

DANIEL LOURENÇO ROBERTO SANTOS

*Excitações de Spin em Multicamadas Metálicas*

Niterói

Setembro 2013

DANIEL LOURENÇO ROBERTO SANTOS

*Excitações de Spin em Multicamadas Metálicas*

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Antonio Tavares da Costa

Co-orientador:

Prof. Dr. Pedro Paulo de Mello Venezuela

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
INSTITUTO DE FÍSICA

Niterói

Setembro 2013

# *Dedicatória*

Aos meus pais, à minha esposa e à minha filha.

# *Agradecimentos*

Agradeço a Deus.

Agradeço aos meus pais, sempre dedicados em me proporcionar o melhor. Se não fosse por eles, certamente não chegaria aqui. Também a todos os meus familiares, que me apoiaram.

Agradeço aos meus amigos do IF, Orahcio, Vladimir, Alexandre, Vitor, Marciano, Cleidson, os que já se foram do IF, Álvaro, Márcio, Dionísio, Eliel, Francisco. São grandes amigos. Ao Filipe que me ajudou muito nesta tese e ao Evandro, que foi um amigo nestes últimos anos de doutorado.

Aos professores Evandro, um grande amigo, a Andrea, ao Caio, do grupo de sistemas nanoscópicos, ao grande Bechara, que me proporcionou boas discussões.

Agradeço especialmente ao Pedro, grande amigo, desde o início me apoiou, e me deu a chance de começar na Iniciação Científica e Mestrado.

Agradecer ao Antonio (Toninho) é fácil, um irmão mais velho, que dá cascudo e está sempre ao lado. Um grande amigo e que sempre esteve disposto a tirar minhas dúvidas e me ajudar. Sempre mesmo... até finais de semana pelo gtalk!

A professora Angela Klautau da UFPA e seus alunos, que no mês que passei em Belém, e mesmo depois, me ensinaram muito sobre o RS-LMTO-ASA. São também pessoas muito especiais, que me proporcionaram boas discussões.

Agradeço também a minha esposa. Companheira, amiga, me apoiou e me ajudou sempre. Foi também um dos pilares em todo este tempo de estudo e dedicação, se privando de muitas coisas para eu terminar esta tese.

Agora, por que não agradecer a minha Samarinha!? Me mostrou mais um motivo pra viver! Me arranca sorrisos, mesmo nos momentos de maiores tensões!

Agradeço também o apoio financeiro da CAPES e CNPq.

# *Resumo*

Com a melhoria das tecnologias que empregam dispositivos magnéticos para o armazenamento e processamento de dados e a miniaturização dos componentes de circuitos e memórias, tornou-se cada vez mais importante o estudo das propriedades fundamentais de sistemas magnéticos muito pequenos. Efeitos quânticos dominam o comportamento dos momentos magnéticos em escala nanoscópica. Processos de relaxação são extremamente importantes para as propriedades de dispositivos magnéticos, especialmente em nanoescala. A fim de compreender as propriedades de relaxação de sistemas ferromagnéticos é essencial determinar como eles respondem a pequenas perturbações ou, equivalentemente, suas excitações de menor intensidade.

Muitas propriedades interessantes dos sistemas magnéticos em nanoescala foram reveladas pelos mais recentes avanços na detecção e análise das excitações de spin. Abordagens teóricas que levem em conta a natureza quântica do sistema são necessárias para a correta interpretação dos resultados experimentais. É também muito importante começar com uma boa descrição da estrutura eletrônica do sistema quando se pretende compreender tanto os aspectos qualitativos como quantitativos dos resultados experimentais.

Neste trabalho, propomos calcular o espectro de excitações de spin de filmes finos metálicos magnéticos depositados sobre substratos não-magnéticos utilizando descrições realistas das estruturas eletrônicas de todos os materiais envolvidos. Os parâmetros que descrevem a estrutura eletrônica foram obtidos a partir de cálculos baseados em DFT calculados sob medida para o sistema em questão. Optou-se por usar nossa abordagem para dois sistemas específicos: Filmes ultrafinos de Co sobre Cu (001) e filmes ultrafinos de Co ou Ni sobre Pd (001). O primeiro tem sido o tema de muita atividade experimental durante a última década. Muito recentemente, resultados experimentais revelaram detalhes do seu espectro de excitação de spin que não eram observados até então. O último é um sistema muito interessante do ponto de vista de teoria de muitos corpos, porque o Pd é um metal não-magnético com grande incremento de Stoner, assim, está muito perto de tornar-se ferromagnético. Esta proximidade de uma instabilidade ferromagnética é especialmente interessante em sistemas nanoscópicos, onde pequenas alterações na geometria podem levar a grandes efeitos sobre a estrutura eletrônica.

# *Abstract*

With the improvement of technologies that employ magnetic devices for storing and processing data and the miniaturization of components of circuits and memories, it has become increasingly important to study the fundamental properties of very small magnetic systems. Quantum effects dominate the behavior of magnetic moments at the nanoscopic scale. Relaxation processes are extremely important to the properties of magnetic devices, specially at the nanoscale. In order to understand the relaxation properties of ferromagnetic systems it is essential to determine how they respond to small perturbations or, equivalently, their lowest-lying excitations.

Many interesting properties of nanoscale magnetic systems have been revealed by the latest advances in the detection and analysis of spin excitations. Theoretical approaches that take into account the quantum nature of the system are needed for the correct interpretation of these experimental results. It is also very important to start with a good description of the system's electronic structure if one intends to understand quantitative as well as qualitative aspects of the experimental results.

In this work we propose to calculate spin excitation spectra of magnetic metallic ultrathin films deposited on non-magnetic substrates using realistic descriptions of the electronic structures of all materials involved. The parameters that describe the electronic structure were obtained from DFT-based calculations specially tailored to the system under scrutiny. We chose to employ our approach to two systems. Co ultrathin films on Cu(001) and Co or Ni ultrathin films on Pd(001). The former has been the subject of much experimental activity during the last decade. Very recent experimental results revealed details of its spin excitation spectrum that were hitherto hidden. The latter is a very interesting system from the point of view of many body theory, because Pd is a non-magnetic metal with very large Stoner enhancement, thus on the brink of becoming ferromagnetic. This close proximity to a ferromagnetic instability is specially interesting in nanoscopic systems, where small changes in geometry can lead to large effects on the electronic structure.

# *Lista de Figuras*

- 1 Desequilíbrio na ocupação de uma pequena faixa entre as sub-bandas de spin majoritário (azul) e de spin minoritário (vermelho). Um número de elétrons  $\delta n$ , passa da faixa vermelha para a faixa azul, ocupando a banda de spin oposto. . . . . p. 12
- 2 Momento magnético por átomo. A curva preta é o caso com 8 ML de Co, do 0 ao 7 sobre o Pd (entre 8 e 17), e a vermelha 8 ML de Ni sobre o Pd. A linha tracejada mostra a interface entre os metais magnéticos e o Pd. . . . . p. 40
- 3 Na figura da esquerda tem-se para os potenciais de correlação e troca LDA (curva preta) e GGA (curva vermelha) a energia livre em função do parâmetro de rede. Na figura da direita são mostrados os momentos magnéticos correspondentes. As setas indicam os mínimos de energia. . . . . p. 42
- 4 Momentos magnéticos para 8 ML de Co (primeiros planos, do 0 ao 7) depositado sobre Pd (do 8 ao 17). A curva preta representa o resultado com o LCAO empírico, enquanto a vermelha é para os cálculos de primeiros princípios. A linha tracejada indica a interface Co/Pd. . . . . p. 43
- 5 Espectro de ondas de spin para diferentes vetores de onda: 0,01, 0,02, 0,05, 0,07 e 0,1, todos em unidades de  $2\pi/a_0$  e na direção  $\hat{i}$ . Esta figura representa um sistema onde foi aplicado um campo Zeeman de aproximadamente 11T. Os picos estão em ordem crescente de  $q$ . . . . . p. 45
- 6 Relação de dispersão para os diferentes sistemas estudados: Co/Pd com  $U \neq 0$ , pontos pretos, Co/Pd com  $U = 0$ , pontos vermelhos e Co/Cu, pontos verdes. As linhas indicam a relação quadrática para cada sistema. . . . . p. 46
- 7 Energia de excitação em função do campo magnético aplicado. A curva preta representa o caso com  $U \neq 0$ , a vermelha representa o caso com  $U = 0$  e a verde o caso Co/Cu. . . . . p. 48

- 8 Densidade espectral plano a plano. As cores preto, vermelho, verde e azul representam, respectivamente, os planos do mais externo, próximo à superfície, para o mais interno. Na figura da esquerda estão as densidades para os planos de Co e na figura da direita para os primeiros quatro planos de Pd. As escalas são diferentes. . . . . p. 49
- 9 A figura da esquerda representa a densidade espectral de magnons para o quarto plano de Pd abaixo da interface com a superfície de Co. Este plano tem momento magnético por átomo de cerca de  $10^{-2}\mu_B$ . Na figura da direita está a densidade espectral de magnons para a superfície de Pd puro, que tem o mesmo momento magnético que o Pd da outra figura,  $10^{-2}\mu_B$ . Note que as escalas estão diferentes. . . . . p. 50
- 10 Largura a meia altura em função dos campos aplicados. A curva preta representa o caso com  $U \neq 0$ , a vermelha representa o caso com  $U = 0$  e a verde o caso Co/Cu. . . . . p. 51
- 11 Largura a meia altura para o espectro de FMR para diferentes espessuras de Co depositados sobre o Pd com  $U \neq 0$  (pontos pretos), e com  $U = 0$  (pontos vermelhos). A figura está em escala logarítmica. As curvas são ajustes exponenciais aos pontos, obedecendo leis de potência  $N^{-\alpha}$  com expoentes  $\alpha = 0,74$  para o caso com  $U \neq 0$  e  $\alpha = 0,83$  para  $U = 0$ . . . p. 52
- 12 Largura a meia altura para o espectro de FMR para diferentes espessuras de Ni depositados sobre o Pd com  $U \neq 0$  (pontos pretos), e com  $U = 0$  (pontos vermelhos). A figura está em escala logarítmica. As curvas são ajustes exponenciais aos pontos, obedecendo leis de potência  $N^{-\alpha}$  com expoentes  $\alpha = 0,7$  para o caso com  $U \neq 0$  e  $\alpha = 1,2$  para  $U = 0$ . . . . . p. 53
- 13 Largura a meia altura para Co (pontos pretos) sobre o Pd com interação elétron-elétron. A figura está em escala logarítmica. Os ajustes por uma lei de potência é mostrado com a linha azul e a linha azul tracejada corresponde ao ajuste por  $C/(N+\xi)$ . Os pontos vermelhos são os obtidos com o Pd sem interação Coulombiana. . . . . p. 55
- 14 Largura a meia altura para Ni (pontos pretos) sobre o Pd com interação elétron-elétron. Os ajustes por uma lei de potência é mostrado com a linha azul e a linha azul tracejada corresponde ao ajuste por  $C/(N+\xi)$ . Os pontos vermelhos são os obtidos com o Pd sem interação Coulombiana. p. 56

15	Momento magnético plano a plano para o trilayer 2Co/10Pd/2Co/Pd(001). Os pontos pretos são usando a Aproximação de Ligações Fortes e os vermelhos são usando cálculos <i>ab initio</i> . . . . .	p. 57
16	Espectro para o trilayer 2Co/6Pd/2Co/Pd(001). Os picos representam os modos acústico (o de mais baixa energia) e o óptico. Foi considerado um campo Zeeman de cerca de 11 T. . . . .	p. 58
17	Ângulo de fase dos autovetores para o caso com 6 ML de Pd como espaçador. Os pontos pretos referem-se ao caso no qual consideramos a energia do pico acústico, enquanto que para os pontos vermelhos consideramos a energia do pico óptico. . . . .	p. 59
18	Módulo dos autovetores para o caso de 6 ML de Pd como espaçador. Os pontos pretos referem-se ao caso no qual consideramos a energia do pico acústico, enquanto que para os pontos vermelhos consideramos a energia do pico óptico. . . . .	p. 60
19	Diferença entre as energias dos picos óptico e acústico para diferentes espessuras de Pd entre as unidades formadas de 2 ML de Co. Para os pontos pretos considerou-se $U_{Pd} \neq 0$ e para os vermelhos $U_{Pd} = 0$ . . . .	p. 61
20	Diferença entre as energias dos picos óptico e acústico para diferentes espessuras de Pd entre as unidades formadas de 2 ML de Ni. Para os pontos pretos considerou-se $U_{Pd} \neq 0$ e para os vermelhos $U_{Pd} = 0$ . . . .	p. 62
21	Razão entre as susceptibilidade medidas em $A$ devido a aplicação de um campo em $B$ e devido a aplicação de um campo no próprio $A$ , com (pontos pretos) e sem (pontos vermelhos) interação elétron- elétron no Pd. . . . .	p. 63
22	Razão entre as susceptibilidade medidas em $A$ devido a aplicação de um campo em $B$ e devido a aplicação de um campo no próprio $A$ , com (pontos pretos) e sem (pontos vermelhos) interação elétron- elétron no Pd. Para estes cálculos foi considerado $\vec{q}_{\parallel} = 0.07(2\pi/a_0)$ . . . . .	p. 64
23	Ilustração da geometria do fenômeno de espalhamento de elétrons spin polarizados utilizado no experimento. . . . .	p. 67

24	Espectro de ondas de spin medidos para o sistema 8ML de Co sobre Cu(100) para um vetor de onda $q_{\parallel} = -0.305\text{\AA}^{-1}$ ao longo da direção [011]. Os picos referentes a perda e ganho de energia se referem a criação e aniquilação de ondas de spin[1]. . . . .	p. 68
25	(a) Conjunto de espectros para diferentes vetores de onda com alta resolução. Para pequenos vetores de onda é visível os dois picos que representam os modos das ondas de spin. (b) Para vetores de onda grandes os picos referentes a ondas de spin são menos visíveis, porém são também identificados[1]. . . . .	p. 69
26	Relação de dispersão para o sistema Co/Cu. Os círculos pretos correspondem aos nossos resultados e os quadrados em azul os resultados experimentais. . . . .	p. 72
27	Largura a meia altura em função da energia de ressonância das ondas de spin. Os pontos pretos são os nossos resultados e os quadrados vermelhos são os resultados experimentais. . . . .	p. 73
28	Espectro de excitações teórico para diferentes vetores de onda, de cima para baixo: $q_{\parallel} = 0.174, 0.261, 0.348, 0.435$ e $0.522 \text{\AA}^{-1}$ . . . . .	p. 74
29	Relação de dispersão das ondas de spin, para os casos com a estrutura eletrônica descrita a partir da nova abordagem (pontos pretos) e com a abordagem anterior, descritas com os parâmetros do RS-LMTO-ASA para cada plano (pontos vermelhos). . . . .	p. 80
30	Magnetização por átomo em cada plano. Os pontos pretos indicam a magnetização obtida usando a nova abordagem e os vermelhos usando os parâmetros de bulk para a descrição da estrutura eletrônica. A linha vertical indica a interface entre Pd e Co. . . . .	p. 83
31	Espectro de excitações de spin para o Co sobre Pd. Os vetores de onda representados são respectivamente, em unidades de $2\pi/a_0$ : 0,02, 0,04, 0,05, 0,07 0,1, 0,12. . . . .	p. 84
32	Relação de dispersão para o caso com 2 ML de Co sobre Pd. A curva preta é o resultado com os parâmetros de bulk para descrever as integrais de transferência. Os pontos vermelhos é com os parâmetros retirados do RS-LMTO-ASA com a nova abordagem. . . . .	p. 85

33	Espectro de excitações para diferentes vetores de onda. Da energia mais baixa para a mais alta, em unidades de $2\pi/a_0$ , temos $q_{\parallel} = 0,01, 0,02, 0,05, 0,07, 0,1, 0,12, 0,15$ . Os espectros estão deslocados de 100 unidades para cima e de 20 meV para a direita para melhor visualização. . . . .	p.86
34	Largura a meia altura em função do vetor de onda (figura da esquerda) e em função da energia característica (figura da direita). . . . .	p.87
35	Densidade espectral de magnons em função do vetor de onda para diferentes energias. Na parte superior: 6,8 meV e 13,6 meV. Na parte inferior: 20,4 meV e 27,2 meV. . . . .	p.87
36	Densidade espectral de magnons em função do vetor de onda para diferentes energias, para o caso Co/Cu. Na parte superior: 6,8 meV e 13,6 meV. Na parte inferior: 20,4 meV e 27,2 meV. . . . .	p.88

# *Sumário*

<b>Introdução</b>	p. 1
<b>1 Descrição da Estrutura Eletrônica</b>	p. 6
1.1 LCAO Empírica . . . . .	p. 7
1.1.1 Hamiltoniano LCAO em segunda quantização . . . . .	p. 10
1.1.2 Critério de Stoner . . . . .	p. 12
1.2 Cálculos de Primeiros Princípios . . . . .	p. 14
1.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	p. 15
1.2.2 Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	p. 16
1.2.3 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	p. 16
1.2.4 As equações de Kohn-Sham . . . . .	p. 17
1.2.5 Funcionais de Correlação e Troca . . . . .	p. 18
1.2.6 Pseudopotenciais . . . . .	p. 19
1.2.7 Pseudopotenciais de Norma Conservada . . . . .	p. 20
1.2.8 Pseudopotenciais PAW . . . . .	p. 20
1.2.9 Descrição dos Orbitais Atômicos em Ondas Planas . . . . .	p. 21
1.2.10 Sistemas spin-polarizados . . . . .	p. 22
1.3 O Método RS-LMTO-ASA . . . . .	p. 22
1.3.1 Representações . . . . .	p. 24
1.3.2 Método da Recorrência e o terminador de Beer-Pettiforr . . . . .	p. 25
<b>2 Dinâmica de Spin</b>	p. 28

2.1	Teoria de Resposta Linear . . . . .	p. 29
2.2	A Susceptibilidade Dinâmica Transversa de Spin . . . . .	p. 30
2.3	Susceptibilidade Hartree-Fock . . . . .	p. 35
2.4	Propriedades da Susceptibilidade RPA . . . . .	p. 36
<b>3</b>	<b>Dinâmica de Spin na presença de Paládio</b>	<b>p. 38</b>
3.1	Estado Fundamental . . . . .	p. 39
3.2	Ondas de Spin . . . . .	p. 43
3.3	Ressonância Ferromagnética (FMR) . . . . .	p. 46
3.4	Acoplamento de Troca . . . . .	p. 55
3.5	Acoplamento Dinâmico . . . . .	p. 61
<b>4</b>	<b>Modos estacionários de ondas de spin em Co/Cu</b>	<b>p. 65</b>
4.1	Motivação Experimental . . . . .	p. 66
4.2	RS-LMTO-ASA . . . . .	p. 68
4.3	Susceptibilidade Dinâmica Transversa de Spin . . . . .	p. 71
<b>5</b>	<b>Dinâmica de Spin com uma nova abordagem para a estrutura eletrônica com o RS-LMTO-ASA</b>	<b>p. 76</b>
5.1	Estrutura eletrônica no RS-LMTO-ASA . . . . .	p. 77
5.2	Superfície de Co sobre Cu . . . . .	p. 79
5.3	Superfície de Co sobre Pd . . . . .	p. 81
5.4	Paramagnons . . . . .	p. 82
	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>p. 89</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>p. 91</b>
	<b>Referências</b>	<b>p. 91</b>

# *Introdução*

Recentes desenvolvimentos tecnológicos têm proporcionado uma miniaturização dos dispositivos eletrônicos de processamento e armazenamento de dados. A microeletrônica baseada em semicondutores foi, por anos, a base das tecnologias mais avançadas de processamento de dados. Os fenômenos magnéticos sempre estiveram associados ao armazenamento de informação. Os desenvolvimentos mais recentes em spintrônica sugerem que o magnetismo[2, 3], num futuro não muito distante, pode vir a ser usado também no processamento de informação.

Em meados da década de 80, Albert Fert e Peter Grünberg, de maneira independente, descobriram um fenômeno denominado Magneto Resistência Gigante (GMR)[4, 5], e por esta descoberta ganharam o prêmio Nobel de Física de 2007. O efeito pode ser descrito basicamente por uma diferença na resistência de um sistema constituído de dois conjuntos de metais magnéticos, separados por um espaçador não magnético. Os momentos das camadas magnéticas podem estar alinhados paralelamente ou antiparalelamente. A aplicação de um campo magnético externo pode mudar a orientação relativa entre as camadas e, dessa forma, produzir uma grande variação de resistência elétrica. Essa propriedade de transdução de sinais magnéticos em sinais elétricos faz desse tipo de sistema um sensor de campos magnéticos muito sensível, com a possibilidade de se detectar campos magnéticos cada vez menores. Com isto tornou-se possível reduzir o volume dos “bits” magnéticos em meios de armazenamento e, assim, aumentar muito a densidade de gravação.

Uma das principais aplicações da GMR é em sensores magnéticos usados em leitores de dados como nos discos rígidos. Com a capacidade de se gravar informação em unidades magnéticas cada vez menores, tornou-se possível reduzir o tamanho dos dispositivos de armazenagem de dados. Uma outra aplicação da GMR é a memória de processamento baseada em dispositivos magnéticos (MRAM), neste tipo de dispositivo, os processamentos lógicos são realizados a partir de medidas da corrente que atravessa um sistema com dois conjuntos magnéticos separados por um isolante. A medida da corrente informa a resistência do sistema que pode ter duas configurações, de onde se faz a associação aos bits.

Portanto, sistemas magnéticos, e com dimensões cada vez mais reduzidas têm sido cada vez mais estudados. Com a diminuição dos dispositivos, efeitos quânticos têm se tornado cada vez mais relevantes para a descrição das propriedades magnéticas em sistemas tão diminutos. Sistemas como aglomerados de átomos, nanopartículas, nanofios e até adátomos têm sido estudados, como candidatos a mecanismos de processamento e de armazenamento de dados[6, 7].

Com o entusiasmo de vários grupos em se estudar o magnetismo em sistemas nanoscópicos para aplicações tecnológicas, tornou-se cada vez mais importante observar alguns aspectos físicos relacionados a dinâmica de sistemas magnéticos. A dinâmica de spin em sistemas metálicos magnéticos é importante não só no sentido da aplicação tecnológica mas também para o entendimento de fenômenos de natureza simplesmente física e que pode ser usado para se entender alguns fenômenos quânticos.

Os recentes avanços nas técnicas usadas para a detecção de excitações magnéticas usando ressonância ferromagnética, espalhamento de elétrons spin polarizados, entre outras, têm possibilitado entender os mecanismos de dispersão e relaxação das ondas de spin. Com estes avanços, uma série de modelos teóricos tem sido empregados para descrever estes resultados. Modelos baseados numa teoria semi-clássica têm apresentado bons resultados, porém algumas propriedades são suprimidas por não considerar efeitos quânticos.

Uma das características importantes de uma excitação de spin que é muito estudada é o amortecimento da precessão do momento magnético em sistemas de multicamadas, formados por componentes magnéticos (FM) depositados sobre substratos dos mais diversos, isolantes, semicondutores, metais, ligas. O amortecimento pode ser entendido como resultado de uma corrente de momento angular que é injetada no substrato pelo filme magnético. Com a perda do momento angular do metal magnético flui-se momento angular para o substrato, o que é denominado *spin pumping*. A excitação de um momento magnético num sistema como o descrito acima tem um tempo de vida médio característico o que permite medir quanto de momento angular é transferido para o substrato o que pode ser usado também como transporte de momento angular para uma outra entidade magnética que porventura esteja localizada dentro do substrato. Fenômenos relacionados ao acoplamento entre conjuntos de materiais magnéticos mediados por um espaçador não magnético foram estudados com detalhes na década de 90. As características do espaçador, se ele é metálico ou isolante, afetam diretamente sobre o resultado da interação entre as entidades magnéticas. As características evanescentes de um isolante ficam evidentes

quando se tenta mapear esta interação, enquanto que num metal, um comportamento oscilatório amortecido do acoplamento é observado, denominado RKKY.

Um sistema do tipo tricamada, parecido com o usado nos experimentos de GMR é também usado para se entender o fenômeno de *spin pumping*. Quando duas unidades magnéticas estão separadas por um metal não-magnético é possível observar uma interação entre eles que não é apenas uma interação de troca, mas que tem propriedades puramente dinâmicas. Em sistemas onde o metal espaçador é facilmente polarizável pode-se observar com maior precisão o efeito de um amortecimento do momento de uma das unidades sendo refletido numa indução de precessão de momento angular na outra unidade.

As propriedades do substrato também são muito importantes para a descrição do amortecimento e da dinâmica em geral de sistemas como os descritos. Um metal que tem propriedades magnéticas interessantes é o Paládio (Pd). O Pd, embora apresente estado fundamental paramagnético no seu estado bulk, tem uma alta susceptibilidade de Pauli, o que o torna altamente polarizável. Experimentalmente são observados diversos fenômenos relacionados a essa alta polarizabilidade do Pd quando em contato com metais magnéticos, formando ligas, ou quando eles são simplesmente depositados sobre um substrato de Pd[8, 9]. Também quando sujeita a campos magnéticos, a amostra de Pd apresenta propriedades interessantes. Diversos trabalhos teóricos também usam estas propriedades do Pd para estudar como sistemas de diversas geometrias e formas a base de Pd são importantes para o entendimento de alguns fenômenos físicos[10, 11].

Esta propriedade do Pd, a alta susceptibilidade paramagnética, é importante para o estudo da dinâmica de spins em sistema metálicos magnéticos. É possível estudar o *spin pumping* e o acoplamento dinâmico, por exemplo, através do Pd, e como as propriedades do Pd alteram os resultados para estes fenômenos quando comparados com um metal não-magnético comum. Sua alta polarizabilidade auxilia no entendimento de como acontece a corrente de spin através de um sistema trilayer e é possível observar características importantes do acoplamento dinâmico e como se dá a transferência de momento angular através do espaçador[12].

Além destes estudos com o Pd na presença de um metal magnético, foram detectadas excitações super-amortecidas, denominadas paramagnons, em sistemas de Pd puro. O Pd puro, como dito anteriormente, é um paramagneto, porém quando sujeito a um campo magnético aplicado seus momentos tendem a se alinhar com o campo e apesar de um tempo de vida muito curto, as excitações podem ser observadas.

Um outro sistema de multicamadas de grande interesse no meio acadêmico e um dos

primeiros a serem estudados é o Cobalto (Co) depositado sobre Cobre (Cu). Além da facilidade do crescimento de camadas de Co sobre Cu, eles crescem de maneira epitaxial, o que facilita na descrição teórica deste sistema. Recentemente um grupo da Alemanha, liderado pelo professor Ibach, conseguiu detectar ondas de spins com diferentes modos normais[1]. Este resultado, que já era previsto anteriormente por cálculos teóricos, foi resultado de uma maior precisão nas medidas e num maior poder de observação dos equipamentos deste grupo[13]. Antes destes estudos o poder de resolução máximo era muito limitado além da possibilidade de só poder estudar ondas de spin com vetores de onda próximos a borda da primeira Zona de Brillouin. Com a melhoria dos equipamentos empregados nos experimentos foi possível realizar medidas com vetores de onda cada vez menores o que possibilitou a observação de um segundo modo de ondas de spin.

Para obter resultados com maior concordância com os resultados experimentais, não só do ponto de vista qualitativo, mas também quantitativo, é necessário se empregar técnicas que descrevam de maneira apropriada a estrutura eletrônica dos materiais envolvidos. A descrição da estrutura eletrônica de sistemas cristalinos pode afetar de forma direta os resultados da dinâmica de spins. Quando tratamos sistemas sem levar em consideração, por exemplo, interações entre segundos vizinhos num cristal, ou desprezamos efeitos de muitos corpos, os resultados ficam muito aquém do esperado. Para uma boa descrição da estrutura eletrônica existem hoje diversas formas de se descrever as ligações e interações atômicas.

Sistemas cristalinos têm sido estudados usando as mais diversas técnicas e aproximações para a descrição da estrutura eletrônica. Os cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) se destacam por obter resultados que tem um alto grau de convergência com os resultados obtidos experimentalmente. Também conhecido como cálculos de primeiros princípios, ou do latim *ab initio*, por assim se chamar, são baseados numa descrição que usa apenas dados dos átomos envolvidos e de propriedades puramente quânticas de cada um deles. Embora muito eficaz, ele ainda é um cálculo que se limita, ao menos no que diz respeito aos estados magnéticos, ao estado fundamental do sistema.

Para se descrever a dinâmica de spin de sistemas como os descritos até aqui é necessário se fazer cálculos onde podemos obter as funções de Green do sistema. Para isto, utilizamos uma combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO) para representar a estrutura eletrônica do sistema e usamos cálculos envolvendo a susceptibilidade dinâmica transversa de spin para obter informações sobre as excitações de spin no material.

Uma combinação que propomos neste trabalho de tese é usar o que as duas formas

de descrição da estrutura eletrônica têm de melhor para nos oferecer. Se retirarmos parâmetros dos cálculos de primeiros princípios e com eles efetuarmos um LCAO empírico teríamos uma descrição mais detalhada do estado fundamental do sistema e então estudar como acontece a dinâmica de spin nos materiais estudados.

Nesta tese apresentamos no capítulo 1 as diferentes formas de descrição da estrutura eletrônica empregadas nos cálculos. No capítulo seguinte apresentamos uma breve descrição da Susceptibilidade Dinâmica Transversa de Spin e suas aplicações para a obtenção dos resultados referentes a dinâmica de spin. No capítulo 3, apresentamos os resultados para os cálculos das excitações de spin em sistemas baseados em Pd. Um dos sistemas é constituído de algumas camadas atômicas de metal magnético depositado sobre um substrato de Pd. Em outro sistema, o Pd é usado como espaçador entre dois conjuntos de metal magnético. Observaremos o acoplamento através do Pd e os efeitos do substrato de Pd na relaxação da precessão do momento magnético do metal adsorvido. Neste capítulo descrevemos o sistema a partir de um Hamiltoniano onde os parâmetros que descrevem as transferências dos elétrons de um sítio para outro são obtidos a partir da descrição do estado bulk dos metais.

No capítulo 4 fazemos uma descrição dos modos de onda de spin para o Co/Cu e comparamos os nossos resultados com os mais recentes obtidos por Ibach e seu grupo. Nestes cálculos já empregamos um LCAO empírico com parâmetros obtidos a partir de cálculos *ab initio* efetuado exatamente para o mesmo sistema.

No capítulo 5 apresentamos uma forma de se obter melhores parâmetros *ab initio* para o LCAO empírico e como estes novos parâmetros podem ajudar a obter melhores resultados para os cálculos de dinâmica de spin. Esperamos observar como pequenas alterações na descrição da estrutura eletrônica do sistema podem afetar na descrição das excitações de spin com diferentes vetores de onda. Para ilustrar, consideramos novamente o Co/Cu e sistemas baseados em Pd em contato com um metal magnético, além do Pd puro, que apresenta excitações super amortecidas.

# 1 *Descrição da Estrutura Eletrônica*

O tema central desta tese é a dinâmica de spin em sistemas magnéticos metálicos de dimensões nanoscópicas. O principal interesse é em sistemas magnéticos de dimensões nanoscópicas depositados ou embebidos em materiais não magnéticos, onde as dimensões das unidades magnéticas são, em geral, muito menores do que as das partes não magnéticas. Um exemplo típico destes sistemas são filmes ultrafinos, com a espessura de algumas poucas camadas atômicas, de um metal magnético (Fe, Co ou Ni) depositados sobre um substrato metálico não magnético (Cu, Ag, Au, por exemplo).

O magnetismo nos metais de transição é descrito a partir da aproximação de elétrons itinerantes, embora elétrons com caráter itinerante ocupem bandas de energia mais estreitas do que os elétrons ditos de “condução”, o magnetismo em metais tem pontos em comum com o magnetismo em isolantes mas tem diferenças importantes. Uma das principais diferenças é a possibilidade do momento magnético por sítio de um metal não corresponder, na maioria das vezes, a um spin inteiro ou semi-inteiro. Por exemplo, o momento magnético por sítio de um domínio de Fe de dimensões macroscópicas é de  $2,2\mu_B$  por átomo. Uma outra diferença importante é que excitações de spin em sistemas metálicos magnéticos têm tempo de vida muito mais curto do que excitações de spin em isolantes magnéticos, o que é resultado direto do caráter itinerante dos elétrons responsáveis pelo magnetismo nos metais[14], o que veremos mais adiante.

Para descrever o magnetismo em metais de transição, é necessário levar em conta o caráter itinerante dos elétrons, o que é resultado direto da estrutura eletrônica do sistema. Aspectos qualitativos das excitações de spin podem ser estudados a partir de modelos simplificados para a descrição da estrutura eletrônica [15]. Para se entender também os aspectos quantitativos das excitações de spin em sistemas metálicos é necessária uma descrição mais realista da estrutura eletrônica [16], [17].

Atualmente, as melhores descrições da estrutura eletrônica de sólidos são baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A partir de um conjunto pequeno de hipóteses

e aproximações é possível, com a DFT, obter o estado fundamental de um sistema de muitas partículas interagentes [18],[19]. Os métodos de cálculos baseados na mesma extensão da DFT e que permitem também obter a descrição de estados excitados é chamada teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT) [20]. O desenvolvimento da TDDFT ainda é relativamente recente e seu custo computacional é grande quando comparado com os cálculos tradicionais baseados apenas na DFT.

Uma forma de se obter o grau de realismo da estrutura eletrônica fornecida pelos cálculos baseados na DFT e a versatilidade de modelos mais simplificados, é a descrição baseada numa combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) empírica. Além do custo computacional ser significativamente inferior aos de cálculos baseados na TDDFT, tem-se a possibilidade do controle de variáveis importantes para interpretações mais transparentes dos resultados obtidos.

Neste capítulo apresentaremos os diferentes métodos utilizados nesta tese para a descrição da estrutura eletrônica dos sistemas estudados. Os cálculos baseados na DFT serão utilizados prioritariamente para extraírmos os parâmetros para a LCAO empírica e também para compararmos algumas grandezas que podem ser obtidas com os dois métodos.

Este capítulo está dividido em três seções, a primeira é devotada aos cálculos usando a LCAO. Na segunda apresentaremos as bases da DFT e na terceira a descrição do método RS-LMTO-ASA, que é baseada na DFT e de onde extraímos os parâmetros para o LCAO empírico e posteriormente para os cálculos de dinâmica de spin.

## 1.1 LCAO Empírica

Uma dos métodos mais utilizados para descrição da estrutura eletrônica de sólidos é a Combinação Linear dos Orbitais Atômicos (LCAO). Inicialmente utilizada por Bloch, [21], a LCAO foi formulada de maneira mais geral por Slater e Koster [22] como uma forma de parametrizar o hamiltoniano de um elétron num potencial periódico em termos de uma base de funções localizadas.

Há diversas vantagens no uso da LCAO, das quais podemos pontuar o entendimento simples das propriedades eletrônicas a partir da estrutura de bandas, que pode ser facilmente obtida. Além disso, a descrição da estrutura eletrônica a partir da LCAO empírica, ou seja, baseado em parâmetros obtidos a partir de cálculos DFT, proporcionam uma série de resultados com grande concordância com os resultados obtidos experimentalmente e pode ser usado para implementar a dinâmica de estados excitados, o que com a TDDFT é

altamente custoso. Nesta tese daremos atenção especial a esta forma de se obter resultados a partir de parâmetros DFT incluídos na descrição da estrutura eletrônica.

Para um sistema cristalino, onde há uma periodicidade na rede, é possível atribuir ao potencial um valor também periódico, ou seja, podemos descrever os elétrons independentes de um sólido a partir de uma equação de Schrödinger, com o potencial dado por

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}_i), \quad (1.1)$$

onde  $\vec{R}_i$  são os vetores de rede. Pelo Teorema de Bloch, as funções de onda que descrevem estes elétrons podem ser descritas como um produto de ondas planas por uma função periódica, com a mesma periodicidade da rede,

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (1.2)$$

onde

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_i) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}). \quad (1.3)$$

O fato da rede recíproca também ser uma rede periódica, permite-nos expandir a função de Bloch,  $\psi_{n,\vec{k}}$ , em ondas planas, onde os coeficientes da soma dependem de  $\vec{R}_i$  e de  $\vec{r}$ . É possível, portanto escrever

$$\psi_{n,\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \phi_n(\vec{R}_i, \vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i}. \quad (1.4)$$

Os coeficientes das funções de Bloch dependem apenas da diferença entre  $\vec{r}$  e  $\vec{R}_i$ , portanto, são funções centradas nos diferentes sítios da rede, e são conhecidas como funções de Wannier.

Na descrição da estrutura eletrônica baseada na LCAO, o sistema é descrito por uma combinação linear de funções centradas nos sítios da rede na qual a superposição (*overlap*) das funções de onda localizadas em sítios distintos, é relativamente pequena.

A base localizada, como visto, pode ser descrita por um conjunto de orbitais centrados nos sítios da rede. Os elementos de matriz do Hamiltoniano que descreve o sistema podem ser descritos como

$$\langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle = \int d\vec{r} \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_i) \hat{H} \phi(\vec{r} - \vec{R}_j), \quad (1.5)$$

onde as funções de onda  $\psi_{i(j)}$  representam as funções de onda centradas nos sítios  $i(j)$ . Aqui, os índices  $i$  e  $j$  representam além do sítio, também o orbital. O Hamiltoniano é definido, para os elétrons, como a soma entre as partes cinética e potencial. Para sistemas

cristalinos, consideramos a princípio um potencial periódico

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p} + \hat{U}(\vec{r}). \quad (1.6)$$

É comum definirmos um potencial centralizado em um sítio para a descrição dos elemento de matriz. A princípio nada impede de calcularmos os termos onde o potencial não está centrado nem em  $i$  e nem em  $j$ , porém, termos deste tipo tem contribuição muito menor do que os termos onde o potencial é um dos quais as funções estão centralizadas.

De maneira análoga podemos escrever também a matriz de *overlap* que corresponde a superposição de dois orbitais centrados em sítios diferentes

$$S_{ij}(\vec{R}) = \int d\vec{r}\phi_n^*(\vec{r} - \vec{R}_i)\phi_m(\vec{r} - \vec{R}_j). \quad (1.7)$$

Se desprezarmos a superposição é possível descrever de maneira simples os elementos de matriz do Hamiltoniano e obter os autoestados do sistema, de forma que, para um sistema com um orbital por sítio

$$\hat{H} = \sum_i |\psi_i\rangle\epsilon_i\langle\psi_i| + \sum_{i\neq j} |\psi_i\rangle t_{ij}\langle\psi_j|, \quad (1.8)$$

onde

$$t_{ij}(\vec{R}) = - \int d\vec{r}\phi_i^*(\vec{r})H\phi_j(\vec{r} - \vec{R}) \quad (1.9)$$

são conhecidos como termos de salto ou *hoppings* entre sítios vizinhos. Esta formulação é facilmente estendida para os casos com mais de um orbital por sítio.

Os orbitais que servem de base para a descrição LCAO, são orbitais do tipo atômico centrados no sítio da rede, e as funções de base podem ser escritas como funções radiais multiplicadas pelos harmônicos esféricos. Os elementos de matriz do Hamiltoniano podem ser descritos em função de três centros, ou seja, os orbitais e o operador hamiltoniano podem ser definidos em sítios diferentes, porém a matriz overlap pode no máximo ser definida em dois centros. Nos cálculos desta tese serão considerados que os elementos de matriz do Hamiltoniano podem ser descritos a partir de dois centros apenas, onde desprezamos os termos que representam as interações de três centros.

Os elementos de matriz de dois centros de overlap podem ser descritos a partir dos estados quânticos angulares  $lm$  e  $l'm'$ , porém com os elementos diagonais em  $mm'$ . Comumente denota-se o índice  $m$  por  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ . Slater e Koster [22] propuseram que os elementos de matriz do Hamiltoniano podem ser descritos a partir da aproximação de dois centros e usar uma série de parâmetros para descrever a estrutura eletrônica, o que denominamos

LCAO empírica, por usar parâmetros externos.

Para realizar os cálculos a partir desta LCAO empírica é comum usar uma série de dados obtidos a partir de ajustes de banda de cálculos baseados na DFT. Neste trabalho de tese usamos inicialmente os parâmetros para o sistema bulk, calculados a partir de ajustes de estruturas de banda. Estes parâmetros foram obtidos e tabelados para diversos metais por Papaconstantopoulos [23] através de cálculos baseados na DFT. Propomos também o uso de parâmetros obtidos a partir de cálculos de primeiros princípios que descrevem exatamente o sistema a ser estudado, e usamos os parâmetros obtidos para efetuar os cálculos usando a LCAO empírica.

### 1.1.1 Hamiltoniano LCAO em segunda quantização

Uma das maneiras de se escrever o Hamiltoniano com a LCAO é usando a notação em segunda quantização. Podemos definir os operadores de criação e aniquilação em função dos estados de Bloch e escrever o hamiltoniano no espaço dos momentos como

$$\mathcal{H} = \sum_{n\vec{k}\sigma} \varepsilon_{n\vec{k}} c_{n\vec{k}\sigma}^\dagger c_{n\vec{k}\sigma}, \quad (1.10)$$

onde  $n$  é o índice de banda,  $\vec{k}$  é o momento, que pertence a primeira zona de Brillouin, e  $\sigma$  é o índice de spin. Este hamiltoniano pode ser entendido a partir das funções de Wannier onde descrevemos as funções de base como uma combinação dos estados de Bloch. Este hamiltoniano descrito no espaço recíproco pode ser escrito no espaço real, usando a transformada de Fourier dos operadores de criação e aniquilação, como

$$\mathcal{H} = \sum_{ij,\sigma} \sum_{\mu\nu} T_{ij}^{\mu\nu} c_{i\mu}^\dagger c_{j\nu}, \quad (1.11)$$

onde os operadores  $c^\dagger(c)$ , criam(aniquilam) elétrons no sítio  $i$ , e orbital  $\mu$ , e  $T_{ij}^{\mu\nu}$  representa as integrais de transferência que além de relacionar os sítios também indicam um possível salto entre orbitais diferentes. Nos casos estudados nesta tese, como tratamos de metais de transição os índices de orbitais se referem aos 4 orbitais  $s$  e  $p$  e aos 5  $d$ . As integrais de transferência, como dito anteriormente, podem ser descritas a partir de parâmetros obtidos a partir de ajustes de estruturas de banda obtidas a partir de cálculos de primeiros princípios.

O Hamiltoniano LCAO representa a energia de elétrons independentes num potencial cristalino produzidos pelos íons da rede (núcleos atômicos + elétrons do caroço). As propriedades magnéticas de sólidos são consequência da interação elétron-elétron. Portanto

é necessário descrever a interação elétron-elétron em termos dos orbitais atômicos.

O modelo que adotamos pode ser visto como uma extensão do modelo de Hubbard [24] para um estrutura eletrônica multiorbital. Como no modelo de Hubbard, consideraremos apenas interações entre elétrons em bandas estreitas de energia, originárias dos orbitais  $d$ .

Os elétrons dos orbitais  $s$  e  $p$  formam um gás não interagente que blindará a interação coulombiana. Com a blindagem das interações pelos elétrons  $s$  e  $p$ , as interações de longo alcance são desprezíveis quando comparadas com as interações de curto alcance. Portanto, vamos considerar apenas as interações elétron-elétron no mesmo sítio.

A interação coulombiana entre elétrons no mesmo sítio pode ser descrita a partir de um termo a mais no Hamiltoniano dado por

$$\mathcal{H}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i\sigma\sigma'} \sum_{\mu\nu\mu'\nu'} U_i^{\mu\nu\mu'\nu'} c_{i\mu\sigma}^\dagger c_{i\nu\sigma'}^\dagger c_{i\nu'\sigma'} c_{i\mu'\sigma}, \quad (1.12)$$

onde  $U_i^{\mu\nu\mu'\nu'}$  são os elementos de matriz da interação coulombiana efetiva entre os elétrons do sítio  $i$ , podemos escrever

$$U^{\mu\nu\mu'\nu'} = \int d\vec{r} d\vec{r}' \phi_\mu^*(\vec{r}) \phi_\nu^*(\vec{r}') U_{sc}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \phi_{\mu'}(\vec{r}') \phi_{\nu'}(\vec{r}), \quad (1.13)$$

onde  $U_{sc}(\vec{r}, \vec{r}')$  representa o potencial Coulombiano blindado.

Uma das consequências mais importantes da interação elétron-elétron é a possibilidade do estado fundamental de um sólido apresentar um momento magnético total diferente de zero. No modelo de elétrons itinerantes isto se manifesta como uma energia mais baixa para um estado em que há uma diferença entre as ocupações de estados com spins opostos.

É possível obter o estado fundamental do sistema de maneira auto-consistente. Usando uma aproximação de campo médio, por exemplo, para um sistema com um orbital por sítio, é possível escrever o Hamiltoniano como

$$\hat{H} = \sum_{ij,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} U_i \langle n_{i,\sigma} \rangle n_{i,-\sigma}. \quad (1.14)$$

Onde  $n_{i,\sigma}$  é o operador número de elétrons no sítio  $i$  com spin  $\sigma$ . A segunda parte da equação pode ser reescrita usando-se as definições para a magnetização média e para a média do número total de elétrons no sítio  $i$

$$\langle n \rangle = \langle n_\uparrow \rangle + \langle n_\downarrow \rangle \quad (1.15)$$

e

$$\langle m \rangle = \langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle. \quad (1.16)$$

Para os elétrons da banda com spin majoritário há um deslocamento da banda de  $-Um/2$ , enquanto que para os spins minoritários há um deslocamento de  $+Um/2$ . O estado fundamental do sistema deve convergir para uma magnetização que obedece um certo critério de convergência. Para que o sistema obedeça ainda a relação de neutralidade de carga, ou seja, quando não há a possibilidade de haver perda ou ganho de carga pelo sistema, as sub-bandas de elétrons com spins opostos podem mover-se rigidamente. Este problema pode ser resolvido também de maneira auto-consistente, de forma que o número de elétrons com spin para cima mais o número de elétrons com spin para baixo seja igual ao número total de elétrons de valência do material estudado.

Para que se observe momento magnético não-nulo o sistema estudado deve obedecer o critério de Stoner, que dá uma relação muito importante entre propriedades físicas do sistema para que o sistema tenha estado paramagnético instável.

### 1.1.2 Critério de Stoner

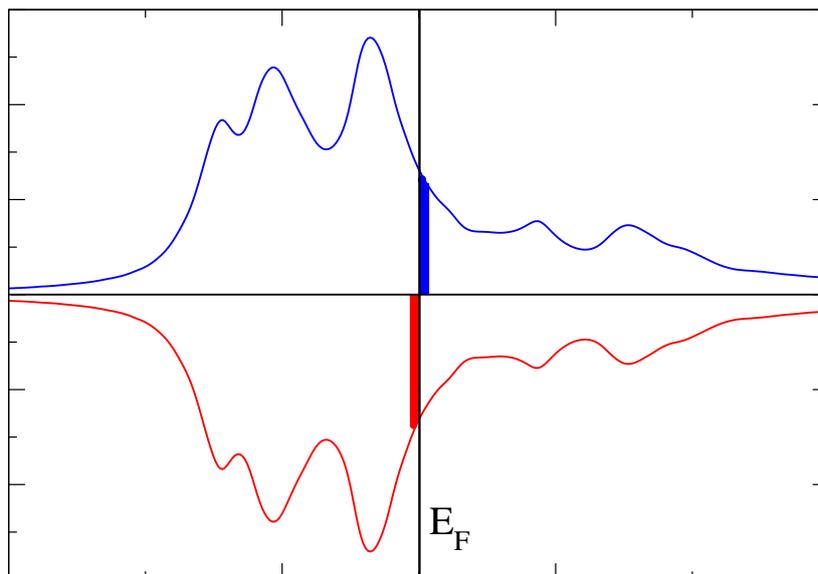


Figura 1: Desequilíbrio na ocupação de uma pequena faixa entre as sub-bandas de spin majoritário (azul) e de spin minoritário (vermelho). Um número de elétrons  $\delta n$ , passa da faixa vermelha para a faixa azul, ocupando a banda de spin oposto.

Quando um sistema é descrito por um Hamiltoniano sem a interação elétron-elétron não há motivos para supor que o sistema apresente uma assimetria nas ocupações dos estados de spin majoritário e minoritário. Com a interação coulombiana intra-sítio é possível obter um estado fundamental com ocupações diferentes para as sub-bandas de spins opostos. Essa situação é ilustrada esquematicamente na figura 1.

Para entender qualitativamente como a interação elétron-elétron é importante para a descrição do magnetismo e como ela compete com a energia cinética, simplificaremos o termo de interação no hamiltoniano, onde as  $5$  bandas  $d$  serão substituídas por uma única banda  $d$  efetiva.

Uma análise de como as energias de interação elétron-elétron e cinética se comportam com um desequilíbrio na ocupação das bandas de spins opostos, pode ser feita partindo-se de um estado não-magnético, onde as sub-bandas de spins opostos estão igualmente ocupadas.

A princípio, se parte dos elétrons que antes ocupavam a banda de spin minoritário passam a ocupar a banda de spin majoritário, nota-se um acréscimo de energia “de banda” dado por

$$\Delta T = \delta n \delta \varepsilon \quad (1.17)$$

onde  $\delta n$  é a quantidade de elétrons que foi transferida de uma banda para outra e  $\delta \varepsilon$  é a faixa de energia acima do nível de Fermi que esta quantidade de elétrons passou a ocupar.

A contribuição da interação Coulombiana na aproximação de campo médio, pode ser escrita, para a energia total, como  $Un^2$ . Sua variação devido à transferência de uma quantidade  $\delta n$  de elétrons de uma banda para a outra é de

$$\Delta U = U(n + \delta n)(n - \delta n) - Un^2 = -U(\delta n)^2 \quad (1.18)$$

Os elétrons que participam desta transferência são os que ocupam estados próximos ao nível de Fermi e portanto podemos escrever

$$\delta n = \rho(E_F)\delta \varepsilon \quad (1.19)$$

onde  $\rho(E_F)$  representa a densidade de estados no nível de Fermi.

A variação de energia total, dada pela soma das duas variação de energia, pode ser escrita em termos da densidade de estados no nível de Fermi como

$$\Delta E = [1 - U\rho(E_F)]\rho(E_F)(\delta \varepsilon)^2 \quad (1.20)$$

Para que a transferência seja favorável energeticamente, é necessário que

$$\Delta E < 0 \quad (1.21)$$

Logo

$$U\rho(E_F) > 1 \quad (1.22)$$

Este é o chamado critério de Stoner. Este critério prevê que o estado fundamental não-magnético é instável. Uma breve análise deste critério mostra que metais com altas densidades de estado no nível de Fermi são fortes candidatos a apresentarem momento magnético, o que pode ser observado para o Fe, Co, Ni em seu estado bulk. Metais como Cu, Ag, Au apresentam baixa densidade de estados no nível de Fermi e por isso o estado não-magnético é o mais favorável. Nesta tese, um dos pontos centrais é o estudo do Pd, que embora no seu estado bulk não apresente momento magnético, tem alta densidade de estados no nível de Fermi ( $U_{Pd}\rho(E_F) \approx 0,9$ ) e em situações especiais pode apresentar momento magnético total não nulo.

Os cálculos das excitações de spin desta tese são baseados numa estrutura eletrônica descrita a partir da LCAO empírica, onde as integrais de transferência podem ser obtidas a partir de uma análise de resultados de cálculos de primeiros princípios. Na seção seguinte apresentaremos as bases dos cálculos de primeiros princípios.

## 1.2 Cálculos de Primeiros Princípios

Os Cálculos de Primeiros Princípios são baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). São também comumente chamados de cálculos *ab initio* e têm como principal característica a descrição do estado fundamental a partir da densidade eletrônica do sistema. Os pilares para os cálculos baseados na DFT são os teoremas de Hohenberg e Kohn[18]. Além dos teoremas de Hohenberg e Kohn, uma ferramenta muito importante, baseada nestes teoremas, são as equações de Kohn e Sham[19], que consistem basicamente em descrever o problema de  $N$  corpos interagentes em  $N$  equações para corpos não-interagentes.

A DFT é a teoria que hoje consegue descrever de maneira mais precisa a estrutura eletrônica de diversos sistemas, metálicos, isolantes, semicondutores. Diversas propriedades do estado fundamental podem ser extraídas de cálculos baseados na DFT. Porém, algumas limitações em alguns sistemas ainda são comuns na DFT, como por exemplo, o fato do tamanho do gap de semicondutores ser superestimado [25]. Outro exemplo, que

será discutido com mais detalhes a seguir, é o momento magnético do Pd, que tem sido tema de discussões entre alguns grupos [26].

Apresentaremos de maneira breve as principais aproximações e os teoremas essenciais a esta descrição, com um enfoque para o tipo de cálculo usado nesta tese. Os cálculos *ab initio*, baseados na DFT, podem ser descritos por diversas funções de base, diferentes modelos de pseudopotenciais, e aproximações das mais diversas para o potencial de correlação e troca, mas nos limitaremos a tratar somente os que usamos para a realização dos cálculos desta tese.

### 1.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A estrutura eletrônica de um sistema cristalino é descrita a partir de um Hamiltoniano, onde os termos do Hamiltoniano levam em conta as interações dos núcleos e elétrons, além dos termos cinéticos de todos os componentes do sistema. O Hamiltoniano de um sistema composto por núcleos e elétrons pode ser escrito como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 - \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}. \quad (1.23)$$

Onde temos respectivamente, os termos cinéticos dos elétrons e nucleares, os termos de interação Coulombiana entre núcleos e elétrons, elétron - elétron e núcleo - núcleo. Este problema de muitos corpos pode ser simplificado com uma primeira aproximação conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer ou simplesmente aproximação adiabática. Esta aproximação consiste em considerarmos os núcleos imóveis inicialmente, devido a massa do elétron ser bem menor do que a massa dos núcleos. Quando comparado com o movimento eletrônico, o termo cinético nuclear pode ser desprezado a princípio. Os núcleos portanto criarão apenas um potencial periódico sentido pelos elétrons, que tem massa cerca de 2000 vezes menor.

De maneira simplificada, é possível calcular o estado do sistema eletrônico considerando os núcleos estáticos, contribuindo apenas como um potencial. Resolvendo o problema eletrônico, obtemos as funções de onda dos elétrons. Com este estado dos elétrons movimenta-se os núcleos para que se obtenha um estado de mais baixa energia que o inicial e assim resolve-se um problema até que um critério de convergência para a força a que os núcleos estão sujeitos, seja satisfeito.

## 1.2.2 Teoria do Funcional da Densidade

O estado de um sistema quântico é completamente descrito pela função de onda de seus componentes, elétrons e núcleos. Num sistema real, um cristal, por exemplo, temos um número da ordem de  $10^{24}$  componentes, e descrever cada um destes elementos seria inviável. Uma alternativa é usar a densidade eletrônica do sistema como parâmetro principal para a descrição do seu estado, o que mudaria a maneira de resolver o problema. Antes composto de um problema de  $N$  corpos interagentes e portanto com  $3N$  graus de liberdade, com a descrição a partir da densidade eletrônica, ele pode ser descrito como um problema de apenas 3 graus de liberdade, sendo a única variável a densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ .

## 1.2.3 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

Os teoremas de Hohenberg e Kohn aplicam-se a qualquer sistema interagente que está sujeito a um potencial externo e independente do tempo. Considerando os núcleos fixos, temos

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i). \quad (1.24)$$

**Teorema I.** Para qualquer sistema de partículas interagentes sujeito a um potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ , este potencial é determinado unicamente, exceto por uma constante, a partir da densidade do estado fundamental  $n_0(\vec{r})$ .

Com a densidade do estado fundamental é determinado o potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ , logo o Hamiltoniano é determinado completamente, e assim todos os auto-estados do sistema, incluindo o estado fundamental e por conseguinte todas as propriedades do sistema.

**Teorema II.** Um funcional universal para a energia  $E[n]$ , pode ser definido para  $V_{ext}(\vec{r})$ . Para um  $V_{ext}(\vec{r})$ , o exato estado fundamental de energia é o valor do mínimo global deste funcional, e a densidade que minimiza este funcional é a densidade exata deste auto estado  $n_0(\vec{r})$ .

O funcional  $E[n]$  é suficiente para determinar a energia e a densidade do estado fundamental.

Embora, os teoremas de Hohenberg e Kohn mostrem que é possível obter uma solução para o problema de muitos corpos a partir da densidade eletrônica, eles não fornecem um método operacional para a resolução deste problema.

### 1.2.4 As equações de Kohn-Sham

Para calcular a densidade eletrônica, baseado nos teoremas de Hohenberg e Kohn, Kohn e Sham [19] propuseram um método geral, que consiste em mapear o problema de determinar a densidade eletrônica de  $N$  elétrons interagentes num problema de  $N$  elétrons não-interagentes. Este mapeamento consiste em supor que a densidade eletrônica do sistema real é a mesma que a do sistema fictício não-interagente. A formulação do problema equivalente, entretanto, depende de conhecermos formas explícitas para o funcional de energia total. A maior dificuldade neste mapeamento está no termo que leva em conta o efeito de muitos corpos, denominado Funcional de Correlação e Troca. Para este termo existe uma série de aproximações, dos quais falaremos a seguir.

É possível, portanto, reescrevermos o hamiltoniano, como uma expressão dependente da densidade eletrônica como proposto por Hohenberg e Kohn, incluindo todo o efeito de muitos corpos num único termo.

$$E_{KS} = T_s[n] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{n-n} + E_{xc}[n], \quad (1.25)$$

onde  $T_s$  é a energia cinética de elétrons independentes, ou seja, simplesmente

$$T_s = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_i^N \int d^3r |\nabla \psi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2, \quad (1.26)$$

$V_{ext}$  é o potencial externo devido aos núcleos,  $E_{Hartree}$  é o termo de interação Coulombiana clássico, entre as densidades eletrônicas,  $E_{n-n}$  é o termo de interação núcleo-núcleo, e  $E_{xc}$  é o termo de correlação e troca. A densidade eletrônica é dada pela soma do quadrado dos orbitais de cada spin:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \sum_i^N |\psi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2, \quad (1.27)$$

e  $\sigma$  representa o spin.

A solução para as equações de Kohn-Sham podem ser obtidas por minimização com respeito a densidade. Usando a regra da cadeia e o princípio variacional, já que  $T_s$  é explicitamente um funcional do orbital, enquanto os outros termos são funcionais da densidade

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}} + \left[ \frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} \right] \frac{\delta n(\vec{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}}. \quad (1.28)$$

Usando o fato que os orbitais são ortonormais, e o método dos multiplicadores de

Lagrange, as equações de Kohn-Sham são do tipo equações de Schrodinger,

$$(H_{KS}^\sigma - \varepsilon_i^\sigma)\psi_i^\sigma(\vec{r}) = 0, \quad (1.29)$$

onde  $\varepsilon_i$  são os autovalores correspondentes aos orbitais de Kohn-Sham  $\psi_i$  e  $H_{KS}$  é o hamiltoniano efetivo.

A densidade para um sistema de  $N$  partículas pode ser escrita como função dos autoestados da equação de Kohn-Sham como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (1.30)$$

### 1.2.5 Funcionais de Correlação e Troca

Os potenciais de correlação e troca nas equações de Kohn-Sham devem ser expressos também como funcionais da densidade eletrônica. Embora não se conheça uma forma exata para estes funcionais, há boas aproximações, em particular a Aproximação de Densidade Local (LDA) e a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA). Na Aproximação de Densidade Local, ou de maneira mais geral na Aproximação de Densidade Local por Spin (LSDA), a energia de correlação e troca é obtida considerando a densidade uniforme numa região, como um gás de elétrons homogêneo

$$E_{xc}^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})), \quad (1.31)$$

onde  $\varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))$  é a energia de correlação e troca por partícula de um gás homogêneo.

A Aproximação de Gradiente Generalizado, por vezes apresenta resultados melhores que a LDA, ela consiste basicamente em considerar além da densidade eletrônica, também o gradiente da densidade em cada ponto.

$$E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r}), |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \quad (1.32)$$

Há outras diversas formas, como os funcionais híbridos, porém neste trabalho utilizaremos apenas estas duas aproximações para os funcionais de correlação e troca.

## 1.2.6 Pseudopotenciais

Para descrever o potencial Coulombiano devido aos núcleos, ao qual os elétrons estão sujeitos, pode-se usar a aproximação de pseudopotenciais, que consiste na substituição do potencial dos núcleos sobre todos os elétrons do átomo por um potencial efetivo do núcleo mais o dos elétrons do caroço, que são os que estão mais próximos ao núcleo. Os elétrons de valência ficam portanto, sujeitos a um potencial efetivo, e os elétrons do caroço não são considerados explicitamente.

Ondas planas ortogonalizadas (OPW) são a base para os primeiros cálculos quantitativos de bandas de materiais que não são simplesmente metais com ligações *sp*. A formulação original é uma aproximação muito geral para a construção de funções de base para os estados de valência, que podem ser escritos na forma

$$\chi_{\vec{q}}^{OPW} = \frac{1}{\Omega} \{ e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} - \sum_j \langle u_j | \vec{q} \rangle u_j(\vec{r}) \}, \quad (1.33)$$

onde

$$\langle u_j | \vec{q} \rangle = \int d\vec{r} u_j(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}. \quad (1.34)$$

Se as funções  $u_j$  são bem escolhidas, divide-se a função numa parte suave mais uma parte localizada. É comum usar a forma ortogonalizada para os elétrons de valência em um átomo, com os estados definidos por momento angular

$$\psi_{lm}^v(\vec{r}) = \tilde{\psi}_{lm}^v(\vec{r}) + \sum_j B_{lmj} u_{lmj}(\vec{r}). \quad (1.35)$$

Onde  $\psi$  são para os elétrons de valência e  $\tilde{\psi}$  representa a parte suave da função e foi feita uma soma sobre os valores possíveis de  $u_j$ , com coeficientes  $B_{lmj}$ . Define-se, portanto, funções de onda para os estados de momento angular  $lm$ .

A aproximação mais simples é escolher os estados localizados com os orbitais do caroço  $u_{lmj} = \psi_{lmj}^c$ .

As autofunções dos estados de valência são obtidas da equação geral

$$\hat{H}\psi_i^v(\vec{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_i^v(\vec{r}) = \varepsilon_i^v \psi_i^v(\vec{r}). \quad (1.36)$$

Onde  $V$  é o potencial efetivo, porém ele pode ser repassado por um potencial

$$\hat{V}' = V + \hat{V}^R, \quad (1.37)$$

onde  $\hat{V}^R$  é um operador não-local, tal que

$$\hat{V}^R \tilde{\psi}_i^v(\vec{r}) = \sum_j (\varepsilon_j^v - \varepsilon_j^c) \langle \psi_j^c | \psi_j^v \rangle \psi_j^c(\vec{r}). \quad (1.38)$$

### 1.2.7 Pseudopotenciais de Norma Conservada

As pseudo-funções de norma conservada são normalizadas e são soluções de um potencial modelo escolhido para reproduzir as propriedades de valência de um cálculo com todos os elétrons. Para definição de um bom pseudo potencial eles devem obedecer algumas condições:

- As pseudofunções de onda de valência (PS) geradas usando-se o pseudopotencial não devem conter nodos. Isso vem do fato de que desejamos construir pseudofunções de onda mais suaves e, portanto a oscilação associada aos nodos é indesejável;
- A pseudofunção de onda radial normalizada com momento angular  $l$  deve ser igual à função de onda radial de todos os elétrons (AE), normalizada acima de um raio de corte  $R_c$  escolhido;
- A carga contida abaixo de  $R_c$  para as funções de onda PS e AE devem ser iguais;
- os autovalores de todos os elétrons de valência e do pseudopotencial devem ser iguais, ou seja,  $\varepsilon^{PS} = \varepsilon^{AE}$

### 1.2.8 Pseudopotenciais PAW

Os pseudopotenciais baseados na técnica PAW (Projector augmented wave) são contruídos basicamente a partir de uma suavização das fortes oscilações nas funções de onda nas proximidades do caroço. As funções de onda nas proximidades do caroço têm oscilações muito rápidas nas proximidades do caroço, o que faz necessária uma soma de várias componentes de Fourier para descrevê-las [27].

A partir de uma transformação linear é possível descrever a função de onda de todos os elétrons numa pseudo função

$$|\Psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\Psi}\rangle. \quad (1.39)$$

A diferença entre a função de onda de todos os elétrons  $|\Psi\rangle$  e a pseudo função  $|\tilde{\Psi}\rangle$  está somente na região próxima ao caroço. Numa região além de um determinado raio  $R$  as funções de onda devem ser iguais. Dentro da região do caroço é possível expandir a pseudo função como uma combinação de funções polinomiais ou funções de Bessel.

Uma das principais vantagens em se descrever as funções de onda na região do caroço como funções mais suavizadas, é a eficiência computacional, sem que o resultado para os cálculos sejam afetados de maneira significativa.

### 1.2.9 Descrição dos Orbitais Atômicos em Ondas Planas

Há ao menos três formas de descrevermos a estrutura eletrônica: a partir dos orbitais atômicos localizados nos sítios da rede, através de uma expansão em ondas planas e uma que combina parte das duas formas descritas, ondas planas na região entre os átomos e orbitais localizados nas proximidades dos núcleos.

Nesta tese usamos os três tipos de descrição para representar a estrutura eletrônica dos sistemas estudados. Uma em cada passo do estudo de dinâmica de spin. Nesta seção apresentaremos a descrição das funções de onda eletrônica a partir de uma expansão em ondas planas, que foi a utilizada nos cálculos de primeiros princípios.

Como já visto, podemos descrever o sistema a partir de um hamiltoniano de Kohn-Sham e obter o estado fundamental a partir da solução das equações. As autofunções podem ser escritas como uma expansão completa em componentes de Fourier

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} c_{i,\vec{k}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}}, \quad (1.40)$$

onde  $\Omega$  é o volume. Neste volume, as condições periódicas de contorno e a normalização dos estados deve ser satisfeita. Considerando as condições de ortonormalidade, podemos descrever a equação tipo Schrödinger, para um determinado vetor  $\vec{k}$  e com  $\vec{G}_m$  representando os vetores da rede recíproca, como uma equação matricial

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(\vec{k}) c_{i,m'}(\vec{k}) = \varepsilon_i(\vec{k}) c_{i,m}(\vec{k}), \quad (1.41)$$

onde o Hamiltoniano é descrito no espaço recíproco como

$$H_{m,m'}(\vec{k}) = \langle \vec{k} + \vec{G}_m | \hat{H}_{eff} | \vec{k} + \vec{G}_{m'} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{eff}(\vec{G}_m - \vec{G}_{m'}). \quad (1.42)$$

Pode-se portanto se descrever o problema a partir de uma soma em ondas planas e

obter os auto-estados do sistema a partir desta descrição por se resolver uma equação matricial no espaço recíproco.

### 1.2.10 Sistemas spin-polarizados

O tratamento feito até aqui dos sistemas a partir de cálculos de primeiros princípios é para sistemas não polarizados. Para sistemas spin-polarizados há a aproximação de densidade local com as densidades spin polarizadas, onde pode-se trocar a densidade  $n(\vec{r})$  por uma matriz densidade generalizada  $\rho(\vec{r})$

$$n(\vec{r}) \Rightarrow \rho(\vec{r}) = \frac{n(\vec{r})}{2} \mathbf{1} + \frac{m(\vec{r})}{2} \sigma, \quad (1.43)$$

onde  $\mathbf{1}$  é a matriz unitária  $2 \times 2$ ,  $m$  é a densidade de magnetização e  $\sigma$  são as matrizes de Pauli.

A carga e a densidade de magnetização são expressas em função da matriz densidade

$$n(\vec{r}) = Tr(\rho(\vec{r})) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (1.44)$$

$$m(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^\dagger(\vec{r}) \sigma(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}). \quad (1.45)$$

## 1.3 O Método RS-LMTO-ASA

Uma outra abordagem usada nesta tese para a descrição dos sistemas estudados é baseada no RS-LMTO-ASA[28, 29, 30]. O RS-LMTO-ASA é a princípio uma forma de se descrever um material com ordenamento cristalino a partir de uma expansão dos orbitais usando uma combinação linear dos orbitais numa base “*muffin tin*” (LMTO), usando a aproximação da esfera atômica (ASA) e realizando os cálculos no espaço real (RS). Cada um destes itens terá especial atenção para o entendimento deste formalismo e como ele pode nos dar resultados que são importantes para a nossa abordagem, porém não nos aprofundaremos nos detalhes dos cálculos, que podem ser vistos nas referências [31],[32].

Cálculos de Primeiros Princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade podem ser resolvidos, como visto, a partir de um problema de auto-valor e auto-vetor, resolvendo as equações de Kohn-Sham. O problema de muitos corpos pode ser substituído por problemas de um corpo e podemos escrever a função de onda como uma soma

sobre funções de base

$$|\Psi\rangle = \sum_i u_i |\psi_i\rangle. \quad (1.46)$$

Podemos usar esta expansão para descrever as equações de Kohn-Sham em um problema de auto-valor

$$(\hat{H} - \varepsilon \hat{O})u = 0, \quad (1.47)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano e  $O$  é a matriz de overlap, os termos da matriz são

$$H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle \quad (1.48)$$

e

$$O_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle. \quad (1.49)$$

A Aproximação de Esfera Atômica consiste basicamente em considerar o volume do cristal preenchido por esferas centradas nos átomos, de forma que o volume total ocupado por essas esferas seja igual ao volume do material. Na região entre as esferas considera-se a energia cinética constante, podendo ser escolhida arbitrariamente. A base é construída considerando um potencial *muffin-tin* esfericamente simétrico para um raio menor que  $s$ , que define a esfera atômica

$$V_{MT}(\vec{r}) = V(r), \quad (1.50)$$

para  $r \leq s$ , onde  $s$  é o raio da esfera atômica. Devido a simetria esférica podemos considerar que a solução da equação de Kohn-Sham com o potencial muffin-tin pode ser escrito como a dependência angular separada da solução radial

$$\phi_{\vec{R},L}(\vec{r}, \varepsilon) = \phi_{\vec{R},l}(r, \varepsilon) Y_L(\hat{r}), \quad (1.51)$$

onde  $Y_L(\hat{r})$  representa os harmônicos esféricos com números quânticos  $l$  e  $m$  e a solução radial é dependente da energia. A dependência da solução radial com a energia nos permite expandir a solução numa série de Taylor

$$\phi_{\vec{R}l}(r, \varepsilon) \approx \phi_{\vec{R}l}(r, \varepsilon_\nu) + (\varepsilon - \varepsilon_\nu) \dot{\phi}_{\vec{R}l}(r, \varepsilon_\nu), \quad (1.52)$$

onde  $\varepsilon_\nu$  representa o centro da banda e  $\dot{\phi}$  é a derivada em relação a energia. Podemos truncar a expansão até a primeira ordem devido às pequenas amplitudes das derivadas de alta ordem das funções de onda. Na região fora da esfera as soluções são determinadas pela equação de Helmholtz e tem soluções linearmente independentes, as funções esféricas de Neumann e Bessel. Com esses resultados podemos combinar as duas soluções, dentro e fora da esfera, considerando que na borda da esfera as funções devem ser contínuas e

diferenciáveis. Denomina-se *Funções Envelope*, as funções que permitem estabelecer estas relações entre as funções dentro e fora da esfera. Na ASA, a função envelope, a princípio irregular  $K_{\vec{R}L}$  centrada em  $\vec{R}$  pode ser expressa em função das funções de Bessel  $J_{\vec{R}'L'}$  centrada nos átomos vizinhos, localizados em  $\vec{R}'$

$$K_{\vec{R}L}(\vec{r}_{\vec{R}}) = - \sum_{\vec{R}'L'} S_{\vec{R}L, \vec{R}'L'} J_{\vec{R}'L'}(\vec{r}_{\vec{R}'}), \quad (1.53)$$

onde  $\vec{r}_{\vec{R}} = \vec{r} - \vec{R}$  e  $\vec{r}_{\vec{R}'} = \vec{r} - \vec{R}'$  e os coeficientes da expansão  $S_{\vec{R}L, \vec{R}'L'}$  dependem somente da estrutura cristalina envolvida.

Detalhes dos cálculos para a função envelope podem ser vistos em [32].

### 1.3.1 Representações

Há diversas formas de representações para as funções de base LMTO. Como temos duas soluções aparentes para as equações de Kohn-Sham, dentro e fora da esfera, podemos representar as funções de base em representações de curto alcance. As representações mais comuns que podem ser usadas obedecendo alguns critérios são as representações *Tight Binding*, onde descrevemos os orbitais centrados nos sítios da rede e a representação ortogonal. Um método utilizado que permite a realização dos cálculos no espaço real e com certa facilidade é o chamado Método da Recorrência [33]. Para usarmos este método é necessário descrever o Hamiltoniano em termos de parâmetros *Tight-Binding*, porém uma representação ortogonal dos orbitais permite uma simplificação do problema de autovalor. Podemos usar a notação de Dirac para expressar uma função envelope, que vai nos permitir descrever uma função para todo o espaço, com as condições nas bordas da esfera de continuidade e diferenciabilidade satisfeitas. Para todo o espaço

$$|\mathbf{K}\rangle^\infty = |\mathbf{K}\rangle - |\mathbf{J}\rangle\mathbf{S}. \quad (1.54)$$

Uma combinação linear das funções  $|\mathbf{K}\rangle$  e  $|\mathbf{J}\rangle$  é solução da equação de Helmholtz. Podemos descrever uma função envelope blindada, onde levamos em conta também as esferas vizinhas

$$|\mathbf{K}^\alpha\rangle^\infty = |\mathbf{K}\rangle - |\mathbf{J}^\alpha\rangle\mathbf{S}^\alpha, \quad (1.55)$$

onde a nova constante de estrutura  $S^\alpha$  blindada pode ser escrita em função da constante de estrutura canônica como

$$\mathbf{S}^\alpha = \mathbf{S}(1 - \alpha\mathbf{S}). \quad (1.56)$$

De maneira análoga é possível também escrever as funções de base como uma combinação linear de  $\phi$  e  $\dot{\phi}$ . Então, a função de base blindada e definida sobre todo o espaço pode ser escrita como

$$|\psi^\alpha\rangle^\infty = |\phi\rangle + |\dot{\phi}^\alpha\rangle \mathbf{h}^\alpha \quad (1.57)$$

com

$$|\dot{\phi}^\alpha\rangle = |\dot{\phi}\rangle + |\phi\rangle \mathbf{o}^\alpha, \quad (1.58)$$

onde as matrizes  $\mathbf{h}^\alpha$  e  $\mathbf{o}^\alpha$  são obtidas pelo processo de *augmented*, que consiste em descrever o sistema com a continuidade das funções na borda. Levando em conta essas matrizes podemos descrever o hamiltoniano e a matriz overlap

$$\mathbf{H}^\alpha = \langle \psi^\alpha | H | \psi^\alpha \rangle = \mathbf{h}^\alpha (1 + \mathbf{o}^\alpha \mathbf{h}^\alpha) + \varepsilon_\nu \mathcal{O}^\alpha \quad (1.59)$$

$$\mathbf{O}^\alpha = \langle \psi^\alpha | \psi^\alpha \rangle = (1 + \mathbf{o}^\alpha \mathbf{h}^\alpha) (\mathbf{o}^\alpha \mathbf{h}^\alpha + 1). \quad (1.60)$$

O Hamiltoniano numa representação ortogonal, onde a matriz  $\mathbf{o}$  pode ser considerada zero, e a matriz de overlap é igual a identidade, pode ser escrita como

$$\mathbf{H}^\beta = \mathbf{h}^\beta + \varepsilon_\nu, \quad (1.61)$$

onde a blindagem  $\alpha$  tem um valor particular  $\beta$  onde as condições de ortogonalidade são satisfeitas.

Na representação *Tight-Binding* o hamiltoniano pode ser escrito em função de parâmetros que relacionam as soluções da equação de Helmholtz através de Wronskianos com os auto-estados  $\phi$  [31]. Na representação *Tight-Binding* é comum representar as matrizes por uma barra e é possível escrever

$$\bar{\mathbf{h}} = \bar{C} - \varepsilon_\nu - \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2}, \quad (1.62)$$

onde  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}^{1/2}$  são matrizes diagonais que são relacionadas respectivamente com a posição do centro da banda e com a largura de banda.

### 1.3.2 Método da Recorrência e o terminador de Beer-Pettiforr

Para se resolver o hamiltoniano na representação *tight binding* é necessário diagonalizar uma matriz  $9N \times 9N$ , onde considerou-se  $N$  átomos e 9 orbitais para cada. Com a inviabilidade de se resolver este problema de autovalor e autovetor, uma proposta é usar o método da Recorrência de R. Haydock [33]. O método consiste basicamente em efetuar

uma mudança de base de forma a escrever a matriz Hamiltoniana numa forma tridiagonal.

$$H = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \dots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \dots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \dots \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$$

Os parâmetros  $a_n$  e  $b_n$  são chamados de parâmetros de recorrência e são usados para escrever uma fração continuada, que é usada para calcular a densidade de estados local. É possível escrever uma relação de recorrência, partindo de um estado inicial  $|u_0\rangle$  escolhido arbitrariamente, para definir novas funções de base  $|u_n\rangle$ . A relação de recorrência pode ser escrita como

$$b_{n+1}|u_{n+1}\rangle = (H - a_n)|u_n\rangle - b_n|u_{n-1}\rangle \quad (1.63)$$

ou

$$H|u_n\rangle = a_n|u_n\rangle + b_{n+1}|u_{n+1}\rangle + b_n|u_{n-1}\rangle. \quad (1.64)$$

Na nova base, cada elemento  $|u_n\rangle$  interage somente com o elemento posterior  $|u_{n+1}\rangle$  e o anterior  $|u_{n-1}\rangle$ .

Para resolver o problema para  $|u_0\rangle$  é necessário aplicar  $H$  sucessivas vezes a  $|u_0\rangle$ . Com o crescimento de  $n$  nos afastamos do sítio em que  $|u_0\rangle$  está centrado e portanto a influência destes vizinhos mais distantes na densidade de estados deste sítio é pequena e diminui cada vez que  $n$  cresce. Podemos portanto truncar esta relação e obter um espectro para a densidade de estados que embora seja discreta, pode ser descrita de maneira contínua usando um terminador.

A densidade de estados é definida com a parte imaginária da função de Green no sítio de interesse. Para o sítio 0, podemos escrever

$$\rho_0(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}[G_{00}(E)], \quad (1.65)$$

onde

$$G_{00}(E) = \langle u_0 | (E - H)^{-1} | u_0 \rangle. \quad (1.66)$$

A função de Green é expressa como uma função continuada, que pode ser simplificada usando o procedimento descrito por Beer e Pettifor [34], que permite truncar a fração que

define a função de Green.

Com a função de Green é possível se obter a densidade de estados do sistema e diversas propriedades importantes para a descrição do estado fundamental do mesmo. No RS-LMTO-ASA é possível obter as ocupações, momentos magnéticos e inclusive o acoplamento de troca através das funções de Green. Sistemas com interação spin-órbita e acoplamento não-colinear também são descritos usando o RS-LMTO-ASA e resultados obtidos com estes cálculos têm uma boa concordância com os resultados experimentais para estes sistemas [35]. Estes últimos temas não serão abordados nesta tese.

## 2 *Dinâmica de Spin*

Propriedades de equilíbrio de sistemas metálicos magnéticos têm sido investigadas intensamente nas últimas décadas, com importantes contribuições, tanto de modelos simples[15], que descrevem qualitativamente as propriedades magnéticas do sistema, quanto de modelos mais realistas, dos quais destacamos a teoria do funcional da densidade, que tem elucidado muitas das questões relevantes sobre o estado fundamental de sistemas magnéticos.

Entretanto, as propriedades do estado fundamental nem sempre são suficientes para responder todas as questões sobre as interações magnéticas em sistemas metálicos. Além disso, a não ser para temperaturas muito baixas, o estado de equilíbrio termodinâmico corresponde a um estado com ocupação de vários estados excitados.

Se queremos observar, por exemplo, como um sistema volta para o seu estado de equilíbrio, a partir de um processo denominado relaxação, é essencial conhecermos as propriedades dos estados excitados e as regras de transição entre eles.

Em sistemas de muitas partículas é comum investigar os estados excitados a partir da teoria de resposta linear. Isso é possível quando consideramos a perturbação pequena quando comparada com o estado inicial. Pode-se observar a resposta do sistema a estas pequenas perturbações, na forma de variações de observáveis relevantes. Dessa forma, é possível definir uma função resposta ou susceptibilidade do sistema à perturbação aplicada [36].

Para sistemas magnéticos, uma função resposta importante é a susceptibilidade magnética transversa de spin[16]. Apresentaremos aqui os conceitos básicos necessários para a descrição das excitações de spin num modelo de elétrons itinerantes. Mais detalhes dos cálculos podem ser vistos na referência [37].

## 2.1 Teoria de Resposta Linear

Vamos supor que um observável  $\hat{A}$  varia por uma pequena perturbação. A resposta a esta perturbação é dada a partir de uma função resposta, denominada susceptibilidade, linear e geralmente dependente do tempo. Vamos considerar que há uma perturbação no Hamiltoniano pequena e dependente do tempo  $b(t)$ , acoplada com um observável  $\hat{B}$

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 - \hat{B}b(t). \quad (2.1)$$

Linearizando a equação solução do operador densidade

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = [\hat{H}, \hat{\rho}], \quad (2.2)$$

com respeito ao fator  $b(t)$ , procuramos uma solução de forma que seja possível escrever  $\hat{\rho} = \hat{\rho}_0 + \delta\hat{\rho}$ , onde  $\hat{\rho}_0$  é a densidade do sistema não perturbado. Logo

$$i\hbar \frac{d\delta\hat{\rho}}{dt} = [\hat{H}_0, \delta\hat{\rho}] - b(t)[\hat{B}, \hat{\rho}_0] \quad (2.3)$$

A solução pode ser obtida, descevendo o operador na representação de Heisenberg  $\delta\hat{\rho}(t) = e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{u}(t) e^{i\hat{H}_0 t/\hbar}$ . Substituindo na equação acima, obtemos o operador  $\hat{u}$ . A variação da densidade usando a aproximação linear

$$\delta\hat{\rho}(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} [\hat{B}(t'), \hat{\rho}_0] e^{i\hat{H}_0 t'/\hbar} b(t') dt'. \quad (2.4)$$

A diferença no valor esperado  $\langle \hat{A}(t) \rangle_0$  no instante  $t$  pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned} \delta\hat{A}(t) &= \langle \hat{A}(t) \rangle - \langle \hat{A} \rangle_0 = Tr \hat{A} \delta\hat{\rho}(t) \\ &= \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t Tr \{ \hat{A} e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} [\hat{B}(t'), \hat{\rho}_0] e^{i\hat{H}_0 t'/\hbar} \} b(t') dt' \\ &= \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle_0 b(t') dt' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{AB}(t-t') b(t') dt' \end{aligned} \quad (2.5)$$

onde definimos a susceptibilidade dinâmica ou função resposta como

$$\chi_{AB}(t-t') = \frac{i}{\hbar} \Theta(t-t') \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle_0. \quad (2.6)$$

Vamos considerar como exemplo um campo magnético que é aplicado a uma amostra numa direção bem definida, onde no sítio  $j$ , temos  $\vec{B}_j = B_0 \hat{k}$ , além de um campo

magnético transverso circularmente polarizado

$$\vec{B}_\perp = B_\perp [\cos(\omega t)\hat{i} - \text{sen}(\omega t)\hat{j}]. \quad (2.7)$$

A interação entre o campo circularmente polarizado e o spin no sítio  $j$  é descrita pelo Hamiltoniano

$$\begin{aligned} \hat{H}_{int} &= g\mu_B \vec{B}_\perp(t) \cdot \vec{S}_j(t) \\ &= g\mu_B B_\perp [\cos(\omega t)S_j^x - \text{sen}(\omega t)S_j^y] \\ &= \frac{g\mu_B B_\perp}{2} [e^{-i\omega t}S_j^- + e^{i\omega t}S_j^+]. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Podemos calcular a resposta da componente de spin associada ao sítio  $i$  do sistema

$$\delta\langle S_i^+(t) \rangle = \frac{g\mu_B B_\perp}{2} \int dt' \{e^{i\omega t'} \chi_{ij}^{++}(t-t') + e^{-i\omega t'} \chi_{ij}^{+-}(t-t')\}, \quad (2.9)$$

onde  $\chi^{++}$  é proporcional a  $\langle [S^+(t), S^+(0)] \rangle$ , que é igual a zero, devido a invariância do hamiltoniano sobre rotações de spin em torno de  $z$ , logo

$$\delta\langle S_i^+(t) \rangle = \frac{g\mu_B B_\perp}{2} \int dt' e^{-i\omega t'} \chi_{ij}^{+-}(t-t'). \quad (2.10)$$

Então, pela Teoria de Resposta Linear, uma perturbação na direção transversa de um spin no sítio  $i$  pode ser medida pela susceptibilidade dinâmica transversa de spin, devido a aplicação de um campo no sítio  $j$

$$\chi_{ij}^{+-\mu\nu} = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle [S_i^{+\mu}(t), S_j^{-\nu}(0)] \rangle. \quad (2.11)$$

## 2.2 A Susceptibilidade Dinâmica Transversa de Spin

Como vimos na seção anterior, a aproximação linear para uma perturbação dependente do tempo fornece a resposta do sistema em termos de uma função-resposta, ou susceptibilidade, que é uma função de Green (ou propagador) de dois tempos. No caso específico da resposta transversa de spin, a função resposta é o propagador dos operadores de incremento - decréscimo de spins,  $S^+$  e  $S^-$ . Em segunda quantização, os operadores de spins de elétrons podem ser descritos como

$$S_{ij}^{\mu\alpha\beta} = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} a_{i\alpha\uparrow}^\dagger & a_{i\alpha\downarrow}^\dagger \end{bmatrix} \sigma^\mu \begin{bmatrix} a_{j\beta\uparrow} \\ a_{j\beta\downarrow} \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

onde  $\sigma^\mu$  representa a matriz de Pauli com  $\mu = x, y$  ou  $z$ . e os operadores  $a_{i\alpha\xi}^\dagger$  ( $a_{i\alpha\xi}$ ) são os operadores de criação (aniquilação) de elétrons no sítio  $i$ , com orbital  $\alpha$  e spin  $\xi$ .

Para calcularmos a susceptibilidade  $\chi_{ij}$  definida na equação 2.11, é necessário definir a susceptibilidade generalizada  $\chi_{ijkl}$ , pois a equação de movimento para  $\chi_{ij}$  envolve a susceptibilidade generalizada. A susceptibilidade generalizada é definida como

$$\chi_{ijkl}^{+-\mu\nu\mu'\nu'}(t) = \langle\langle S_{ij}^{+\mu\nu}(t), S_{kl}^{-\mu'\nu'}(0) \rangle\rangle \quad (2.13)$$

e os operadores de spin generalizados, que são definidos em função de  $S^x$  e  $S^y$  podem ser escritos como

$$S_{ij}^{+\mu\nu}(t) = c_{i\mu\uparrow}^\dagger(t)c_{j\nu\downarrow}(t) \quad (2.14)$$

e

$$S_{kl}^{-\mu'\nu'}(0) = c_{k\mu'\downarrow}^\dagger(0)c_{l\nu'\uparrow}(0) \quad (2.15)$$

A susceptibilidade magnética obedece uma equação de movimento, que na representação de Heisenberg pode ser escrita como:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \chi_{ijkl}^{+-\mu\nu\mu'\nu'} = \delta(t) \langle\langle [S_{ij}^{+\mu\nu}(t), S_{kl}^{-\mu'\nu'}(0)] \rangle\rangle + \langle\langle [S_{ij}^{+\mu\nu}(t), \hat{H}], S_{kl}^{-\mu'\nu'}(0) \rangle\rangle. \quad (2.16)$$

O primeiro comutador, do lado direito da equação pode ser calculado para  $t = 0$  devido à função  $\delta(t)$ , obtemos portanto

$$[S_{ij}^{+\mu\nu}, S_{kl}^{-\mu'\nu'}] = c_{i\mu\uparrow}^\dagger c_{l\nu'\uparrow} \delta_{jk} \delta_{\nu\mu'} - c_{k\mu'\downarrow}^\dagger c_{j\nu\downarrow} \delta_{li} \delta_{\mu\nu'}. \quad (2.17)$$

O segundo termo é composto por um comutador que age somente na parte dependente do tempo, por isso, apenas em  $S^+$  e o hamiltoniano pode ser escrito como uma soma dos termos cinético, de interação elétron-elétron além do hamiltoniano Zeeman. O comutador de  $S^+$  com o hamiltoniano pode ser calculado usando os operadores criação e aniquilação e suas relações de anticomutação para férmions. Para cada um dos termos do Hamiltoniano podemos escrever:

$$[S_{ij}^{+\mu\nu}, \hat{H}_0] = \sum_{mn} \sum_{\alpha\beta} (t_{jn}^{\nu\beta} \delta_{mi} \delta_{\nu\alpha} - t_{mi}^{\alpha\mu} \delta_{jn} \delta_{\mu\beta}) S_{mn}^{+\alpha\beta}, \quad (2.18)$$

$$[S_{ij}^{+\mu\nu}, \hat{H}_{int}] = \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_{\sigma} (U_{\nu\alpha\gamma\beta}^j c_{i\mu\uparrow}^\dagger c_{j\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma} c_{j\gamma\downarrow} - U_{\beta\alpha\gamma\mu}^i c_{i\alpha\uparrow}^\dagger c_{i\beta\sigma}^\dagger c_{i\gamma\sigma} c_{j\nu\downarrow}) \quad (2.19)$$

e

$$\begin{aligned}
[S_{ij}^{+\mu\nu}, \hat{H}_Z] &= \frac{g\mu_B\hbar_0}{2} \sum_k \sum_\gamma [c_{i\mu\uparrow}^\dagger c_{j\nu\downarrow}, c_{k\gamma\uparrow}^\dagger c_{k\gamma\uparrow} - c_{k\gamma\downarrow}^\dagger c_{k\gamma\downarrow}] \\
&= -\hbar\omega_0 S_{ij}^{+\mu\nu}
\end{aligned} \tag{2.20}$$

Nota-se que os comutadores de  $S^+$  com as partes cinética e Zeeman do Hamiltoniano são proporcionais a  $S^+$ . Isto nos remeteria a uma equação de movimento que pode ser facilmente resolvida se apenas estes termos estivessem presentes. O termo de interação elétron-elétron tem um produto de quatro operadores, o que produz funções de Green de ordem mais alta. Na equação de movimento, estas funções de Green geram uma cadeia infinita de equações acopladas. Para desacoplar estas equações é necessário usar algumas aproximações, a Aproximação de Fases Aleatórias (RPA) e a Aproximação de Campo Médio, ou Hartree-Fock (HF).

Nos cálculos da dinâmica de spin usamos a descrição da estrutura eletrônica a partir de uma LCAO empírica, que como visto no capítulo anterior, obtemos o estado fundamental a partir de uma aproximação Hartree-Fock para o termo de interação Coulombiana. Com o estado fundamental é possível obter a susceptibilidade também nesta aproximação, que denotaremos por  $\chi^{HF}$ . A equação de movimento para a susceptibilidade Hartree-Fock já apresenta as equações desacopladas graças a aproximação já ter sido feita no Hamiltoniano. Com a aproximação as equações para spins opostos ficam desacopladas. O resultado portanto para a susceptibilidade Hartree-Fock não apresenta uma correlação entre os spins opostos.

É possível com a aproximação RPA obter essa correlação entre as bandas de spins opostos, importante para a descrição de ondas de spin. E é possível obter uma relação entre as susceptibilidades Hartree Fock e RPA. A seguir mostraremos como é possível calcular a susceptibilidade transversa obtida com a aproximação RPA em termos da susceptibilidade Hartree Fock, que pode ser calculada a partir das funções de Green do sistema.

Na Aproximação de Fases Aleatórias o produto de quatro operadores observado é trocado por um produto de dois operadores vezes um valor médio de dois operadores

$$\begin{aligned}
c_{i\mu\sigma}^\dagger c_{j\nu\sigma'}^\dagger c_{k\nu'\xi} c_{l\mu'\xi'} &\approx \langle c_{i\mu\sigma}^\dagger c_{l\mu'\xi'} \rangle c_{j\nu\sigma'}^\dagger c_{k\nu'\xi} + \langle c_{j\nu\sigma'}^\dagger c_{k\nu'\xi} \rangle c_{i\mu\sigma}^\dagger c_{l\mu'\xi'} - \\
&\langle c_{i\mu\sigma}^\dagger c_{k\nu'\xi} \rangle c_{j\nu\sigma'}^\dagger c_{l\mu'\xi'} - \langle c_{j\nu\sigma'}^\dagger c_{l\mu'\xi'} \rangle c_{i\mu\sigma}^\dagger c_{k\nu'\xi}.
\end{aligned} \tag{2.21}$$

Esta é a mesma substituição que fazemos para os quatro operadores no termo de interação elétron-elétron no Hamiltoniano na aproximação Hartree Fock. Na aproximação RPA, esta substituição é feita somente na equação de movimento.

Aplicando no comutador com o termo de interação elétron-elétron no Hamiltoniano, podemos reescrever a equação de movimento usando a aproximação RPA

$$\left(i\hbar\frac{d}{dt} + \hbar\omega_0\right) \chi_{ijkl}^{+-\mu\nu\mu'\nu'} = \delta(t)D_{ijkl}^{\mu\nu\mu'\nu'} + \sum_{mn,\alpha\beta} (K_{ijmn}^{\mu\nu\alpha\beta} + J_{ijmn}^{\mu\nu\alpha\beta} + J'_{ijmn}{}^{\mu\nu\alpha\beta}) \chi_{mnkl}^{\alpha\beta\mu'\nu'}, \quad (2.22)$$

onde

$$D_{ijkl}^{\mu\nu\mu'\nu'} = \langle c_{i\mu\uparrow}^\dagger c_{l\nu'\uparrow} \delta_{jk} \delta_{\nu\mu'} - c_{k\mu'\downarrow}^\dagger c_{j\nu\downarrow} \delta_{il} \delta_{\mu\nu'} \rangle \quad (2.23)$$

$$K_{ijmn}^{\mu\nu\alpha\beta} = t_{jn}^{\nu\beta} \delta_{mi} \delta_{\mu\alpha} - t_{mi}^{\alpha\mu} \delta_{jn} \delta_{\nu\beta} \quad (2.24)$$

$$J_{ijmn}^{\mu\nu\alpha\beta} = \sum_{\gamma} [U_{\gamma\alpha\beta\mu}^i \langle c_{i\gamma\downarrow}^\dagger c_{j\nu\downarrow} \rangle \delta_{mi} \delta_{ni} - U_{\nu\alpha\beta\gamma}^j \langle c_{i\mu\uparrow}^\dagger c_{j\gamma\uparrow} \rangle \delta_{mj} \delta_{nj}] \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} J'_{ijmn}{}^{\mu\nu\alpha\beta} &= \sum_{\gamma\eta} \delta_{mi} \delta_{nj} \delta_{\alpha\mu} [U_{\nu\gamma\beta\eta}^n \langle c_{n\gamma\uparrow}^\dagger c_{n\eta\uparrow} \rangle + (U_{\nu\gamma\beta\eta}^n - U_{\gamma\nu\beta\eta}^n) \langle c_{n\gamma\downarrow}^\dagger c_{n\eta\downarrow} \rangle] \\ &- \delta_{mi} \delta_{nj} \delta_{\beta\nu} [U_{\alpha\gamma\mu\eta}^m \langle c_{m\gamma\downarrow}^\dagger c_{m\eta\downarrow} \rangle + (U_{\alpha\gamma\mu\eta}^m - U_{\gamma\alpha\mu\eta}^m) \langle c_{m\gamma\uparrow}^\dagger c_{m\eta\uparrow} \rangle]. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Na aproximação Hartree-Fock o termo de interação elétron-elétron deve ser escrito em Aproximação de Campo Médio

$$\begin{aligned} \hat{H}_{int}^{HF} &= \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma\sigma'} \sum_{\mu\nu\mu'\nu'} U_{\mu\nu\mu'\nu'}^i [\langle c_{i\nu\sigma'}^\dagger c_{i\nu'\sigma'} \rangle c_{i\mu\sigma}^\dagger c_{i\mu'\sigma} + \langle c_{i\mu\sigma}^\dagger c_{i\mu'\sigma} \rangle c_{i\nu\sigma'}^\dagger c_{i\nu'\sigma'} \\ &- \langle c_{i\mu\sigma}^\dagger c_{i\nu'\sigma'} \rangle \delta_{\sigma\sigma'} c_{i\nu\sigma}^\dagger c_{i\mu'\sigma} - \langle c_{i\nu\sigma'}^\dagger c_{i\mu'\sigma} \rangle \delta_{\sigma\sigma'} c_{i\mu\sigma}^\dagger c_{i\nu'\sigma'}]. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Calculando o comutador  $[S_{ij}^{+\mu\nu}, \hat{H}]$ , com este novo termo de interação elétron-elétron, não tem-se mais um termo com 4 operados criação e aniquilação. Repetindo os procedimentos já descritos para o caso RPA, obtemos uma equação de movimento

$$\left(i\hbar\frac{d}{dt} + \hbar\omega_0\right) \chi_{HFijkl}^{+-\mu\nu\mu'\nu'} = \delta(t)D_{ijkl}^{\mu\nu\mu'\nu'} + \sum_{mn,\alpha\beta} (K_{ijmn}^{\mu\nu\alpha\beta} + J'_{ijmn}{}^{\mu\nu\alpha\beta}) \chi_{mnkl}^{HF\alpha\beta\mu'\nu'}, \quad (2.28)$$

onde  $\chi^{HF}$  representa a susceptibilidade magnética transversa na aproximação de campo médio ou Hartree-Fock. Podemos reescrever as duas equações de movimento, a RPA e a HF, agora em forma matricial, nota-se que o produto dos operadores obedecem a regra de produtos de duas matrizes

$$\left(i\hbar\frac{d}{dt} + \hbar\omega_0\right) \chi(t) = \delta(t)D + (K + J + J')\chi(t) \quad (2.29)$$

e

$$\left(i\hbar\frac{d}{dt} + \hbar\omega_0\right)\chi^{HF}(t) = \delta(t)D + (K + J')\chi^{HF}(t). \quad (2.30)$$

Fazendo a Transformada de Fourier temos

$$\hbar(\omega + \omega_0)\chi(\omega) = D + (K + J + J')\chi(\omega) \quad (2.31)$$

e

$$\hbar(\omega + \omega_0)\chi(\omega) = D + (K + J')\chi(\omega). \quad (2.32)$$

É possível portanto, escrever a susceptibilidade usando a RPA em função da susceptibilidade HF

$$\chi(\omega) = \chi^{HF}(\omega) + \chi^{HF}(\omega)P\chi(\omega), \quad (2.33)$$

onde  $P = D^{-1}J$ , que pode ser escrito como

$$P_{ijkl}^{\mu\nu\mu'\nu'} = -U_{\mu\mu'\nu'\nu}^i \delta_{ji} \delta_{ki} \delta_{li}. \quad (2.34)$$

A susceptibilidade magnética transversa a partir da generalizada pode ser escrita fazendo  $\chi_{ij}^{\mu\nu}(\omega) = \chi_{iijj}^{\mu\mu\nu\nu}(\omega)$  como

$$\chi_{ij}^{\mu\nu}(\omega) = \chi_{ij}^{HF\mu\nu} - \sum_{k,\alpha\beta\gamma\eta} \chi_{ik}^{HF\mu\mu\alpha\beta}(\omega) U_k^{\alpha\gamma\eta\beta} \chi_{kj}^{\gamma\eta\nu\nu}(\omega). \quad (2.35)$$

A susceptibilidade Hartree Fock é baseada na aproximação de campo médio, onde desacoplamos as dinâmicas dos elétrons com spin opostos, portanto ela diz respeito a dinâmica dos modos de Stoner, que corresponde a *flips* nos momentos de cada sítio. O acoplamento entre a dinâmica de elétrons de spins opostos, a partir de uma correlação entre eles pode ser vista a partir da susceptibilidade transversa com a RPA. Excitações de ondas de spin portanto, s'ó podem ser observadas a partir da susceptibilidade RPA, que mede a resposta do sistema correlacionando elétrons e buracos.

A parte imaginária da susceptibilidade RPA mede portanto a densidade de modos de magnons, que do ponto de vista de quase partícula representam as correlações entre elétrons e buracos de bandas de spins opostos.

Como vimos, é possível relacionar as susceptibilidades RPA e HF e podemos calcular a susceptibilidade HF a partir de uma convolução entre as funções de Green dos elétrons com spin majoritário e com spin minoritário.

## 2.3 Susceptibilidade Hartree-Fock

A susceptibilidade Hartree-Fock de maneira generalizada pode ser escrita como

$$\chi_{ijkl}^{+-\mu\nu\mu'\nu'}(t) = -\frac{i}{\hbar}\Theta(t)\langle S_{ij}^{+\mu\nu}(t), S_{kl}^{-\mu'\nu'}(0) \rangle. \quad (2.36)$$

Porém, o comutador deve ser escrito levando em conta que a dinâmica dos elétrons de spins opostos está desacoplada, com isso podemos escrever a susceptibilidade HF

$$\chi_{ijkl}^{HF\mu\nu\mu'\nu'}(t) = -\frac{i}{\hbar}\Theta(t)[\langle c_{i\mu\uparrow}^\dagger(t)c_{l\nu'\uparrow} \rangle \langle c_{j\nu\downarrow}(t)c_{k\nu'\downarrow}^\dagger \rangle - \langle c_{k\nu'\downarrow}^\dagger c_{j\nu\downarrow}(t) \rangle \langle c_{l\nu'\uparrow} c_{i\mu\uparrow}^\dagger(t) \rangle] \quad (2.37)$$

Escrevendo em função das funções de Green definidas para um elétron, a retardada

$$G_{ij}^{\mu\nu\sigma}(t) = -\frac{i}{\hbar}\Theta(t)\langle \{c_{i\mu\sigma}(t), c_{j\nu\sigma}^\dagger\} \rangle \quad (2.38)$$

e a avançada

$$G_{ij}^{-\mu\nu\sigma}(t) = \frac{i}{\hbar}\Theta(-t)\langle \{c_{i\mu\sigma}(t), c_{j\nu\sigma}^\dagger\} \rangle. \quad (2.39)$$

Podemos escrever o valor esperado dos dois operadores de criação e aniquilação como uma transformada de Fourier de uma combinação das funções de Green retardada e avançada e reescrever a susceptibilidade Hartree Fock em função destas funções de Green

$$\begin{aligned} \chi_{ijkl}^{HF\mu\nu\mu'\nu'} &= \frac{i\hbar}{2\pi} \int d\omega' f(\omega') [G_{li}^{\nu'\mu\uparrow}(\omega') - G_{li}^{-\nu'\mu\uparrow}(\omega')] G_{jk}^{\nu\mu'\downarrow}(\omega' + \omega) \\ &+ \frac{i\hbar}{2\pi} \int d\omega' f(\omega') [G_{jk}^{\nu\mu'\downarrow}(\omega') - G_{jk}^{-\nu\mu'\downarrow}(\omega')] G_{li}^{-\nu'\mu\uparrow}(\omega' - \omega), \end{aligned} \quad (2.40)$$

onde  $f(\omega)$  representa a função de distribuição de Fermi-Dirac, que para  $T=0$  é uma função degrau, que para  $\omega > \omega_F$  é igual a zero e para  $\omega < \omega_F$  é igual a 1.

A susceptibilidade Hartree-Fock pode ser resolvida sabendo-se que as funções de Green retardada e avançada tem polos nos semi-planos inferior e superior respectivamente e portanto podemos resolver esta integral no plano complexo. Outro ponto importante a se notar é que num sistema de multicamadas podemos substituir os índices que definem os sítios em dois outros, uma para o plano  $l$  e outro para um sítio interno ao plano  $\vec{R}_{\parallel}$ . Podemos proceder de forma semelhante para os cálculos feitos para a susceptibilidade HF dependente apenas da energia e reescrever para uma dependência também de um vetor de onda paralelo ao plano analisado  $\vec{q}_{\parallel}$ . A susceptibilidade HF para as multicamadas fica

portanto

$$\begin{aligned} \chi^{HF\mu\nu\mu'\nu'}(l', \vec{q}_{\parallel}, \omega) &= \frac{1}{N_{\parallel}} \sum_{\vec{k}_{\parallel}} \int d\omega' f(\omega') \frac{i\hbar}{2\pi} [(G_{l'}^{\uparrow\nu'\mu}(\vec{k}_{\parallel}, \omega') - G_{l'}^{-\uparrow\nu'\mu}(\vec{k}_{\parallel}, \omega')) G_{l'}^{\downarrow\nu\mu'}(\vec{q}_{\parallel} + \vec{k}_{\parallel}, \omega' + \omega) \\ &+ (G_{l'}^{\downarrow\nu\mu'}(\vec{q}_{\parallel} + \vec{k}_{\parallel}, \omega') - G_{l'}^{-\downarrow\nu\mu'}(\vec{q}_{\parallel} + \vec{k}_{\parallel}, \omega')) G_{l'}^{-\uparrow\nu'\mu}(\vec{k}_{\parallel}, \omega' - \omega)] \end{aligned} \quad (2.41)$$

Podemos portanto, reescrever a relação entre as susceptibilidades RPA e HF levando em conta também o vetor de onda paralelo à multicamada

$$\chi(\vec{q}_{\parallel}, \omega) = [1 + \chi^{HF}(\vec{q}_{\parallel}, \omega)U]^{-1} \chi^{HF}(\vec{q}_{\parallel}, \omega) \quad (2.42)$$

onde 1 representa a matriz unitária.

## 2.4 Propriedades da Susceptibilidade RPA

Como vimos, a susceptibilidade dinâmica transversa de spin representa a resposta do momento magnético do sistema a um campo magnético aplicado transversalmente. A densidade espectral de magnons pode ser obtida a partir da parte imaginária de  $\chi^{RPA}$ .

Os sistemas estudados nesta tese são constituídos basicamente de um filme com uma espessura de algumas camadas atômicas, e o nosso interesse principal é estudar a dinâmica de spins neste tipo de sistema usando a densidade espectral de magnons como nosso principal parâmetro. A parte imaginária da susceptibilidade RPA para uma camada  $l$ , pode ser escrita em termos das partes real e imaginária da susceptibilidade Hartree-Fock

$$Im[\chi_{ll}^{RPA}(\omega)] = \frac{Im[\chi_{ll}^0]}{[1 + URe[\chi_{ll}^0(\omega)]]^2 + [UIm[\chi_{ll}^0(\omega)]]^2} \quad (2.43)$$

A parte imaginária da susceptibilidade Hartree-Fock representa a densidade espectral de modos de Stoner, e para pequenas frequências, é proporcional à frequência de excitação[13].

A expressão acima tem, portanto, a forma de uma Lorentziana

$$f(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}. \quad (2.44)$$

A Lorentziana pode ser associada a variação média da energia com o tempo de um oscilador amortecido forçado, com frequência  $\omega_0$  e largura de linha  $\Gamma/2$ . Para  $N$  osciladores nesta situação tem-se  $N$  modos normais associados, e para cada modo tem-se a taxa de amortecimento proporcional a largura de linha da Lorentziana relacionada ao modo. As

excitações de magnons num sistema de  $N$  camadas têm características análogas a um sistema de  $N$  osciladores acoplados, onde o resultado é uma lorentziana com pico na energia característica da excitação  $\omega_0$ , que correspondem às frequências de ressonância de um oscilador harmônico. A largura desses picos está associada ao tempo de vida da excitação, assim como a largura da curva de ressonância de um oscilador está associada à sua taxa de amortecimento [38].

Outra característica importante de um sistema de  $N$  osciladores acoplados que podemos inferir dos nossos resultados, é o fato de terem exatamente  $N$  modos normais de vibração. De maneira análoga, um sistema com  $N$  monocamadas de metal magnético deve ter  $N$  modos normais associados a ondas de spin que se propagam paralelamente a elas.

Até poucos anos atrás, diversos grupos experimentais, com diferentes técnicas não conseguiam observar os diferentes modos de excitação de ondas de spin, devido a baixa intensidade e ao tempo de vida muito curto da maioria dos modos e também pela baixa resolução dos equipamentos. Somente o modo acústico, onde todos os momentos precessionam em fase, era observado. Porém, recentes avanços nas técnicas e nos equipamentos empregados nos experimentos têm permitido a observação de outros modos relacionados a ondas de spin[1], o que já era previsto teoricamente[13].

### 3 *Dinâmica de Spin na presença de Paládio*

O principal tema nesta tese é a dinâmica de spins em sistemas nanoestruturados combinando materiais magnéticos (FM) com materiais não-magnéticos. Trataremos o caso de um filme magnético, com espessura da ordem de alguns poucos planos atômicos, depositado sobre um substrato metálico não-magnético. Esta combinação é usada muitas vezes experimentalmente [1, 39, 40], para observar o tempo de vida de uma onda de spin e medir o chamado *spin pumping*. Um dos sistemas estudados nesta tese é o sistema onde o metal não-magnético é o Pd, que possui características muito interessantes[41].

O Paládio (Pd) é um metal que não apresenta ordenamento magnético em seu estado fundamental. Porém, apresenta uma susceptibilidade paramagnética alta e dependente da temperatura. Resultados experimentais mostram, por exemplo, que numa liga de Pd e Ni com uma concentração de apenas 2% de Ni, efeitos das flutuações de spin sobre o transporte eletrônico crescem muito. Uma evidência disto é que o coeficiente do termo  $T^2$  da resistividade cresce de um fator 10 quando comparado com o observado em Pd puro. [42] Há também o aumento do momento magnético devido a presença de impurezas isoladas de metais magnéticos em Pd. Um único átomo de Fe, Co ou Mn forma uma nuvem de polarização "gigante", sendo possível observar momentos da ordem de  $10\mu_B$ . [10]

Quando comparado com outros metais de transição, o Pd é um dos que apresenta maior densidade de estados no nível de Fermi  $\rho(E_F)$ , e o produto de  $\rho(E_F)$  pela intensidade da interação Coulombiana efetiva (blindada) intra-atômica  $U$ , segundo o critério de Stoner é o que mostra se um sistema apresenta estado fundamental paramagnético instável. Se

$$U\rho(E_F) > 1 \tag{3.1}$$

como já demonstrado na seção sobre o critério de Stoner, o sistema apresenta um estado fundamental com algum ordenamento magnético. Isto não acontece para o Pd, que é um

metal paramagnético.

O produto da densidade de estados paramagnética no nível de Fermi pela interação elétron-elétron no caso do Pd é  $\approx 0,9 \text{ eV}/\mu_B$ , valor este obtido a partir de medidas de calor específico e de susceptibilidade de Pauli [43]. Este valor muito próximo a  $1\text{eV}/\mu_B$ , que é um valor crítico para a determinação se um sistema é ou não magnético, indica que os efeitos da interação Coulombiana para o Pd são relevantes e podem levar a grandes modificações no estado do sistema quando este é sujeito a pequenas perturbações.

É possível estimar o valor de  $U$  para os metais de transição magnéticos através de medidas de foto-emissão, comparando-se o deslocamento da banda de spins majoritários em relação a de spins minoritários (*splitting*) com o momento magnético. Neste tipo de experimento observa-se uma relação linear entre os *splittings* e o momento magnético. Para os metais de transição do grupo  $3d$ , o valor de  $U$  é da ordem de  $1 \text{ eV}/\mu_B$  [44].

Neste trabalho precisamos de uma estimativa para  $U_{Pd}$ . Entretanto, os resultados experimentais fornecem apenas  $\rho(E_F)U_{Pd}$ . Para obter  $U_{Pd}$  fizemos um cálculo da densidade de estados do Pd, com a descrição da estrutura eletrônica a partir de um Hamiltoniano *tight binding* (LCAO) empírico com as 5 bandas  $d$  e as 4  $sp$ , usando a parametrização de Slater e Koster. Com o valor obtido para a densidade de estados no nível de Fermi e usando a relação para o Pd  $U_{Pd}\rho(E_F) \approx 0,9$ , obtemos  $U_{Pd} \approx 0,76 \text{ eV}/\mu_B$ , e este será o valor usado nesta tese para a intensidade da interação Coulombiana efetiva.

É importante acrescentar que trabalhos experimentais mais recentes têm observado paramagnons, que são excitações magnéticas super-amortecidas, em Pd bulk, o que já tinha sido previsto teoricamente por Doniach[45]. Estes modos super amortecidos são resultados desta interação elétron-elétron relevante no Pd, mesmo na ausência de impurezas magnéticas ou de campos magnéticos aplicados[8].

### 3.1 Estado Fundamental

Para estudar a dinâmica de spin em sistemas contendo Pd, consideramos metais de transição magnéticos depositados sobre Pd. Estudamos basicamente dois sistemas, filmes ultrafinos de Co ou Ni sobre um substrato de Pd e tricamadas Co/Pd/Co sobre um substrato de Pd semi-infinito. Os sistemas são descritos pelo Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \sum_{ij,\mu\nu} \sum_{\sigma} T_{i,j}^{\mu,\nu} c_{i\mu\sigma}^{\dagger} c_{j\nu\sigma} + \sum_{i,\mu\nu\mu'\nu'} \sum_{\sigma\sigma'} U_i^{\mu\nu\mu'\nu'} c_{i\mu\sigma}^{\dagger} c_{i\nu\sigma'}^{\dagger} c_{i\nu'\sigma'} c_{i\mu'\sigma}. \quad (3.2)$$

No termo de interação Coulombiana, quando o índice  $i$  indica um sítio de Co ou Ni usamos  $1 \text{ eV}/\mu_B$  e quando o índice  $i$  indica um sítio de Pd usamos  $U = 0,76 \text{ eV}/\mu_B$ .

A nossa motivação para a escolha específica destes metais magnéticos é devido a semelhança entre as estruturas cristalinas destes com a do Pd. A deposição destes metais em Pd acompanham a estrutura cristalina do Pd. Também nos motiva o fato destes elementos, Co e Ni, terem momentos magnéticos bem distintos em seu estado bulk. Algumas diferenças no comportamento das ondas de spin nestes elementos, principalmente devido a influência do Pd, devem ser analisadas.

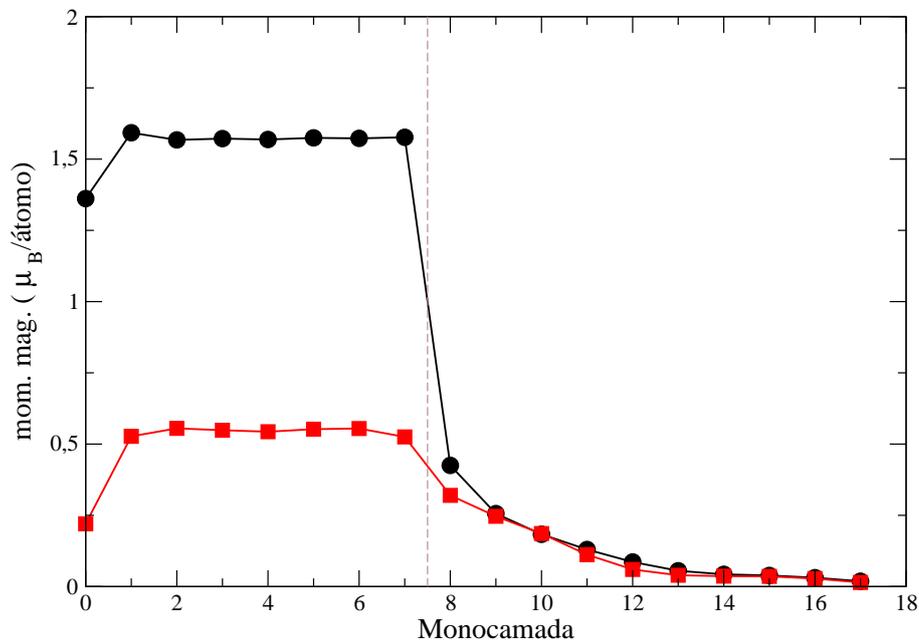


Figura 2: Momento magnético por átomo. A curva preta é o caso com 8 ML de Co, do 0 ao 7 sobre o Pd (entre 8 e 17), e a vermelha 8 ML de Ni sobre o Pd. A linha tracejada mostra a interface entre os metais magnéticos e o Pd.

Para a determinação do estado fundamental do sistema foram realizados cálculos de campo médio auto-consistentes, conforme descrito na seção onde tratamos a descrição a partir da LCAO empírica. Sistemas de diversos tamanhos foram estudados, variando-se a espessura do metal magnético, Co ou Ni, depositado sobre o Pd. Para a determinação da nuvem de polarização, ou seja, até que distância dos metais magnéticos o Pd continua apresentando momento magnético relevante, escolhemos um sistema com 8 monocamadas (ML) de Co ou Ni depositadas sobre 10 ML de Pd com o termo de interação  $U_{Pd} = 0,76 \text{ eV}/\mu_B$  e abaixo destas monocamadas de Pd usamos  $U_{Pd} = 0$  e o consideramos semi-

infinito.

A figura 2 mostra como varia o momento magnético plano a plano para os sistemas 8Co/Pd(001) e 8Ni/Pd(001). Os planos de Pd apresentam momento magnético igual a uma fração significativa do momento dos metais magnéticos. A nuvem de polarização tem comprimento próximo a 5 camadas de Pd, pois a partir da sexta monocamada, o momento magnético do Pd é muito menor quando comparado com os planos mais próximos ao Co ou Ni.

Também fizemos cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade. Usamos os cálculos de primeiros princípios para obter alguns resultados para comparar com os obtidos a partir de um LCAO empírico. Os cálculos baseados na DFT têm obtido resultados muito bons para descrever o magnetismo em materiais. Porém, o estado fundamental do Pd bulk tem sido motivo de discussão quando se trata de simulações usando cálculos DFT.

Cálculos de primeiros princípios para sistemas bulk de Pd, apontam um estado ferromagnético para o parâmetro de rede experimental, que é  $a_0 = 3,89\text{Å}$ . Tanto cálculos usando a Aproximação de Densidade Local (LDA), como os usando a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), apontam para este estado, porém em LDA este momento magnético é relativamente pequeno. Uma discussão muito interessante sobre este resultado pode ser lida no artigo de Alexandre e colaboradores [26]. Neste trabalho foi feita uma análise dos momentos magnéticos com uma variação da distância interatômica entre Pd no estado bulk, citando o trabalho de Delin [46], onde foi encontrado um momento magnético relevante para um nanofio de Pd usando a GGA. Alexandre calculou para os parâmetros de rede obtidos via equação de estado de Murnaghan o estado do sistema bulk do Pd, que permanece ferromagnético. Nos cálculos usando GGA o momento magnético obtido para o Pd era da ordem de  $0,4 \mu_B/\text{átomo}$ , enquanto que para o LDA o momento magnético é muito pequeno, mas ainda não-nulo.

Alexandre e colaboradores usaram uma descrição LCAO (Combinação Linear do Orbitais Atômicos) em seus cálculos de primeiros princípios. Para os cálculos DFT desta tese foram utilizadas expansões em ondas planas, porém os resultados são muito semelhantes. Os pseudopotenciais usados são do tipo PAW (Projector Augmented Wave) e foi usado um grid de Monkhorst Pack para a integração no espaço recíproco de  $12 \times 12 \times 12$  pontos.

Na figura 3 mostramos as variações da energia e da magnetização com o parâmetro de rede para as diferentes descrições para o potencial de correlação e troca, LDA e GGA. Embora o LDA apresente resultados mais próximos dos obtidos experimentalmente para o parâmetro de rede do que o GGA, ele ainda prevê estado ferromagnético para o Pd bulk,

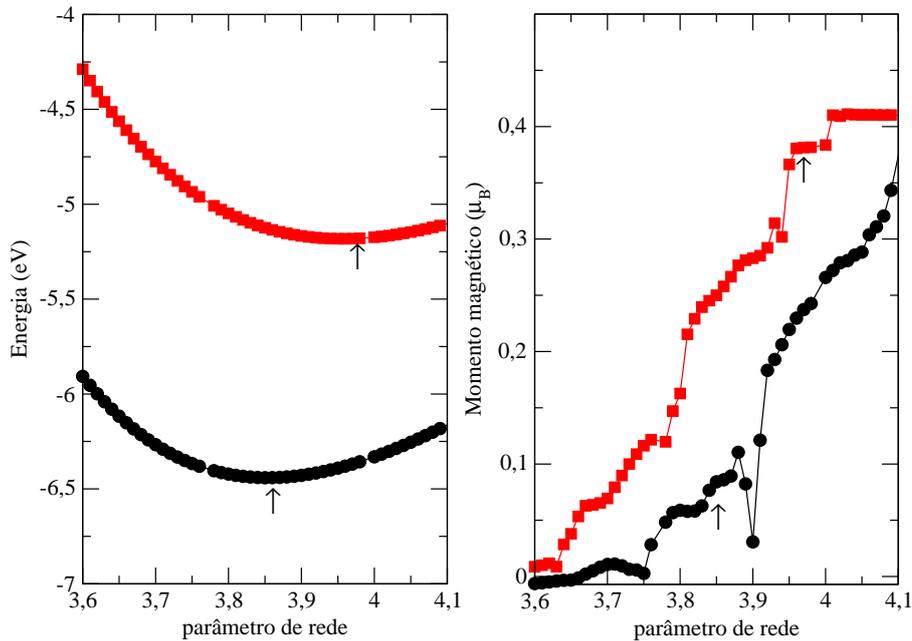


Figura 3: Na figura da esquerda tem-se para os potenciais de correlação e troca LDA (curva preta) e GGA (curva vermelha) a energia livre em função do parâmetro de rede. Na figura da direita são mostrados os momentos magnéticos correspondentes. As setas indicam os mínimos de energia.

o que experimentalmente não é observado. Enquanto o LDA subestima o parâmetro de rede em relação ao experimental ( $a_0 = 3,85\text{\AA}$ ), o GGA superestima ( $a_0 = 3,96\text{\AA}$ ), o que pode explicar a melhor descrição do momento magnético pelo LDA, já que o momento magnético cresce com a distância interatômica. Por este resultado, é possível observar um efeito da pressão sobre o momento magnético do Pd. Nesta tese, os cálculos DFT serão realizados utilizando o parâmetro de rede experimental e a aproximação para o potencial de correlação e troca LDA.

Podemos comparar os resultados para a extensão da nuvem de polarização no Pd, obtidos com o LCAO empírico, com os momentos obtidos usando cálculos de primeiros princípios. Na figura 4 vemos um comportamento muito semelhante para os momentos, mesmo para os planos de Pd. O momento magnético só difere significativamente na superfície de Co, onde no LCAO empírico há uma diminuição acentuada do momento, graças a imposição da neutralidade de carga. Experimentalmente é observado um acréscimo do momento dos átomos de Co da superfície [47], também observado nos resultados com a DFT.

Nos cálculos *ab initio*, devido às condições periódicas de contorno, montamos um sistema com 18 planos de Pd, para representar o substrato que nos cálculos usando o LCAO empírico é semi-infinito, e 8 ML de Co, além de um acréscimo de 4 vezes o parâmetro de rede, que corresponde a aproximadamente  $15,6 \text{ \AA}$  para representar o vácuo sobre a última ML de Co.

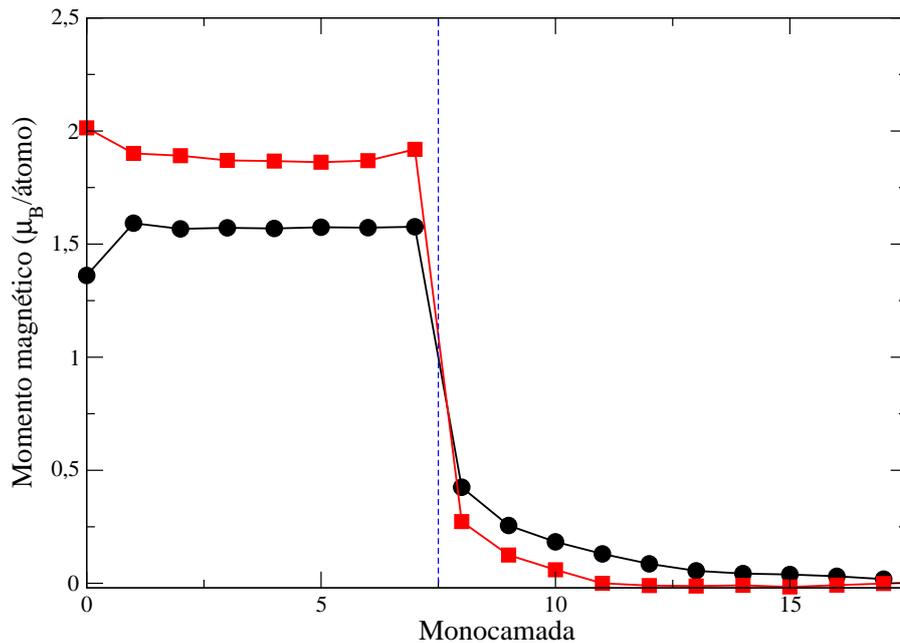


Figura 4: Momentos magnéticos para 8 ML de Co (primeiros planos, do 0 ao 7) depositado sobre Pd (do 8 ao 17). A curva preta representa o resultado com o LCAO empírico, enquanto a vermelha é para os cálculos de primeiros princípios. A linha tracejada indica a interface Co/Pd.

Em sistemas multicamadas, tem-se simetria apenas em duas dimensões, e diferentemente do caso bulk, observamos, com os cálculos DFT, que há planos de Pd onde o momento magnético é muito próximo de zero e a extensão da nuvem de polarização tem aproximadamente o mesmo comprimento da obtida através do LCAO empírico.

## 3.2 Ondas de Spin

Ondas de spin são as excitações coletivas de mais baixa energia em materiais magnéticos. Como visto no capítulo 2, elas podem ser investigadas no regime de Resposta Linear, através da susceptibilidade transversa de spin, que podemos definir para os planos

$l$  e  $l'$ , como:

$$\chi^{+-}(l', t) = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle [S^+(l, t), S^-(l', 0)] \rangle \quad (3.3)$$

que fornece a resposta do desvio médio da componente transversa do spin no plano  $l$  devido à aplicação de um campo magnético transverso no plano  $l'$ .

A energia para excitar uma onda de spin com vetor de onda  $\vec{q}_{\parallel}$  pode ser obtida a partir das posições dos picos de  $Im\chi^{+-}(\vec{q}_{\parallel}, \omega)$ , que corresponde à transformada de Fourier da susceptibilidade transversa dependente do tempo. Porém, a susceptibilidade transversa é uma matriz, onde cada elemento representa a resposta do momento magnético no sítio  $l$  devido a aplicação de um campo no sítio  $l'$ , e para obter a resposta total do sistema a um campo uniforme aplicado em toda a amostra a grandeza que devemos calcular é:

$$A(\vec{q}_{\parallel}, \omega) = \sum_{l'} Im[\chi^{+-}(l', \vec{q}_{\parallel}, \omega)] \quad (3.4)$$

que corresponde à densidade espectral dos magnons relacionada ao modo acústico das ondas de spin. É importante salientar que experimentos para a descrição da relação de dispersão de ondas de spin num filme ultrafino, geralmente são feitos através de um feixe de elétrons spin polarizados (SPEELS), que por espalhamento medem a resposta das primeiras camadas da superfície a uma perturbação[1].

Em um experimento baseado na resposta a um espalhamento de elétrons spin polarizados, a penetração do feixe tem comprimento de aproximadamente  $2d$ , ou seja, duas vezes a distância entre primeiros vizinhos. Portanto, a resposta medida por um experimento deste tipo é para vetores de onda apenas na superfície ou no máximo 2 monocamadas abaixo da superfície[48]. A forma de tratarmos a resposta de um sistema de monocamadas a uma perturbação nos permite observar diferentes modos de excitação relacionados a ondas de spin. De maneira mais exata, podemos afirmar que se temos  $N$  ML de material magnético, temos  $N$  modos normais associados a ondas de spin. Uma grande parte destes modos são super-amortecidos e não é possível ser observado experimentalmente, além de outras limitações dos atuais aparatos experimentais. Novas ferramentas têm sido usadas e ao menos um novo modo, que não só o acústico tem sido detectado [1].

A figura 5 apresenta os espectros dos modos uniformes de ondas de spin para o caso de 4 ML de Co sobre Pd para grandes comprimentos de onda, onde efetuamos a soma sobre os índices dos planos para suprimir os outros modos. Portanto, esta figura representa somente a densidade espectral de magnons relacionados a uma precessão uniforme dos momentos. No cálculo consideramos  $\vec{q}_{\parallel} = q\hat{i}$ . Pode-se observar que o comportamento da energia em função do vetor de onda para este sistema não difere qualitativamente de um

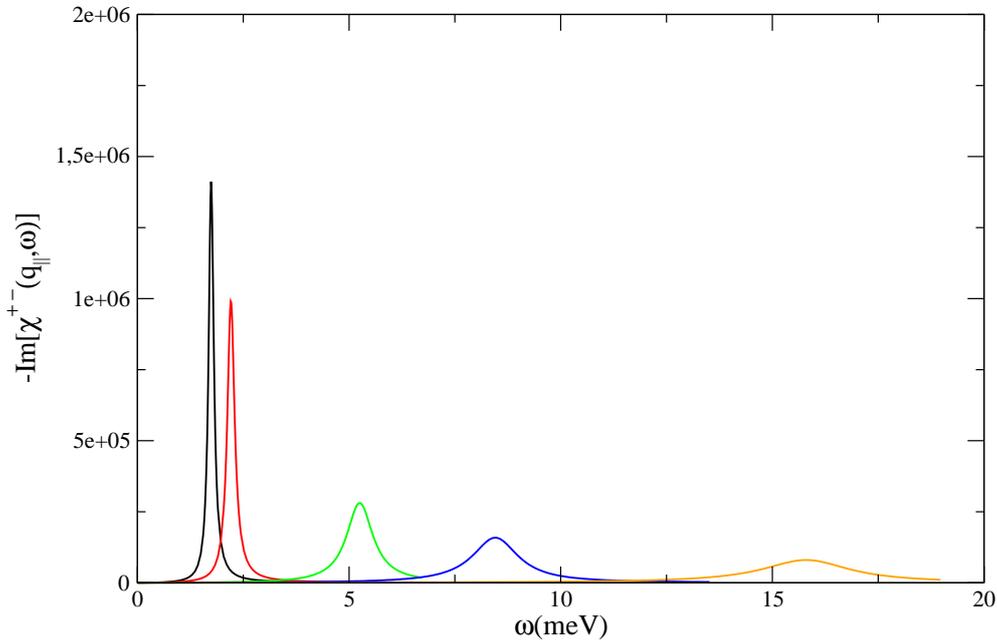


Figura 5: Espectro de ondas de spin para diferentes vetores de onda: 0,01, 0,02, 0,05, 0,07 e 0,1, todos em unidades de  $2\pi/a_0$  e na direção  $\hat{i}$ . Esta figura representa um sistema onde foi aplicado um campo Zeeman de aproximadamente 11T. Os picos estão em ordem crescente de  $q$ .

sistema FM/NM comum[13].

Através da localização do pico da densidade espectral de magnons para cada valor de vetor de onda é possível obter uma relação de dispersão de ondas de spin. Pode-se mostrar que a relação de dispersão de ondas de spin é quadrática em  $|\vec{q}|$ , para  $|\vec{q}| \rightarrow 0$

$$\omega(\vec{q}) \approx Dq^2 \quad (3.5)$$

onde o coeficiente de  $q^2$  na relação de dispersão é chamado de Constante de Rigidez e denotado por  $D$  e fornece uma estimativa da intensidade das interações de troca entre os spins.

Na figura 6 mostramos as relações de dispersão para sistemas 4Co/Pd com  $U_{Pd} \neq 0$ , com  $U_{Pd} = 0$  e 4Co/Cu, os valores obtidos para a constante de rigidez  $D$  através de um ajuste da curva a uma potência quadrática, com os respectivos parâmetros de rede  $a_0 = 3.89\text{\AA}$  para o Pd e  $a_0 = 3.61\text{\AA}$  para o Cu, para o caso onde consideramos os elétrons interagentes foi  $D_{U_{Pd} \neq 0} = 520 \text{ meV\AA}^2$ , para o caso onde a interação foi considerada igual a zero,  $D_{U_{Pd}=0} = 418 \text{ meV\AA}^2$  e para o caso Co/Cu,  $D_{Co/Cu} = 519 \text{ meV\AA}^2$ .

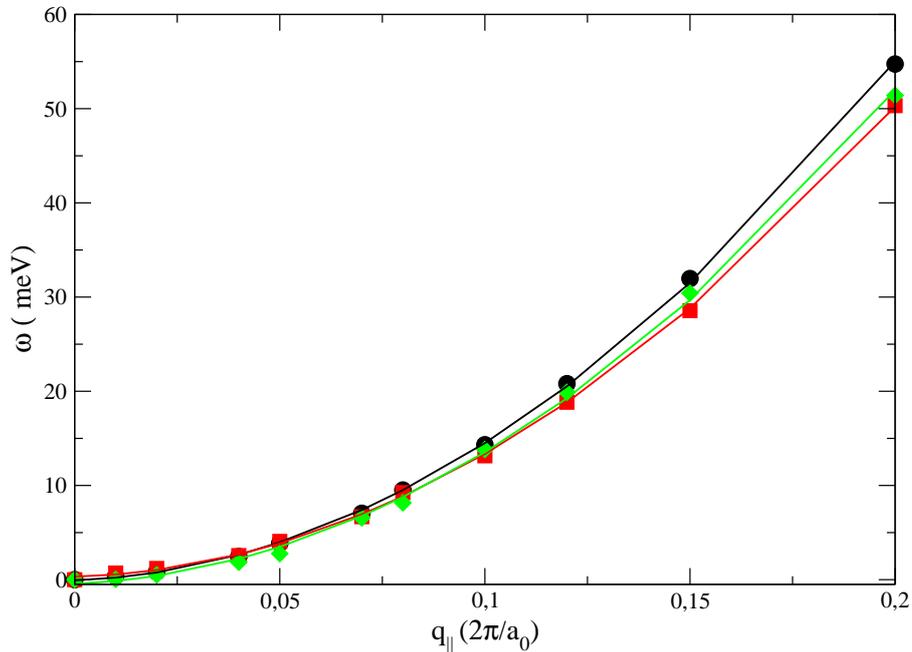


Figura 6: Relação de dispersão para os diferentes sistemas estudados: Co/Pd com  $U \neq 0$ , pontos pretos, Co/Pd com  $U = 0$ , pontos vermelhos e Co/Cu, pontos verdes. As linhas indicam a relação quadrática para cada sistema.

### 3.3 Ressonância Ferromagnética (FMR)

A Ressonância Ferromagnética é um método utilizado para medir propriedades magnéticas de amostras ferromagnéticas pela detecção do movimento de precessão do momento magnético em torno de uma direção bem definida. No experimento tem-se dois campos, um campo que produz um torque na magnetização e um campo que define a direção de magnetização. Se a amostra é submetida à aplicação de um campo de microondas e a frequência de ressonância coincide com a frequência de precessão, a condição de ressonância é satisfeita e a absorção da energia do feixe de microondas pela amostra é máxima.

O campo Zeeman quebra a degenerescência na energia dos elétrons majoritário e minoritário e o campo de microondas excita uma transição de dipolo entre os níveis. Como experimentalmente, a frequência do campo de microondas é de difícil ajuste, é preferível ajustar a intensidade do campo Zeeman, e assim, alterar a frequência de ressonância.

A nossa descrição do espectro das flutuações de spin na amostra é baseada no cálculo da susceptibilidade transversa. Quando aplicado um campo transversal à direção de mag-

netização, circunamente polarizado, podemos medir o valor da componente transversa do valor esperado do spin através da susceptibilidade, como já visto. Nos cálculos de FMR, usamos um campo uniforme, como o aplicado no experimento, com vetor de onda  $\vec{q}_{\parallel} = 0$ . Com isto a resposta ao campo harmônico terá frequência de ressonância proporcional ao campo Zeeman.

Quando sujeito a um campo Zeeman, o sistema é descrito por um novo Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{Zeeman} \quad (3.6)$$

O termo  $\hat{H}_0$  corresponde ao Hamiltoniano apenas com as integrais de transferência mais o termo de interação Coulombiana, como visto anteriormente, enquanto o termo  $\hat{H}_{Zeeman}$  é o termo de interação do momento magnético com o campo aplicado.

$$\hat{H}_{Zeeman} = g\mu_B \sum_j \vec{S}_j \cdot \vec{h}_j \quad (3.7)$$

onde  $g$  é o fator de Landè, que para o spin do létron é igual a 2,  $\mu_B$  é o magneton de Bohr,  $\vec{h}_j$  é o campo aplicado no sítio  $j$  e  $\vec{S}_j$  é o operador de spin no sítio  $j$ .

Podemos escrever as componentes do vetor de spin em segunda quantização

$$\hat{S}_j^n = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\xi\xi'} c_{j\mu\xi}^{\dagger} \sigma_{\xi\xi'}^n c_{j\mu\xi'} \quad (3.8)$$

O comportamento do valor médio da componente transversa de spin devido a aplicação do campo transverso,  $\langle \vec{S}^+(\vec{R}_{\parallel}, l, t) \rangle$ , em teoria de resposta linear pode ser descrita de maneira simples a partir da função densidade espectral, como visto anteriormente

$$A(\vec{q}_{\parallel}, \omega) = \frac{1}{\pi} \sum_{l'} Im[\chi^{+-}(l, l', