2}{3} \chi_{\perp} \quad \text{em} \quad T = 0.$$

Os resultados acima para a susceptibilidade magnética são geralmente encontrados em concordância com propriedades observadas por amostras policristalinas de muitos compostos antiferromagneto simples. O pico máximo na susceptibilidade é na temperatura de Néel, ou, equivalentemente, um mínimo pico no recíproco da susceptibilidade, são geralmente considerados como evidência experimental para a ocorrência do ordenamento ferromagnético num dado material.

Vamos considerar os efeitos do campo externo H num material magnético para que a magnetização seja igual à zero antes do campo ser aplicado. O trabalho necessariamente generaliza uma magnetização infinitesimal sendo dada por $\partial W = \mu_0 H \partial M$. O trabalho total exigido para magnetizar um volume unitário do material é

$$W = \int \mu_0 H dM \quad (2.110)$$

Para um material atiferromagnético e comparativamente campos baixos, podemos substituir $M = \chi H$ nesta equação. Conduzindo a integração, encontramos para a energia livre a mudança do sistema

$$\Delta F = -W = \frac{1}{2} \chi H^2. \quad (2.111)$$

Podemos observar na fig. 2.8 que $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$ abaixo da temperatura de Néel T_N . Isto significa que a aplicação de um campo magnético a um único cristal de um material antiferromagnético sempre levará a situação que os momentos das duas sub-redes orientados perpendicularmente a direção do campo aplicado ou proximamente, assim, como mostrado na parte direita da (fig. 2.8) Com o crescimento ainda que os momentos das sub-redes estejam alinhados paralelamente com a direção do campo e o crescimento da magnetização total não é possível. A dependência do campo com o comportamento da magnetização como mostrado pela curva na figura (2.9). A inclinação da primeira parte desta curva é dada por $\Delta M / \Delta H = \chi_{\perp}$ e podemos usar para obter um valor experimental da constante de acoplamento inter rede N_2 de acordo com a equação (2.103).

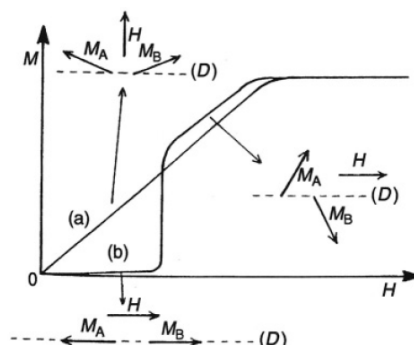


Figura 2.9: Representação esquemática da dependência da magnetização total em um único cristal antiferromagneto, a anisotropia magnetocristalina é relativamente baixa. O comportamento magnético é mostrado quando são feitas medidas com o campo aplicado na direção difícil curva (a) e na direção fácil curva (b). A direção fácil foi indicada por D. After Gignoux (1992).

Fonte: Physics of Magnetism and Magnetic Materials – K. H. J. Buechler, F. R. de Boer, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow.

Na discussão dada acima, temos considerado que momentos das sub redes mutuamente anti-paralelas, tem orientação livre ao longo de qualquer direção no cristal. Em outras palavras, eles podem alinhar-se perpendicularmente a qualquer direção em que o campo é aplicado.

Nos outros casos, entretanto, os momentos das sub-redes anti-paralelas adotam uma direção cristalográfica no campo nulo aplicado. Para isto assim chamado fácil direção, a anisotropia magnetocristalina energia K adota seus valores mais baixos, $K = 0$. A dependência da magnetização.

A figura mostra um comportamento representado pela curva (a) na fig 2.9 apenas se H é aplicado perpendicular para a direção fácil.

Um comportamento completamente diferente será observado quando H é aplicado ao longo da direção fácil dos momentos das duas sub-redes (indicado por D na fig 2.9). Nesta direção, a energia magnetocristalina tem o mais baixo valor ($K = 0$), e a energia livre é dada por $\Delta F_{\parallel} = -\frac{1}{2}\chi_{\parallel}H^2$. Pelo contraste, se os momentos das sub-redes adotam uma direção perpendicular a direção do campo e daqui perpendicular a direção fácil (i.e., o chamado direção difícil), a energia livre deve ser dada por $\Delta F_{\parallel} < \Delta F_{\perp}$ e ambos momentos das sub-redes retém os momentos na direção de fácil. Entretanto, ΔF_{\perp} pode vir eventualmente do estado de energia mais baixa porque $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$. Ambos momentos das sub-redes adotarem uma direção (quase) paralela ao campo aplicado. O campo crítico H_c em que acontece quando é dado pela equação

$$-\frac{1}{2}\chi_{\parallel}H_c^2 = K - \frac{1}{2}\chi_{\perp}H_c^2, \quad (2.112)$$

que resulta em

$$H_c = \sqrt{\frac{2K}{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}}. \quad (2.113)$$

Esta mudança do momento na direção de fácil para do é acompanhado por um crescimento abrupto na magnetização total, conforme ilustrado na pela curva na figura

2.9 b. Este fenômeno é chamado de spin flop. A ação do campo aplicado, não direciona os momentos de sub-rede totalmente perpendicular à direção fácil. Os momentos das sub-redes tem curvatura ainda dentro da direção da extensão do campo aplicado e continuará muito acima de H_c com o crescimento do campo.

É interessante notar que a magnetização correspondente a curva (figura 2.9 b) para campos aplicados maior do que H_c é ligeiramente maior do que a correspondente curva (figura 2.9 a). A razão para isto é a seguinte. O torque experimentado pelos momentos das sub-redes devido ao campo aplicado age de forma que alinham os momentos das sub-redes com a direção do campo neutralizando em ambos os casos pelo acoplamento de uma inter-sub-rede que tenta conservar os momentos das duas sub-redes antiparalelos. No caso mostrado pela curva (a), o torque produzido por um campo adicional aplicado tem superado a restauração causada pela energia anisotrópica que tenta conservar os momentos das sub-redes na direção fácil. Esta restauração posterior do torque age no sentido favorável ao caso da curva (b) porque o campo agora é aplicado na direção fácil. Entretanto, para um campo dado acima de H_c , um maior grau de alinhamento dos momentos das sub-redes na direção do campo é alcançado no caso da curva (b) em relação ao caso da curva (a).

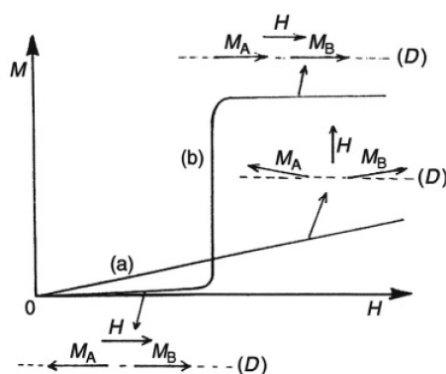


Figura 2.10: Dependência da temperatura em função da magnetização total em um único cristal antiferromagneto com anisotropia magnetocristalina muito forte. O comportamento magnético é mostrado quando são feitas medidas com o campo aplicado na direção difícil curva (a) e na direção fácil curva (b). A direção fácil foi indicada por D. After Gignoux (1992).

Fonte: Physics of Magnetism and Magnetic Materials – K. H. J. Buechschow, F. R. de Boer, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow.

Uma situação especial é encontrada em materiais que a anisotropia magnetocristalina é muito grande. Esta situação está ilustrada na figura 2.10 onde a dependência do campo na magnetização total \bar{M}_t está traçado com o campo aplicado na direção difícil (curva a) e na direção fácil (curva b). No caso da curva (a), a forte anisotropia impede qualquer alinhamento dos momentos da sub-rede na direção do campo. Um arranjo antiparalelo forçado dos momentos de duas sub-redes, como em um alto campo parte da curva (a) na figura 2.9 não é possível aqui. Entretanto, a magnetização total permanece baixa para campos mais altos. No caso da curva (b), a magnetização total permanece baixa para baixos campos. Entretanto, para o valor crítico de campo aplicado, a magnetização total salta diretamente à configuração de alinhamento paralelo. Compararemos agora a energia livre do arranjo dos momentos das sub-redes antiparalelas no campo aplicado com o arranjo paralelo dos momentos das sub-redes no campo aplicado. Usando a equações (2.76) e (2.77) para calcular $\Delta F = K - M_A H_A - M_B H_B$ para ambas situações notando que $K = 0$ para todas situações na curva (b), deiriva facilmente o campo crítico como

$$H_c = N_{AB}(M_A + M_B) = N_2 M . \quad (2.114)$$

Esta fórmula expressa o fato de que uma mudança repetida nos momentos das sub-redes do arranjo antiparalelo para o paralelo ocorre quando o campo aplicado é capaz de superar o acoplamento antiferromagnético entres os momentos das duas sub-redes. Este fenômeno é chamado de transição metamagnética.

Capítulo 3

Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS)

3.1 Semicondutores Magnéticos Diluídos

Os semicondutores magnéticos diluídos são promissores para aplicações e também são de muitos interesses do ponto de vista da física básica. Possíveis aplicações existentes no spin do elétron (spintrônica)[8], que emprega os graus de liberdade do spin na adição de sua carga. Estes estudos permitem a incorporação de elementos ferromagnéticos em dispositivos semicondutores, e assim a integração de processamentos de dados e armazenagem magnética em um único chip. Sendo o spin do elétron um grau de liberdade quanto mecânico, a interferência de efeitos quânticos deve ser explorada em dispositivos, conduzindo eventualmente ao design de computadores quânticos[9].

O DMS estrutura um número de questões de interesse fundamentais para física da matéria condensada: O que é a natureza da desordem? Quais os papéis das propriedades de transporte e magnéticas? Qual é o mecanismo do ordenamento ferromagnético? Qual a ligação entre a desordem e as correlações fortes? Muitos trabalhos tem estudado efeitos de desordem em semicondutores não magnéticos e metais[10]. Durante estes últimos anos, apenas, tem considerado os efeitos de desordem em DMS. Podem ser fortes devido à alta concentração de impurezas carregadas. A distância típica entre estes defeitos é da mesma ordem do que o comprimento de onda de Fermi.

A chave para os componentes de spintrônica é o desenvolvimento de novos semicondutores magnéticos. Seguindo o sucesso do desenvolvimento do $Ga_{1-x}Mn_xAs$ [11] e $In_{1-x}Mn_xAs$ [12] semicondutores magnéticos (com $x \sim 1-10\%$) usando cuidadosamente a técnica **molecular beam epitaxy** (MBE) a baixas temperaturas, de intensa atividade no mundo tem ocorrido efeitos ferromagnéticos em muitos DMS (alguns em temperatura ambiente e acima). E.g. $GaMnP$ [13], $GaMnN$ [14], $GeMn$ [15], $GaMnSb$ [16]. A presença de sujeiras, junto com todos estes argumentos do ferromagnetismo (particularmente em temperaturas ambiente ou acima) tem de fato comportamento magnético intrínseco ou vem de aglomerados e de uma segregação de

efeitos associados com vários complexos Mn (que tem baixa solubilidade) relacionado a problemas materiais. O ferromagnetismo observado na estrutura $GaMnAs$ é, portanto, bem estabelecido e acredita-se ser um fenômeno DMS universalmente intrínseco.

O dopante Mn em $GaMnAs$ tem um duplo papel das impurezas magnéticas fornecendo momentos magnéticos local e produzindo aceitadores, em princípio, um buraco por átomo. A densidade de portadores carregados n_c , torna-se, assim, quase uma ordem de magnitude menor do que a densidade de íons n_i , fazendo o sistema ser um semicondutor dopado altamente compensado. Acredita-se que este nível de compensação ser um ingrediente crucial no entendimento do mecanismo ferromagnético DMS. Em particular, o papel exato dos valores relativos de n_i e n_c promovendo ferromagnetismo em DMS que é correntemente debatido na literatura para a extensão que não existe nenhum argumento igualmente em uma forte compensação ($n_c \ll n_i$) em sistemas apresentando ou não ferromagnetismo. Uma questão importante neste contexto é obtida na dependência funcional da temperatura de transição ferromagnética T_C com os momentos magnéticos para concentrações n_i e n_c dadas. Os resultados experimentais mais simples em $Ga_{1-x}Mn_xAs$ [17] (figura 3.1) indicando um comportamento não monotônico de $T_C(x)$ com T_C primeiramente cresce com a concentração x de Mn , chegando a um máximo em torno de $110K$ para $x \sim 5\%$, e então decresce com o crescimento da concentração de Mn . Uma forte correlação entre a temperatura de transição magnética e as propriedades de transporte de $GaMnAs$ foi também abordada[17] com sistemas exibindo relativamente um comportamento fortemente metálico próximo de uma ótima concentração ($\sim 5\%$) (figura 3.2). Estudos experimentais recentes [18] de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ dentro em condições de recozimento cuidadosamente controlado parece sugerir uma natureza mataestável (e altas concentrações de defeitos indicando antesítios (o As ocupando o sítio de Ga) ou átomos de Mn intertícias) a baixas temperaturas crescido por MBE pode ter uma importante papel determinando as propriedades magnéticas, em particular, um cuidadoso recozimento, dentro de situáveis condições, conduz ao aumento de T_C com o crescimento de Mn chegando a uma saturação em $x = 5 - 8\%$ sem observar um comportamento não monotônico (figura 3.3). Estes estudos de recozimento confirmam uma concentração próxima entre as propriedades dos portadores e o ferromagnetismo em materiais DMS mostrando que valores típicos T_C são mais alto em amostras com condutividade mais alta (e presumidamente mais alta a densidade de buracos) (figura 3.4).

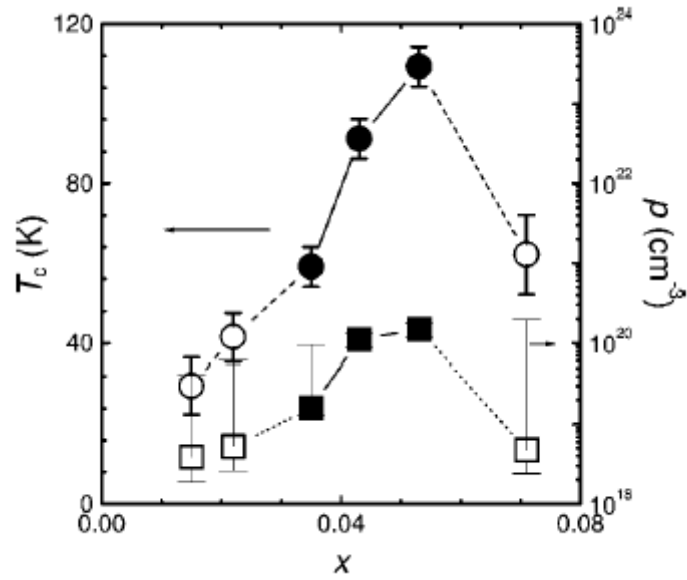


Figura 3.1: Dependência da composição Mn na temperatura de transição ferromagnética T_C e a concentração relativa de buracos p . Amostras na fase metálicas são representadas pelos símbolos em preto.

Fonte: Physical Review B 57 R 2037 (1998)

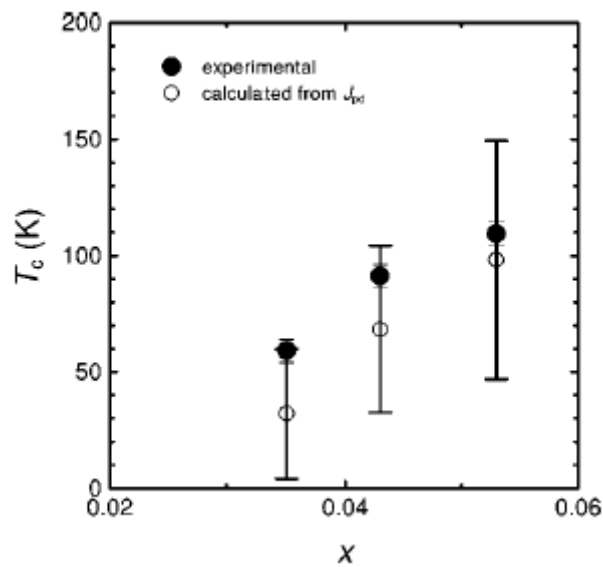


Figura 3.2: Comparação entre T_C experimental e T_C calculado. As barras de erros para T_C calculado representam os erros envolvidos na determinação da interação de troca e na concentração de portadores.

Fonte: Physical Review B 57 R 2037 (1998)

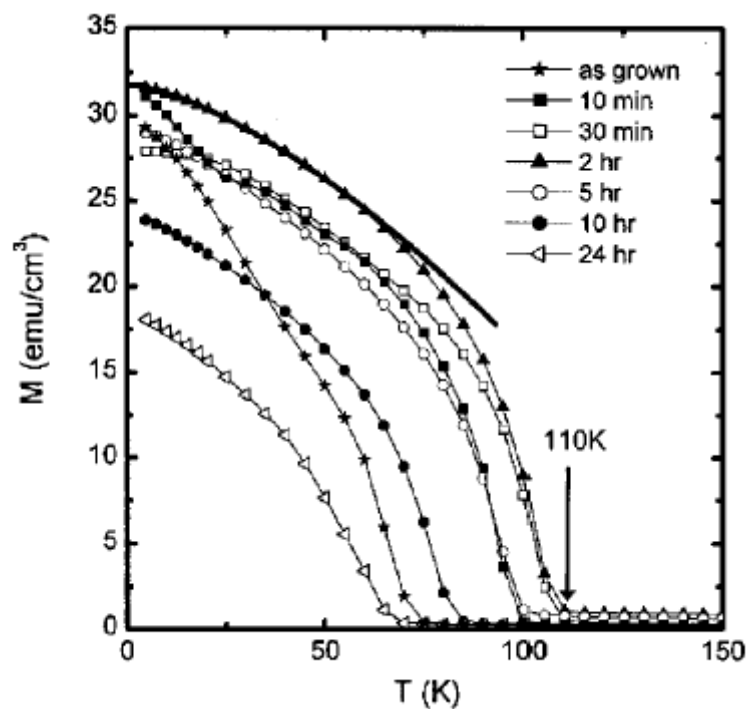


Figura 3.3: Magnetização de uma série de amostras como função da temperatura.

Fonte: Applied Physics Letters 79,1495 (2001)

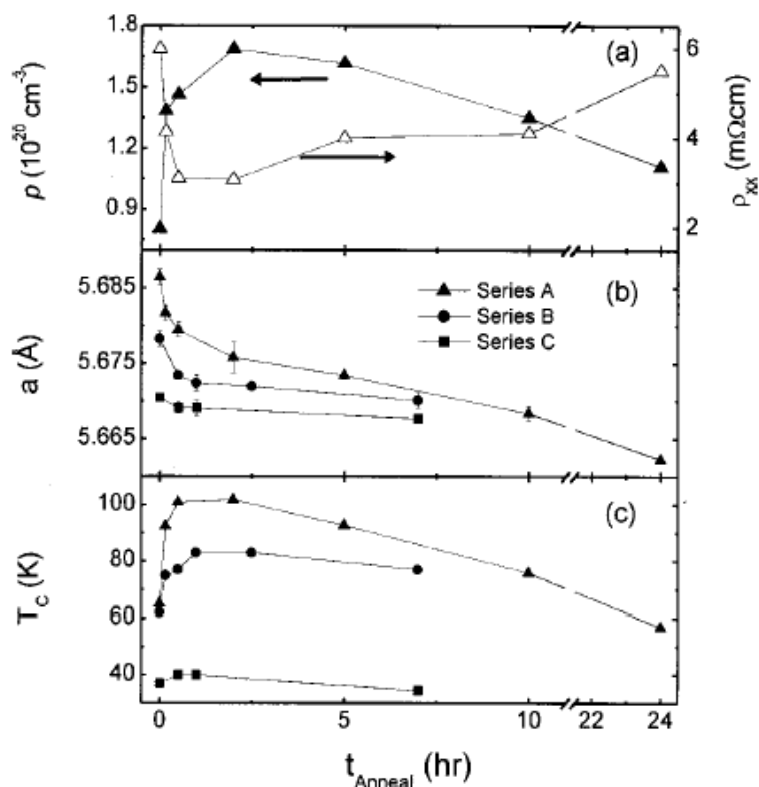


Figura 3.4: Propriedades de várias amostras como função do tempo de recozimento. (a) Resistividade e concentração de portadores das amostras da série A (estimado a partir da resistência Hall) em 300K da difração de raio-X; (b) constante de rede à uma temperatura de 300 K a partir da difração de raio-X; (c) temperatura de transição ferromagnética.

Fonte: Applied Physics Letters 79,1495 (2001)

3.2 Ferromagnetismo em Semicondutores Magnéticos Desordenados

A existência de ferromagnetismo em DMS parece ser independente dos sistemas serem metálicos ou isolantes. Para o $GaMnAs$, amostras metálicas ou isolantes, são ferromagnéticas com a temperatura de transição sendo tipicamente maior para sistemas metálicos embora isto pode não necessariamente ser um comportamento genérico. Muitos outros sistemas exibindo ferromagnetismo em DMS, e.g. $InMnAs$, $GeMn$, $GaMnSb$, $GaMnN$, são portanto fortemente isolantes, e como tal, metálico (natureza itinerante dos portadores), não é pré-condição necessária para a existência do ferromagnetismo em DMS. Adicionalmente, em amostras de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ exibindo uma reentrante transição metal-isolante, aparece no comportamento ferromagnético como uma função contínua de x sendo apenas observável o efeito da variação em T_C . Os portadores reais em DMS mediando uma interação ferromagnética entre os momentos locais estão provavelmente distantes dos buracos livres na banda de valência do hospedeiro do material semiconductor. Eles são, em toda probabilidade, portadores da banda impurezas estendidos ou ligados (ou dos defeitos), que forma na presença dos dopantes de Mn . Existe uma grande concordância com o suporte experimental para a relevância da banda de impurezas para o ferromagnetismo em DMS, e principalmente os primeiros cálculos da estrutura de bandas também confirmam que a natureza da banda de impureza ativa os portadores no ferromagnetismo em DMS. A natureza dos portadores da banda de impurezas e a forte presença de cargas e spins desordenados no sistema (devido à distribuição aleatória dos Mn e também outros defeitos, desordem, e invariáveis impurezas em materiais DMS) faz que a localização seja uma relevante emissão DMS ferromagnético. Acredita-se que o entendimento da correlação entre as propriedades de transportes e magnéticas é um ingrediente crucial em DMS físicos.

O fato de que os DMS são ferromagnéticos independentes de sua natureza fracamente metálica ou fortemente isolante, implica em uma característica robusta para o subjacente mecanismo conduzindo a sua longa extensão de ordem magnética. Certamente o mecanismo ferromagnético não deve depender crucialmente do sistema de portadores livres na banda de valência uma vez que os sistemas DMS fortemente

isolantes não têm sequer buracos livres. A imagem aceita para o DMS ferromagnético é de que o antiferromagnético local acoplado entre os portadores (i.e. buracos em *GaMnAs*) e os momentos magnéticos dos *Mn* que conduz a um ordenamento ferromagnético dos momentos locais dos *Mn*. O sistema de portadores também vindo dos spins dos portadores polarizados no processo com os portadores de momentos magnéticos direcionados em relação ao ordenamento magnético dos *Mn* em virtude dos buracos antiferromagnético *Mn* acoplados, mas o momento magnético total dos portadores de spins polarizados são extremamente pequenos, visto que $n_c \ll n_i$ e $|\vec{S}| > |\vec{s}|$ onde \vec{S} e \vec{s} são, respectivamente, os spins dos *Mn* e dos buracos. De acordo com este modelo o Hamiltoniano para o DMS na aproximação tight binding pode ser escrita como

$$H = \sum_{i\sigma} t_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{ij} J_{ij} S_i \cdot s_j \quad (3.1)$$

onde $c_{i\sigma}^\dagger$ e $c_{i\sigma}$ são operadores criação e aniquilação para os buracos e J_{ij} é a interação de troca antiferromagnética entre os spins do buracos e íons de *Mn*.

O caminho mais simples para o entendimento DMS ferromagnético em um nível qualitativo é desprezar todos os efeitos de desordem, e assumir que os sistemas podem ser raciocinados como uma coleção de momentos locais de densidade n_i interagindo com buracos itinerantes de densidade n_c . No regime de fraco acoplamento ($J \ll t$, E_F onde t e E_F são a largura da banda e a energia de Fermi do sistema de portadores respectivamente e assumindo que $J_{ij} \sim J\delta_{ij}$) é então possível eliminar os graus de liberdade dos portadores mapeando o problema no correspondente problema RKKY dos momentos locais interagindo indiretamente pelos buracos expressos pelo terceiro termo da equação (3.1). Estes portadores polarizados mediando RKKY pela interação de troca é essencialmente uma perturbação de segunda ordem no cálculo teórico de J , conduzindo à seguinte interação Hamiltoniana entre os spins de *Mn* (assumindo, por motivo de simplicidade, uma única banda de buracos parabólica)

$$H = \sum_{ij} J_{ij} S_i \cdot s_j \quad (3.2)$$

onde,

$$J_{ij} \propto |J|^2 \left[\frac{\text{sen}(2k_F) - 2k_F R \cos(2k_F R)}{(2k_F R)^4} \right] \quad (3.3)$$

onde $k_F \propto (n_c)^{1/3} \propto (E_F)^{1/2}$ é o vetor de onda para os buracos e

$$R \equiv |\vec{R}_{ij}| \equiv |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$$

é a distância das impurezas de *Mn* localizadas entre os sítios *i* e *j* da rede. Nos sistemas DMS uma aproximação da distância média entre os *Mn* momentos locais é $R \sim (n_i)^{1/3}$, tendo valores típicos de $kR \sim (n_c/n_i)^{1/3}$. Para ocorrer o ferromagnetismo (relembrando que o sistema *GaMnAs* real é intrinsecamente substitucional fortemente desordenado) deve-se ter o cuidado com os fortes efeitos associados com o sinal das cargas aleatórias na interação magnética da equação (3.2) resultando em um termo aleatório na equação (3.3), que pode ser garantido apenas quando $k_F \ll 1$, sendo normalmente satisfeito, entretanto a interação *J* entre portador-spin (na equação (1)) é forte (é habilitada necessariamente à altas T_C). Como $J > E_F$ (E_F é pequena por causa da baixa concentração de portadores n_c) e a teoria RKKY separa, e é improvável para uma descrição qualitativa apropriada do ferromagnetismo em DMS.

Na análise teórica, Zarand e Janko[19] disseminou com a aproximação RKKY, um tratamento próprio do acoplamento spin-órbita na banda de valência conduzindo à troca anisotrópica entre os spins do *Mn*. Usando estas interações encontra-se que a magnetização é reduzida em 50% em baixas temperaturas. Experimentalmente tem-se observado que em muitos DMS, a magnetização de saturação em baixas temperaturas não é grande como esperado se todos os momentos *Mn* foram alinhados (i.e. valor da saturação total)[20]. Embora seja provável ter *Mn* inativo, tais como *Mn* intersticiais[21], pode calcular para algumas superposições à baixas temperaturas de magnetização, os resultados de Zarand e Janko sugere que a interação anisotrópica de spin pode ter um papel significativo neste valor. Santos e Noltong[22], usando a técnica da função de Green, derivando uma interação de troca RKKY. Para pequeno *J*, sua teoria reduz à convencional interação RKKY, mas difere substancialmente para *J* moderado ou grande.

O problema do spin total apenas modela a discussão desprezando a desordem nos cálculos da interação de spin efetiva RKKY. Bouzer et al [23] levou em conta a desordem das posições aleatórias e dos sítios em uma estrutura coerente na aproximação do potencial (CPA)[24]. Eles encontraram que, em contraste com o critério dos resultados RKKY, as oscilações em um longo intervalo da interação de troca são suprimidas. O acoplamento permanece ferromagnético para uma grande separação dos spins de Mn . Erwin e Petukhov [25] derivam apenas um modelo de spin em oposição ao fraco limite de dopante. A interação efetiva do spin da impureza é calculada em segunda ordem na amplitude hopping entre os estados de impurezas hidrogenóides. A amplitude hopping decai exponencialmente.

Uma aproximação completamente diferente para um simples modelo efetivo é integrar os spin de impurezas, não dos portadores. Isto é feito por Galitski et al [26] para DMS em regime fortemente localizado. No limite de forte compensação, o sistema consiste polarons magnéticos ligados proximalmente isolados feito de um único portador e muitos spins de impureza. Começando de uma imagem filtrada, os spins de impurezas podem ser integrados, conduzindo ao um modelo Heisenberg efetivo para polarons magnéticos ligados. A interação de troca efetiva é sempre ferromagnética, mas depende exponencialmente na separação, fazendo do modelo de Heisenberg fortemente desordenado. Assim observamos a forma da interação de troca está dentro da discussão apresentada. Embora se observe que em um modelo mais realista, pode ser completamente diferente do modelo RKKY.

Com base nestes argumentos, devemos considerar um modelo o Hamiltoniano (3.1). Os cálculos serão baseados no formalismo Matsubara e Toyozawa, conforme veremos no próximo capítulo.

Capítulo 4

Formalismo Matsubara Toyozawa

4.1 Sistemas com Desordem Espacial

Trataremos a seguir o problema de impurezas distribuídas aleatoriamente dentro de um cristal. Devemos calcular a densidade de estados (DOS), via a técnica da função de Green, de um elétron submetido a um potencial que representará os centros espalhadores (impurezas) ainda na aproximação de elétron independente. Para tanto fazemos uma expansão perturbativa onde são levadas em conta todas as configurações possíveis dos sítios de impurezas para interação elétron-íon. O problema resume-se então, em calcular a função de Green do elétron e a média sobre todas as configurações. Este cálculo seguirá o modelo proposto por Matsubara e Toyozawa (MT) [28,29].

O elétron da impureza será descrito pelo Hamiltoniano do modelo tight-binding que em segunda quantização pode ser escrito como:

$$H = \sum_i E_i a_i^\dagger a_i + \sum_i t_{ij} a_i^\dagger a_j \quad (4.1)$$

onde E_i é a energia de ligação, a_i^\dagger e a_i são os operadores de criação e destruição de um elétron no sítio i e t_{ij} é a energia necessária para o elétron mudar do sítio i para o sítio j , também chamada matriz de *hopping* de transferência.

Definimos a função de Green como sendo

$$G(z) = \frac{1}{z - H}, \quad (4.2)$$

onde z é uma variável complexa, $z = E \pm i\varepsilon$, que representa o espectro e H é o Hamiltoniano do sistema que é dado pela eq.(4.1). Podemos obter a função de Green a partir do valor esperado de $G(z)$, isto é,

$$G_{mn}^{\pm}(E) = \langle m | \frac{1}{E - H \pm i\varepsilon} | n \rangle \quad (4.3)$$

Tal cálculo, entretanto, não é tão simples, pois o sistema é formado por um número arbitrário de impurezas, tal que, o elétron estará sujeito ao potencial resultante de todas as configurações possíveis. Expandindo o termo em (4.3),

$$\frac{1}{z - H} = \frac{1}{E - H \pm i\varepsilon}$$

obtemos[34]

$$\frac{1}{z - H} = \frac{1}{z} + \frac{1}{z} H \frac{1}{z - H} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{H^{\nu}}{z^{\nu+1}}. \quad (4.4)$$

Substituindo a equação (4.4) em (4.3), obtemos

$$G_{mn}^{\pm}(E) = \frac{1}{z} \delta_{mn} + \frac{1}{z} \langle m | \sum_{\nu=1}^{\infty} \left(\frac{H}{z} \right)^{\nu} | n \rangle \quad (4.5)$$

e com o uso da equação (4.1), obtemos

$$zG_{mn}^{\pm}(E) = \delta_{mn} + \frac{1}{z} t_{mn} + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{z^{\nu+1}} \sum_{l_1 l_2 \dots l_{\nu}} t_{ml_1} t_{l_1 l_2} \dots t_{l_{\nu-1} l_{\nu}} t_{l_{\nu} n}, \quad (4.6)$$

sendo a soma em cada l_i se estende sobre todos os sítios de impureza. Fazendo a média sobre o ensemble de todas as configurações na equação(4.6)

$$z \langle G_{mn}^{\pm}(E) \rangle = \delta_{mn} + \frac{1}{z} t_{mn} + \sum_{\nu=1}^{\infty} \sum_{\mu=1}^{\nu} \int \frac{N\mu}{z^{\nu+1}} t(\vec{R}_{m\mu_1}) \dots t(\vec{R}_{\nu\mu_n}) d\vec{R}_1 \dots d\vec{R}_{\mu}, \quad (4.7)$$

onde a soma sobre todos os sítios intermediários das impurezas será substituída por uma integral, $\sum_l \rightarrow N \int d\vec{R}_l$. Neste trabalho calculamos a média sobre as configurações, fazendo com que variem as posições intermediárias de impurezas, l_i , sobre todo o espaço, com igual probabilidade. Na equação (4.7) μ é o número total de sítios intermediários. Para um dado μ e η , temos então que somar sobre todos os conjuntos possíveis de (p_1, p_2, \dots, p_ν) . Para cada sítio de impureza denotado por um ponto, está associado o fator $\frac{1}{z}$ e para cada transferência de um sítio n para um sítio m , denotado por uma linha que liga n e m associado um fator t_{nm} . Ou seja, cada termo da soma pode ser descrito por um caminho possível do sítio i , passando por ν impurezas, de modo que apenas μ sejam realmente distintas e voltando para o sítio i , como mostra a figura 4.1.

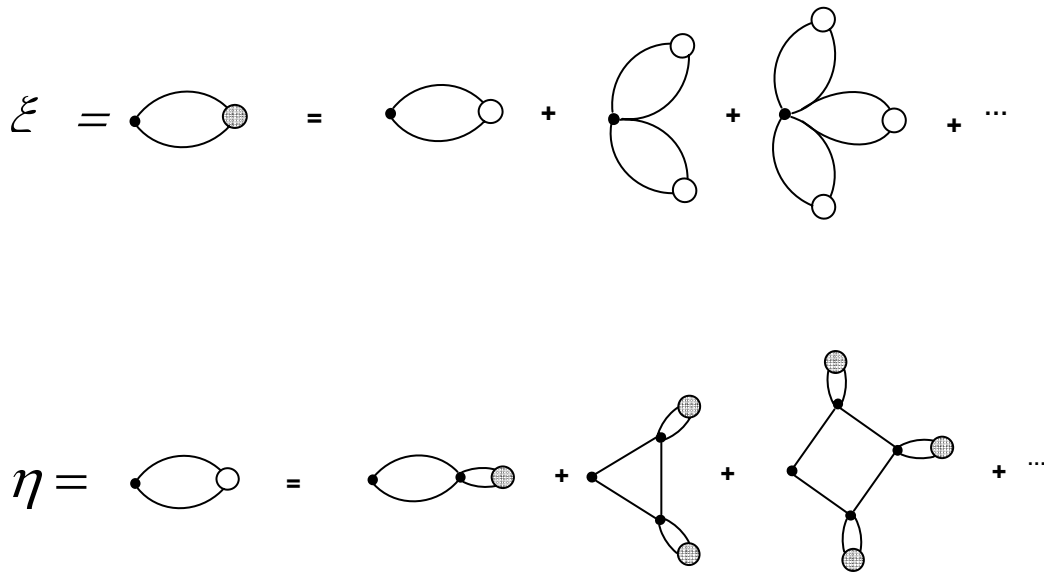


Figura 4.1: Representação diagramática dos termos da expansão.

É conveniente definir a quantidade

$$\xi^\pm = z \langle G_{mm}^\pm(E) \rangle. \quad (4.8)$$

De acordo com as equações (4.7) e (4.8) encontramos duas expressões acopladas[1]

$$\xi^\pm = \frac{1}{1 - \eta^\pm} \quad (4.9)$$

e

$$\eta^\pm = 1 - \frac{1}{\xi^\pm} = \frac{N\xi^\pm}{8\pi^2 z^2} \int \frac{t^2}{1 - \frac{N\xi^\pm t(\vec{k})}{z}} d\vec{k}. \quad (4.10)$$

que são resolvidas de modo auto-consistente. O termo $V(\vec{k})$ é a transformada de Fourier de $t_{ij}(\vec{R}_{ij})$.

A densidade de estados (DOS) pode ser definida pela expressão

$$D(E) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}\{\text{Tr}G^\pm(\vec{r}, \vec{r}; E)\} \quad (4.11)$$

e o traço da função de Green é dado por

$$\text{Tr}G^\pm(E) = P \sum_n \frac{1}{E - E_n} \mp i\pi \sum_n \delta(E - E_n), \quad (4.12)$$

onde $P \sum_n 1/(E - E_n)$ é o valor principal de Cauchy.

Assim, utilizando as equações (4.12) e (4.8) a densidade de estados pode ser escrita como

$$D(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}\left(\frac{\xi^\pm}{z}\right), \quad (4.13)$$

onde ξ^\pm são as soluções da equação (4.9) para $z = E \pm i\varepsilon$ ($\varepsilon \rightarrow 0$) e N é a concentração de impurezas.

Devemos observar que, para calcular a densidade de estados através da função de Green e a média sobre todas as configurações via técnica de Matsubara e Toyoswa MT, precisamos calcular a transformada de Fourier da matriz de *hopping*. Assim, o termo

$t(\vec{k})$ é um parâmetro importante, pois nele estão contidas informações como energia de ligação e a dimensionalidade do sistema.

4.2 Modelo Teórico

Considerando o modelo dado pelo Hamiltoniano (3.1) na presença de um campo magnético \vec{H} , agora este Hamiltoniano será dado por

$$H = \sum_{i\sigma} t_i c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\mu_B \sum_i \vec{S}_i^z - g'\mu_B H \sum_i \vec{S}_i^z \quad (4.14)$$

Este Hamiltoniano foi considerado por Berciu e Bhatt [27]; é a nossa principal referência para comparação de nossos cálculos. Se escrevermos

$$\vec{s}_i = (1/2)c_{i\alpha}^\dagger \hat{\sigma}_{\alpha\beta} c_{i\beta}, \quad (4.15)$$

onde α e β são índices de spins, podendo assumir os valores +1 ou -1. Os elementos $\hat{\sigma}_{\alpha\beta}$, são os operadores vetorial de Pauli.

$$\sigma^z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \sigma^x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \sigma^y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}. \quad (4.16)$$

Seguindo Berciu e Bhatt, consideramos $g = g' = 2$.

Agora, desprezando o terceiro termo na aproximação do campo médio, temos

$$\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = S_{Mn} S_j^z + s_h S_i^z S_{Mn} S_h \quad (4.17)$$

onde $S_{Mn} = \langle S_i^z \rangle$ e $s_h = \langle s_j^z \rangle$ assumimos serem configurações médias dos valores do spin do Mn e o spin do buraco e são independente do índice do sítio. Com a aproximação do campo médio, o Hamiltoniano (3.1)(ou (4.14) para $H = 0$) é dado por

$$H = s_h J_{ef} = \sum_i S_i^z + \sum_{i\sigma} (t_i + (\sigma/2) S_{Mn} J_{ef}) c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \sum_{ij} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - J_{ef} S_{Mn} s_h \quad (4.18)$$

onde $J_{ef} = \sum_i J_{ij} = J \sum_i \exp(-2r_i / a_B)$, (veja o 1º parágrafo da página 4 de Beirciu e Bhat, veja página 3 sessão B eles consideraram $J = 15\text{meV}$). Para este Hamiltoniano campo molecular[27], obtemos

$$S_{Mn} = B_S (-\beta s_h J_{ef}), \quad (4.19)$$

onde $B_S = (S + 1/2) \coth[(S + 1/2)x] - (1/2) \coth(x/2)$ é a função de Brillouin para o spin $S = 5/2$ e $\beta = 1/(k_B T)$.

Para obter s_h consideramos a função de Green

$$G_{ij\sigma}(t) = -i\theta(t) \langle [c_{i\sigma}(t), c_{j\sigma}^\dagger]_+ \rangle \quad (4.20)$$

onde,

$$[A, B]_\sigma = AB + \sigma BA; \quad \sigma = + \text{ou} -$$

Considerando a transformada de Fourier

$$G_{ij\sigma}(t) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} G_{ij\sigma}(\omega) e^{-i\omega t} dt \quad (4.21)$$

Obtemos a equação do movimento para a função de Green $G_{ij\sigma}(\omega)$ como

$$(\omega - e_{i\sigma})G_{ij\sigma}(\omega) = \delta_{ij} + \sum_l t_{il}G_{lj\sigma}(\omega) \quad (4.22)$$

onde $e_{i\sigma} = t_i + (\sigma/2)S_{Mn}J_{ef}$. Devemos assumir que $t_i = 0$ (esta consideração está de acordo com Berciu e Bhatt, eles assumiram $u(i) = 0$ [27]). Neste caso

$$e_{i\sigma} = e_\sigma = (\sigma/2)S_{Mn}J_{ef} \quad (4.23)$$

Agora, considerando os termos fora da diagonal da desordem na integral de *hopping* t_{ij} e seguindo Matsubara e Toyozawa, obtemos a função de Green configuração média dada por

$$\langle G_{ii\sigma}(\omega) \rangle = \left(\frac{1}{\omega - e_\sigma} \right) \zeta(\omega - \omega_0) \quad (4.24)$$

onde

$$\zeta(\omega) = \frac{1}{1 - \eta(\omega)} \quad (4.25)$$

e

$$\eta(\omega) = \frac{n_i \zeta(\omega)}{8\pi^3 \omega^2} \int \frac{dk t^2(\vec{k})}{\left(1 - \frac{n_i \zeta(\omega)}{\omega}\right) t(\vec{k})} \quad (4.26)$$

onde

$$t(\vec{k}) = \int t(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} d\vec{R} \quad (4.27)$$

é a transformada de Fourier de

$$t_{ij} = -t_0(1 + \alpha |\vec{R}_i - \vec{R}_j|) \quad (4.28)$$

A densidade de estados por impureza por spin σ é

$$D_{\sigma}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \text{Im} \langle G_{ii\sigma}(\omega + i\varepsilon) \rangle \quad (4.29)$$

A partir da densidade de estados podemos obter s_h por meio de

$$s_h = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sigma \int d\omega D_{\sigma}(\omega) (e^{\beta(\omega-\mu)} + 1)^{-1} \quad (4.30)$$

onde, a energia de Fermi μ pode ser obtida do número de buracos por impureza $p = n_c / n_i$ dado por

$$p = \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\mu} d\omega D_{\sigma}(\omega) \quad (4.31)$$

4.3 Resultados

Desenvolvemos um modelo teórico levando em conta uma estrutura do tipo zinc-blende, assumindo que as impurezas Mn tem valência +2 e substituem os átomos de gálio da rede. O preenchimento parcial da subcamada $3d$ dá origem a momento magnético total não nulo que interagem com os momentos magnéticos dos buracos criados na rede. De acordo com o Hamiltoniano (4.14), considerando o campo magnético externo nulo, os dois últimos termos se anulam. Utilizando a aproximação do campo médio, calculamos a contribuição na energia do sistema devido à interação de troca, expresso pelo terceiro termo do Hamiltoniano.

Com base no formalismo de Matsubara e Toyozawa, levando em conta a desordem espacial do sistema, calculamos numericamente por um método auto-consistente a magnetização como função da temperatura T . A concentração de impurezas é dada por $n_i = c_{Mn}$, a concentração de portadores (buracos) é dado por $n_c = c_h$ e a concentração

relativa de portadores por impurezas Mn é dado por $p = c_h / c_{Mn} = n_c / n_i$. Os parâmetros utilizados foram $n_i = c_{Mn} = 4x / a^3$; $a = 5.65A \cdot \alpha^{-1} = a_B = 7.8A$.

Em nosso procedimento de cálculos, primeiro consideramos um valor fixo de x (x é a porção de Mn em $Ga_{1-x}Mn_xAs$) para calcular n_i e assumimos o valor inicial de $S_{Mn} = 5/2$. Com isto calculamos a densidade de estados $D_\sigma(\omega)$, encontrando μ da equação (4.31) e então obtém-se s_h da equação (4.30) para um valor fixo da temperatura T . O valor de s_h , obtido é utilizado no cálculo de S_{Mn} na equação (4.19). Este procedimento foi repetido até ser achado auto consistentemente.

Neste trabalho, estudamos a influência da contração relativa de impurezas x , da compensação p e do acoplamento antiferromagnético J no cálculo de S_{Mn} e s_h/p como função de T e avaliamos a temperatura crítica T_C em função destes parâmetros, comparando os nossos resultados com os resultados obtidos por Berciu e Bhatt [27]. As figuras (4.2) – (4.6) mostram os resultados obtidos variando a concentração $x = 0.01 - 0.05$, fixando J e p . Consideramos $J = 112.4, 224.8, 337.2, 449.6$ e $562 meV$ e $p = 0.10$, observamos que a temperatura crítica T_C aumenta com o crescimento da concentração relativa de impurezas x e com o aumento no valor da constante de acoplamento antiferromagnético J . Uma característica diferente ao modelo desenvolvido por Berciu e Bhatt, é o fato deste modelo ter apresentado uma mudança na concavidade das curvas de magnetização S_{Mn} e s_h/p para baixas concentrações de portadores na amostra. Aumentado o acoplamento antiferromagnético J , as curvas de magnetização S_{Mn} e s_h/p apresentam mudanças na concavidade em amostras com concentração maiores concentrações de portadores, conforme está mostrado nas figuras (4.2) – (4.11). As figuras (4.3) – (4.6), para concentração $x = 0.01$, as amostras apresentam-se totalmente polarizada em baixas temperaturas, tendo uma magnetização mais apreciável no intervalo de temperaturas dentro da região ferromagnética, quando comparado com outras amostras com concentrações de buracos c_h mais altas. Considerando as curvas de magnetização que não sofreram mudança de concavidade (curvas com concentrações mais altas de x e p), elas apresentam temperaturas críticas maiores, embora o grau de alinhamento entre os spins das impurezas apresentam uma contribuição menor no cálculo das curvas de magnetização, para temperaturas dentro da região ferromagnética. Este método apresentou resultados similares com os resultados obtidos por Berciu e Bhatt [27] apenas em algumas concentrações. Para o caso $J = 562 meV$ e $x = 0.01$, o sistema apresentou um comportamento anômalo, com alto valor de T_C . A mudança na

concavidade das curvas e este comportamento anômalo no valor de T_C ainda não são resultados bem entendido, e talvez seja um efeito que, possivelmente, pode estar associado ao efeito de desordem espacial do sistema. Ainda estamos estudando e tentando explicar diversos aspectos encontrados nos resultados obtidos.

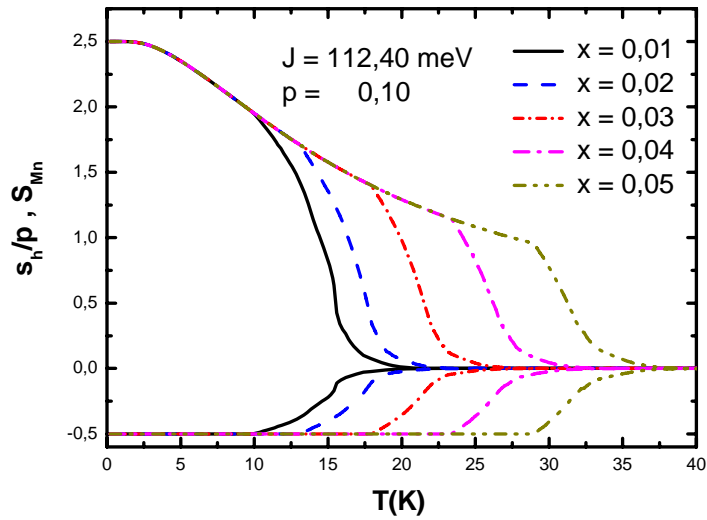


Figura 4.2: As médias de spin S_{Mn} e s_h/p para $J = 112.4 \text{ meV}$ com concentrações $p = 10\%$ e $x = 0.01 - 0.05$.

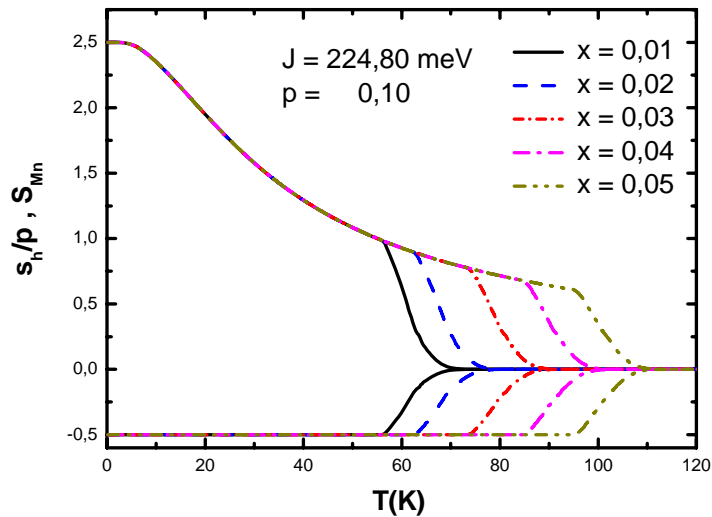


Figura 4.3: As médias de spin S_{Mn} e s_h/p para $J = 224.8 \text{ meV}$ com concentrações $p = 10\%$ e $x = 0.01 - 0.05$.

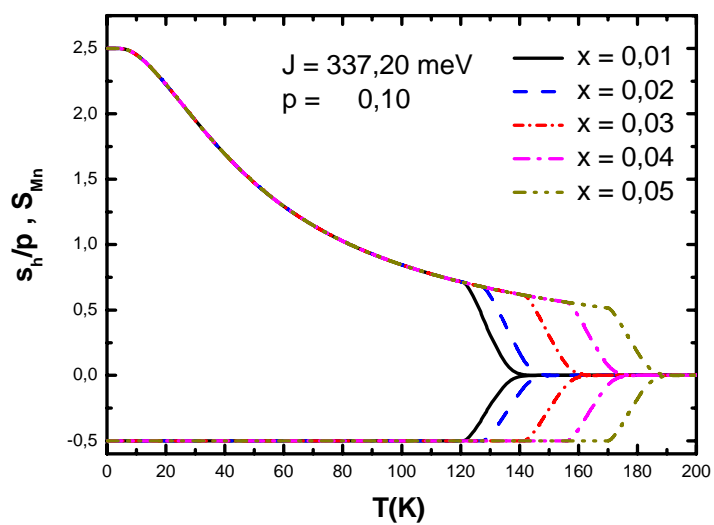


Figura 4.4: As médias de spin S_{Mn} e s_h/p para $J = 337.2 \text{ meV}$ com concentrações $p = 10\%$ e $x = 0.01 - 0.05$.

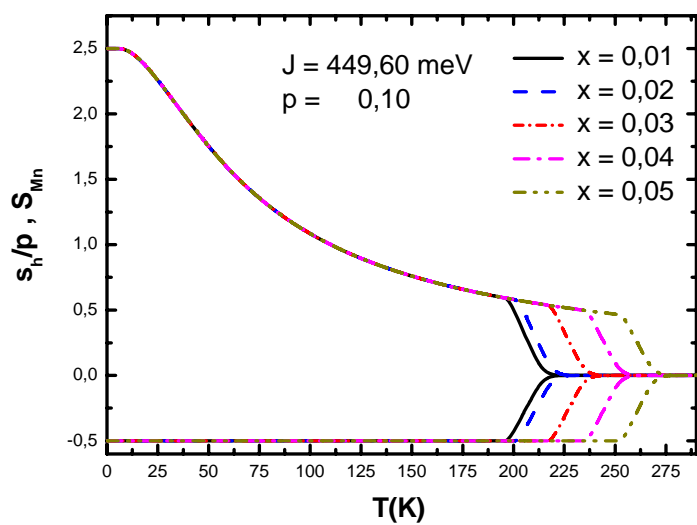


Figura 4.5: As médias de spin S_{Mn} e s_h/p para $J = 449.6 \text{ meV}$ com concentrações $p = 10\%$ e $x = 0.01 - 0.05$.

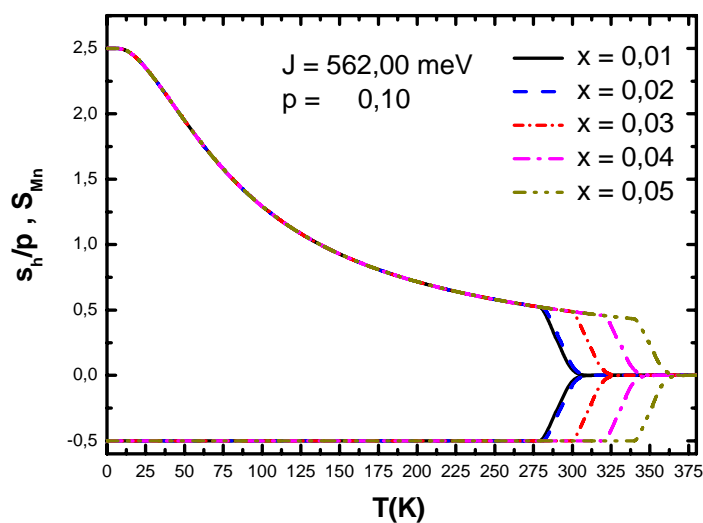


Figura 4.6: As médias de spin S_{Mn} e s_h/p para $J = 562 \text{ meV}$ $p = 10\%$ com concentrações $x = 0.01 - 0.05$.

O estudo da magnetização S_{Mn} e s_h/p em função da temperatura, mostrou-se uma forte dependência da temperatura crítica com a concentração relativa p . Para uma contração x e uma constante de acoplamento antiferromagnético J dados, há um aumento da temperatura crítica com o aumento de p . Aumentando J , é observado a mudança de concavidades em curvas com concentrações de portadores mais altas(exceto para $J = 112.4 \text{ meV}$).

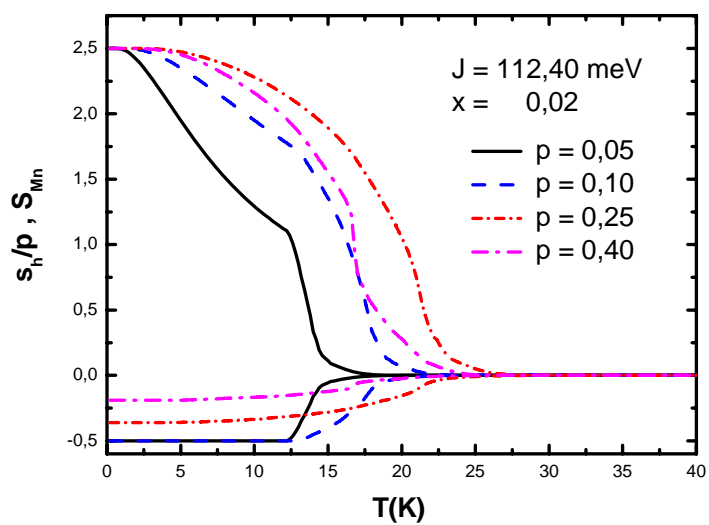


Figura 4.7: As médias de spin S_{Mn} e s_h/p para $J = 112.4 \text{ meV}$ com concentrações $x = 2\%$, $p = 5, 10, 25$ e 40% .

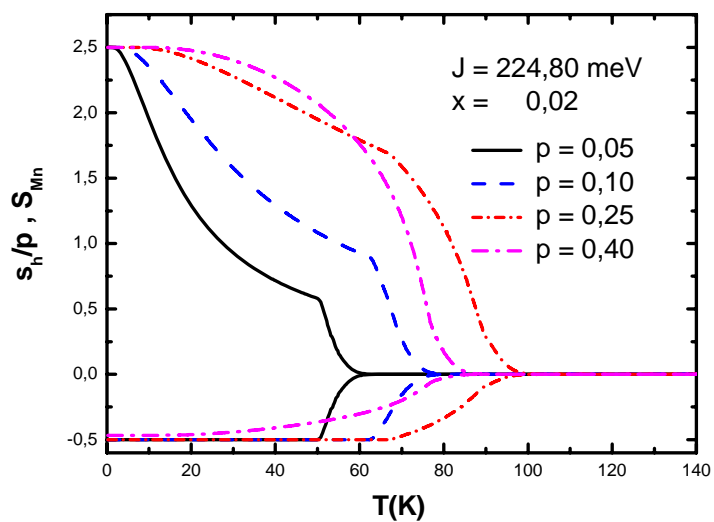


Figura 4.8: As médias de spin S_{Mn} e s_h/p para $J = 224.8 \text{ meV}$ com concentrações $x = 2\%$, $p = 5, 10, 25$ e 40% .

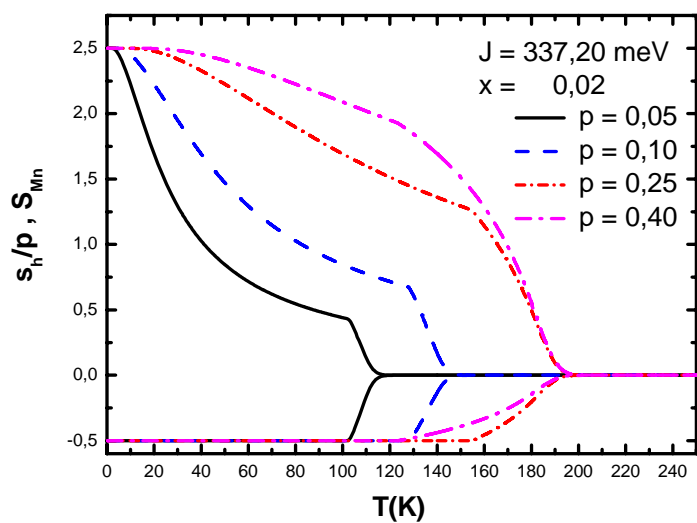


Figura 4.9: As médias de spin S_{Mn} e s_h/p para $J = 337.2 \text{ meV}$ com concentrações $x = 2\%$, $p = 5, 10, 25$ e 40% .

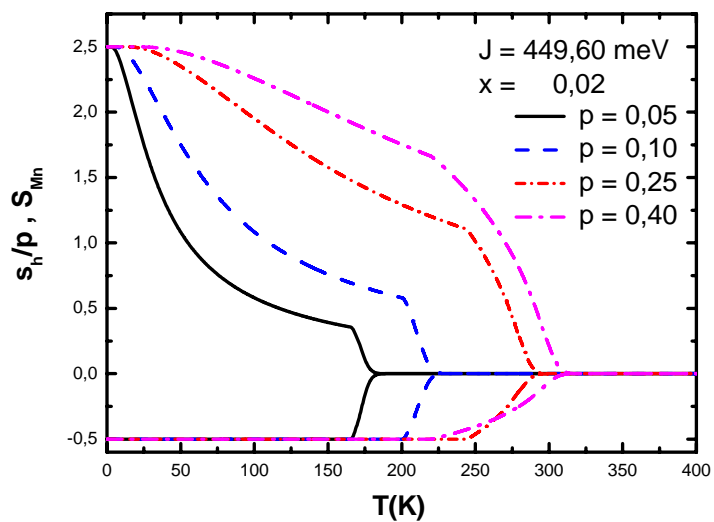


Figura 4.10: As médias de spin S_{Mn} e s_h/p para $J = 449.6 \text{ meV}$ com concentrações $x = 2\%$, $p = 5, 10, 25$ e 40% .

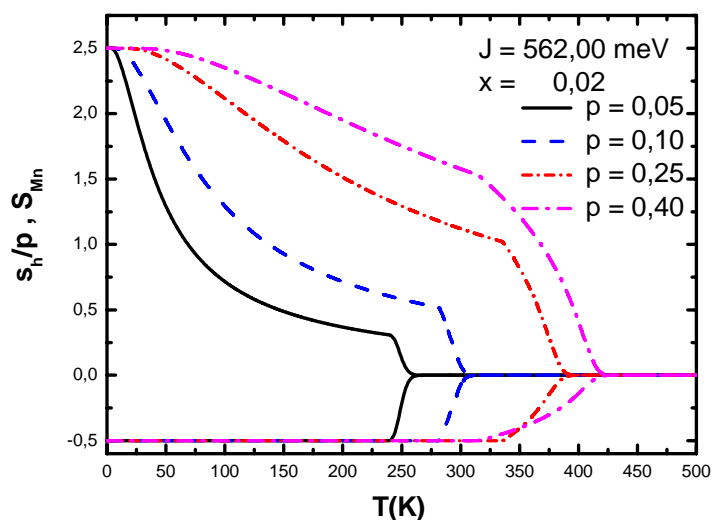


Figura 4.11: As médias de spin S_{Mn} e s_n/p para $J = 562,0 \text{ meV}$ com concentrações $x = 2\%$, $p = 5, 10, 25$ e 40% .

Avaliamos a temperatura crítica T_C com a variação da constante de acoplamento J (figura 4.12) mostrando que, quanto mais ferromagnético o sistema, maior é a temperatura de temperatura de transição para a fase paramagnética. Os nossos resultados obtidos para a temperatura crítica em função de x para vários J está listado nas figuras (4.13) – (4.15)

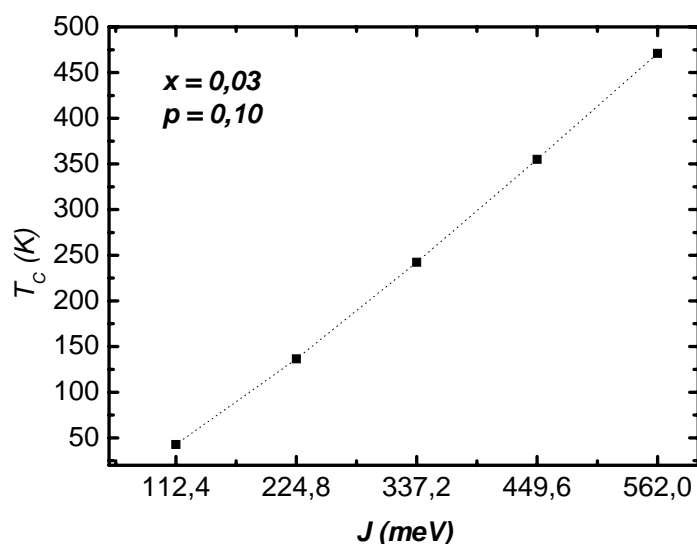


Figura 4.12: Dependência da temperatura crítica com a constante antiferromagnética J para $x = 3\%$ e $p=10\%$.

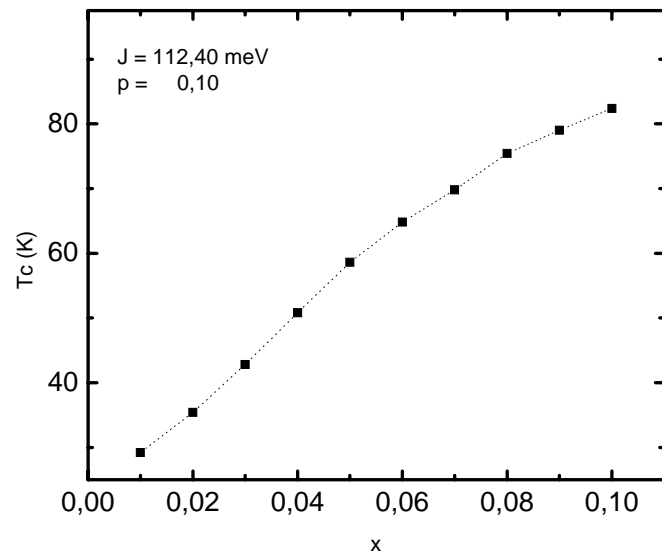


Figura 4.13: Temperatura crítica em função de x para os valores $J = 112,4 \text{ meV}$ e $p = 0,10$.

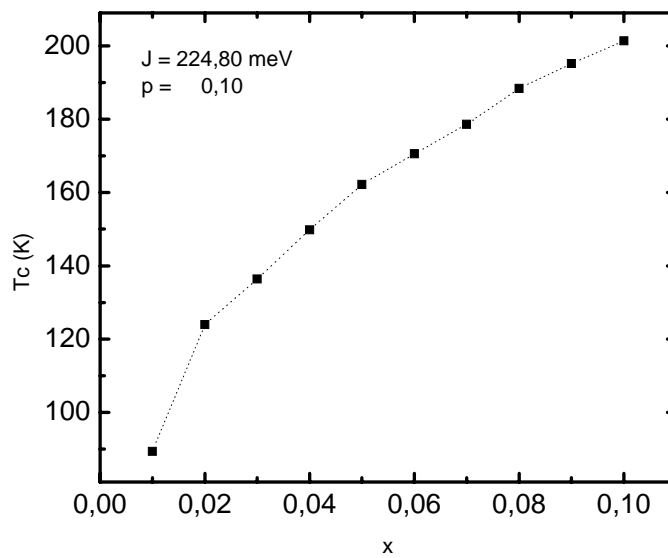


Figura 4.14: Temperatura crítica em função de x para os valores $J = 224,8 \text{ meV}$ e $p = 0,10$.

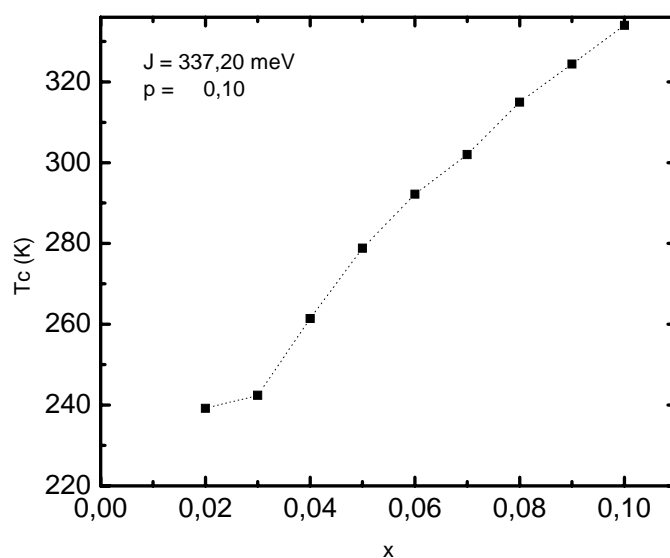


Figura 4.15: Temperatura crítica em função de x para os valores $J = 337,2 \text{ meV}$ e $p = 0,10$.

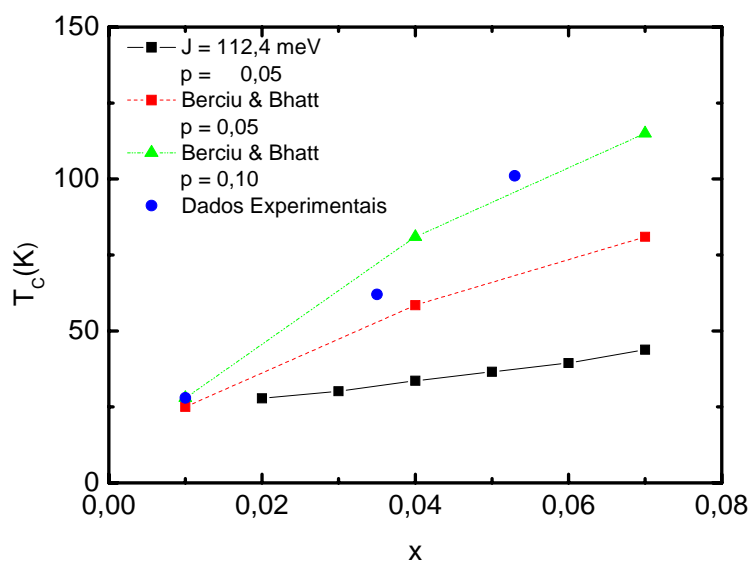


Figura 4.16: Comparação com os resultados de Berciu & Bhatt [27] e com os dados experimentais [31] para os valores $J = 112,4 \text{ meV}$ e $p = 0,05$.

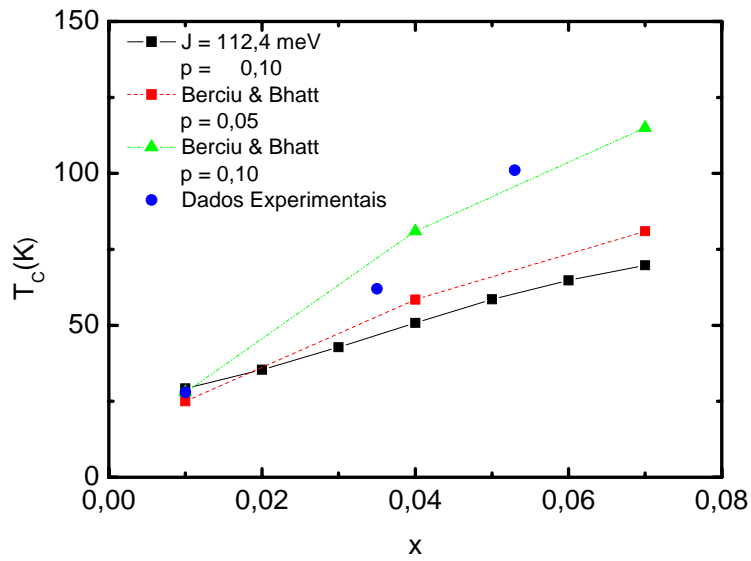


Figura 4.17: Comparação com os resultados de Berciu & Bhatt [27] e com os dados experimentais [31] para os valores $J = 112,4 \text{ meV}$ e $p = 0,10$.

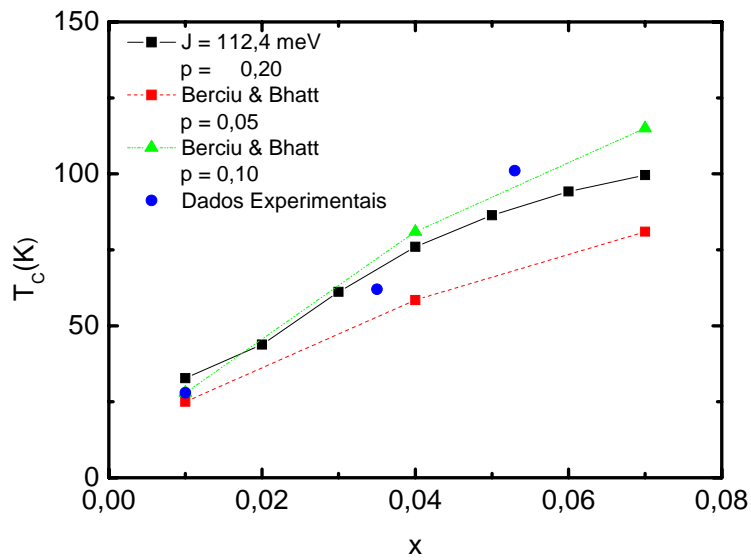


Figura 4.18: Comparação com os resultados de Berciu & Bhatt [27] e com os dados experimentais [31] para os valores $J = 112,4 \text{ meV}$ e $p = 0,20$.

Capítulo 5

Conclusão

Estudamos as propriedades magnéticas de um semicondutor dopado com impurezas magnéticas. Alguns resultados foram obtidos a partir de uma técnica da função de Green para uma partícula [29] no formalismo de Matsubara e Toyozawa [28], que foi muito utilizada anteriormente para tratar o problema de transporte em semicondutores não magnéticos. Neste trabalho, esta técnica constitui-se uma metodologia original, levando em conta a desordem, para dar explicação às propriedades magnéticas do sistema *GaMnAs*. Alguns resultados estão em acordo com outros resultados encontrados na literatura e resultados experimentais. Desta forma, esta metodologia vem a ser uma ferramenta de grande utilidade no entendimento destes novos materiais, que é grande interesse tecnológico.

Por fim, os estudos das propriedades de transporte e a magnetização deste sistema com aplicação de um campo magnético externo, são as contribuições futuras para um melhor entendimento destes sistemas físicos. Tal estudo é de grande interesse tecnológico, sendo que espera-se em um futuro próximo, os dispositivos spintrônicos dêem lugar aos dispositivos microeletrônico.

Apêndice A

A Técnica da Função de Green

As equações de diferenças lineares são de muito interesse para a formulação e resolução de diversos problemas físicos. Dentre as técnicas de resolução destas equações podemos citar a técnica da transformada de Fourier, de Laplace e de Hankel, a técnica da função de Green, entre outras.

A técnica da função de Green é de grande utilidade na resolução de equações lineares não homogêneas independentes ou dependentes do tempo, sujeitas a certas condições de contorno. Na teoria do espalhamento, o formalismo desenvolvido por Green ganha especial interesse por simplificar as operações de cálculos complicados. A seguir trataremos a seguinte situação:

$$[z - L(z)]u(\vec{r}) = f(\vec{r}) \quad (\text{A.1})$$

onde $L(\vec{r})$ é um operador diferencial linear, independente do tempo, hermitiano, z é uma variável complexa e $f(\vec{r})$ é o termo fonte que o sistema está sujeito.

Definimos a função de Green $G(\vec{r}, \vec{r}'; z)$ como a solução da equação diferencial linear, substituindo o termo fonte que o sistema está sujeito por uma fonte pontual unitária, obedecendo as mesmas condições de contorno que satisfaz a função $u(\vec{r})$. Se conhecermos a função de Green, então a solução do problema é dada por

$$u(\vec{r}) = \int G(\vec{r}, \vec{r}'; z) f(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (\text{A.2})$$

Considerando os argumentos anteriores, agora a função de Green pode ser escrita como

$$[z - L(\vec{r})]G(\vec{r}, \vec{r}'; z) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{A.3})$$

sujeita às condições de contorno para \vec{r} e \vec{r}' , sobre uma superfície S que limita o domínio V de \vec{r} e \vec{r}' . Assumimos que z possui partes real, $\lambda = \text{Re}\{z\}$ e imaginária, $s = \text{Im}\{z\}$, e $L(\vec{r})$ possui um conjunto completo de funções, isto é,

$$L(\vec{r})\phi_n(\vec{r}) = \lambda_n\phi_n(\vec{r}) \quad (\text{A.4})$$

onde $\phi(\vec{r})$ satisfaz as mesmas condições de contorno que $G(\vec{r}, \vec{r}'; z)$ e são autofunções normalizadas com n representando ambos os espectros discreto e contínuo.

Apesar de muito importante, deixaremos de lado este tipo de abordagem e usaremos uma formulação, seguindo Dirac, de espaço vetorial. Assim, cada função de onda será representada por um vetor de estado no espaço de Hilbert. A vantagem desta formulação é que não estamos vinculados a equações em nenhuma representação em particular, de tal maneira que a cada instante podemos escolher uma dada representação que facilite os cálculos e em especial as equações na representação dos momentos, \vec{k} , que representa a transformada de Fourier das equações em \vec{r} e \vec{r}' . Assim, sendo podemos definir [A.1],

$$\phi_n(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \phi_n \rangle \quad (\text{A.5})$$

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}')L(\vec{r}) = \langle \vec{r} | L | \vec{r}' \rangle \quad (\text{A.6})$$

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; z) = G(z) | \vec{r}' \rangle \quad (\text{A.7})$$

$$\langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{A.8})$$

$$\int d\vec{r} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | = 1 \quad (\text{A.9})$$

Usando estas equações,

$$(z - L)G(z) = 1 \quad (\text{A.10})$$

$$L | \phi_n \rangle = \lambda_n | \phi_n \rangle$$

$$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{nm}$$

$$\sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = 1$$

Se todos os autovalores de $(z - L)$ são diferentes de zero, ou seja, se $z \neq \{\lambda_n\}$ podemos resolver formalmente a equação $(z - L)G(z) = 1$ como segue

$$G(z) = \frac{1}{z - L} \quad (\text{A.11})$$

usando a relação de completeza dos auto estados

$$G(z) = \frac{1}{z - L} \sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| \quad (\text{A.12})$$

isto é

$$G(z) = \sum_n \frac{|\phi_n\rangle\langle\phi_n|}{z - \lambda_n} = \sum_n' \frac{|\phi_n\rangle\langle\phi_n|}{z - \lambda_n} + \int \frac{|\phi_n\rangle\langle\phi_n|}{z - \lambda_n} dn \quad (\text{A.13})$$

pois $F(L)|\phi_n\rangle$, onde $F(L)$ é uma função arbitrária e a soma acima representa os espectros discretos ou contínuos, sendo na representação das coordenadas serão representadas sob a forma

$$G(\vec{r}, \vec{r}; z) = \sum_n' \frac{\phi_n^*(\vec{r})\phi(\vec{r})}{z - \lambda_n} + \int \frac{\phi_n^*(\vec{r})}{z - \lambda_n} dn \quad (\text{A.14})$$

sendo que \sum_n' representa a soma genuína sobre o espectro discreto e a integral sobre o espectro contínuo. Como L é hermitiano, todos os autovalores, $\{\lambda_n\}$, são reais, então se $\text{Re}\{z\} \neq 0$ e $\text{Im}\{z\} \neq 0$ significa que $G(z)$ é uma função analítica no plano complexo, exceto nos pontos ou regiões do eixo real correspondente aos autovalores de L . Vemos na equação (A.13) que $G(z)$ possui pólos simples nas posições de autovalores discretos L , sendo que o inverso também é verdadeiro, ou seja, os pólos de $G(z)$ nos fornece os autovalores de L , portanto, é uma relação biunívoca. Por outro lado, se $z = \lambda$, onde λ

está sobre o espectro contínuo de L , a função $G(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda)$ não é bem definida e a integral (A.14) possui um pólo. Por este motivo, definimos $G(\vec{r}, \vec{r}; \lambda)$ usando um processo tomando o limite. Para o caso em que os auto-estados associado com o espectro contínuo são propagados ou estendidos (isto é, não decaem quando $r \rightarrow \infty$) os limites laterais de $G(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda \pm is)$, quando $s \rightarrow 0^+$ existem mas são diferentes entre si e este tipo de espectro contínuo associado a estados estendidos definimos as duas funções de Green

$$G^+(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda) = \lim_{s \rightarrow 0^+} G(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda + is) \quad (\text{A.15})$$

e

$$G^-(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda) = \lim_{s \rightarrow 0^+} G(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda - is) \quad (\text{A.16})$$

adiantada e retardada, definimos da mesma forma que $G^+(\lambda)$ e $G^-(\lambda)$ respectivamente. Podemos mostrar a relação de simetria $G^*(\vec{r}, \vec{r}'; z) = G(\vec{r}, \vec{r}'; z)$ indicando que a resposta em um ponto \vec{r} de uma fonte colocada em \vec{r}' , é essencialmente a mesma, se tomarmos o ponto em \vec{r}' e a fonte colocada em \vec{r} , podemos mostrar ainda que

$$G^-(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda) = [G^+(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda)]^* \quad (\text{A.17})$$

$$\text{Re}\{G^-(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda)\} = \text{Re}\{G^+(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda)\}$$

$$\text{Im}\{G^-(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda)\} = -\text{Im}\{G^+(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda)\}$$

usando a identidade de Dirac, $\lim_{y \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm iy} = P \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x)$ e junto com a equação expressamos a descontinuidade

$$G^-(\lambda) \equiv G^+(\lambda) + G^-(\lambda) \quad (\text{A.18})$$

como

$$G^-(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda) = -2\pi i \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n(\vec{r}) \phi_n^*(\vec{r}') \quad (\text{A.19})$$

onde usamos o teorema de Cauchy para calcular o resíduo em cada pólo do espectro contínuo de L . Usando a equação (A.14) junto com a identidade de Dirac obtemos o elemento diagonal de matriz dado por

$$G^\pm(\vec{r}, \vec{r}'; \lambda) = P \sum_n \frac{\phi_n^*(\vec{r}') \phi_n(\vec{r})}{\lambda - \lambda_n} \mp i\pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n^*(\vec{r}') \phi_n(\vec{r}) \quad (\text{A.20})$$

e quando integrada sobre \vec{r} resulta em,

$$\text{Tr} G^\pm(\lambda) = P \sum_n \frac{1}{\lambda - \lambda_n} \mp \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \quad (\text{A.21})$$

onde Tr é o traço da matriz e a quantidade

$$D(\lambda) = \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \quad (\text{A.22})$$

é chamada de densidade de estados (DOS) em λ , que nos dá o número de estados por unidade de volume, isto é,

$$\rho(\vec{r}; \lambda) \equiv \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \phi_n^*(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}) \quad (\text{A.23})$$

de tal maneira que

$$D(\lambda) = \int \rho(\vec{r}; \lambda) d\vec{r} \quad (\text{A.24})$$

Se considerarmos a parte imaginária na equação (A.20), encontramos que a densidade de estados por unidade de volume é dada por

$$\rho(\vec{r}; \lambda) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}\{G^\pm(\vec{r}, \vec{r}; \lambda)\} \quad (\text{A.25})$$

e utilizamos a equação (A.21) para a densidade de estados por λ é

$$D(\lambda) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}\{\text{Tr} G^\pm(\vec{r}, \vec{r}; \lambda)\} \quad (\text{A.26})$$

com auxílio destas equações, a partir função de Green calcular a densidade de estados e, e princípio, todas as propriedades físicas de interesse do sistema. O operador $L(\vec{r})$ será o Halmiltoniano do sistema, $H(\vec{r})$, e o autovalor λ será a energia, E .

Apêndice B

Identidade de Dirac

Devemos mostrar que $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\varepsilon} = P \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x)$, onde P é o valor principal de Cauchy.

Para isso consideremos uma das representações da unção delta $\delta(x - x_0) = \frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \frac{\varepsilon}{(x - x_0)^2 + \varepsilon^2}$ e a propriedade de filtragem $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\delta(x - x_0)dx = f(x_0)$.

Então,

$$\frac{1}{x \pm i\varepsilon} = \frac{x \mp i\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2}$$

Utilizaremos uma função auxiliar e tomaremos o limite da integral em todo o intervalo como segue abaixo,

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)dx}{x \pm i\varepsilon} &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)(x \mp i\varepsilon)dx}{x^2 + \varepsilon^2} \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)dx}{x^2 + \varepsilon^2} \mp i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)\varepsilon dx}{x^2 + \varepsilon^2} \right] \end{aligned}$$

chamando o primeiro termo do segundo membro em (B.3) de I_1 e o segundo termo de I_2 temos: $I_1 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)dx}{x^2 + \varepsilon^2}$ e $I_2 = \mp i \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)\varepsilon dx}{x^2 + \varepsilon^2}$. Utilizando a representação da função delta em I_2 ,

$$I_2 = \mp i \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)\varepsilon dx}{x^2 + \varepsilon^2} = \mp i \int_{-\infty}^{+\infty} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{f(x)\varepsilon dx}{x^2 + \varepsilon^2} \quad (\text{B.4})$$

$$= \mp i\pi \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\delta(x)dx = \mp i\pi f(0) \quad (\text{B.5})$$

e para a integral I_1 temos,

$$I_1 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x) x dx}{x^2 + \varepsilon^2} \quad (\text{B.6})$$

$$= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x) x dx}{x^2 + \varepsilon^2} + \int_{\varepsilon}^{+\infty} \frac{f(x) x dx}{x^2} + \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \frac{f(x) x dx}{x^2 + \varepsilon^2} \right] \quad (\text{B.7})$$

$$= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\int_{-\infty}^{-\varepsilon} \frac{f(x) dx}{x} + \int_{\varepsilon}^{+\infty} \frac{f(x) dx}{x} + \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \frac{f(x) x dx}{x^2 + \varepsilon^2} \right] \quad (\text{B.8})$$

onde $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x) dx}{x} + \int_{\varepsilon}^{+\infty} \frac{f(x) dx}{x} \right] = P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x) dx}{x}$ é o valor principal de Cauchy. Dessa forma I_1 fica,

$$I_1 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x) x dx}{x^2 + \varepsilon^2} \quad (\text{B.9})$$

$$= P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x) dx}{x} + f(0) \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \frac{x dx}{x^2 + \varepsilon^2} \quad (\text{B.10})$$

como o segundo termo do segundo membro (B.10) possui o integrando dado por uma função ímpar e os limites de integração são simétricos a integral se anula. Assim,

$$I_1 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x) x dx}{x^2 + \varepsilon^2} = P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x) dx}{x} \quad (\text{B.11})$$

Portanto,

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x) dx}{x \pm i\varepsilon} = P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x) dx}{x} \mp i\pi f(0) \quad (\text{B.12})$$

que simbolicamente é representada por

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\varepsilon} = P \frac{1}{x} \mp i\pi \delta(x) \quad (\text{B.13})$$

onde $P \frac{1}{x}$ é o valor principal de Cauchy.

Referências

- [1] A. Ferreira da Silva, N. Souza Dantas, F. de Brito, S. Canuto, A. Fazzio, *Solid-St. Commun.* 99, 295(1996).
- [2] Almeida, J. S., Estudo da Transição Metal Não Metal em Sistemas Bidimensional e Absorção Óptica em Semicondutores, Dissertação Mestrado, UFBA, 2001
- [3] Silva, E.A. A., Impureza em Camada de Inversão, Dissertação Mestrado.
- [4] Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D., *Solid States Physics*, Holt, Rinehart, Winston, New York, (1976).
- [5] Morrish (1965) and of Chikazumi and Charap (1966).
- [6] Nussenzveig, H. M. , 1ª edição, 2001
- [7] Martin, D. H., *Magnetism in solids*, London (1967)
- [8] S. A. Wolf et al., *Science* 294, 1488 (2001), T. Dietl, *Con-mat/0201279*; C. Timm, *J. phys. Cond. Matter* 15, R 1865 (2003), I. Zutic et al, *Rev.Mod. Phys.* 76, 323 (2004).
- [9] C. H. Bennett D. P. Di Vincenzo, *Nature*, 404 (2000).
- [10] P. A. Lee and T. V. Ramakrisman, *Rev Mod. Phys.* 57, 287 (1985), B. Kramer and A. MacKinnon, *rep.Prog. Phys.* 56, 1469 (1993).
- [11] H. Ohno, *Science* 281, 951 (1998)
- [12] H. Ohno et. al, *phys Rev. Lett.* 68, 2664 (1992).
- [13] N. Theodororopoulou et. Al *Phys. Rev. Lett.* 89, 107203 (2003).
- [14] M. L. Seed et. Al, *Appl. Phys. Lett.* 79, 3473 (2001).
- [15] Y. D. Park et. Al, *Science* 295, 652 (2002).
- [16] X. Chen et. Al, *Appl. Phys. Lett.* 81, 51 (2002).
- [17] H. Ohno et. Al, *appl. Phys. Lett.* 69, 363 (1996); F. Matsubara et al., *Phys Rev. B* 57 (1998).

- [18] S. J. Potashnik et. al, Appl. Phys. Lett. 79, 1495 (2001); K. W. Edmond et al., Appl. Phys. Lett. 81, 4991 (2002).
- [19] G. Zarand and B. Janko, Phys. Rev. Lett. 89, 047201 (2002).
- [20] A. Oiwa et. al, Solid State Commun. 103, 209 (1997).
- [21] K. M. Yu et. al, Phys. Rev. B 65, 201303 (R) (2002).
- [22] C. Santos and A. W. Nolting, Phys. Rev. B65, 144419 (2002).
- [23] G. Bouzerar et. al, Phys. Ver. B68, 081203 (R) (2003).
- [24] B. Veicky et. al, Phys. Ver. 175, 747 (1968).
- [25] S. C. Erwin and A. G. Petukhov, Phys Rev. Lett. 89, 227201 (2002).
- [26] V. M. Galitski et al, Phys. Rev. Lett. 92, 177203 (2004).
- [27] Mona Berciu and R. N. Bhatt, Phys. Rev. B 69, 045202 (2004).
- [28] T. Matsubara and Y. Toyozawa, Teor. Prog. Phys., 26, 739 (1961).
- [29] A. Ferreira da Silva, R. Kishore, and I. C. da Cunha Lima 23, 4035 (1981).
- [30] L. F. Perondi, A. Ferreira da Silva, and M. Fabbri, Philosophical Magazine B, 54, 81 (1986).
- [31] B. Beschoten, et al., Phys. Rev. Lett. 83, 3073 (1999).
- [32] E.N. Economou, Green's Function in Quantum Physics, 2nd ed., Springer-Verlag, (1979).
- [33] B.I. Shklovskii and A.L. Efros, Electronic Properties of Doped Semiconductors (Springer – Verlag, Berlin, 1984).
- [34] S.P. Guo et al, Applied Surface Science 130, 797 (1998).
- [35] Soshin Cikazume and Stanley H. Charap, Physics of Magnetism, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney].
- [36] Physics of Magnetism and Magnetic Materials – K. H. J. Buechow, F. R. de Boer, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow.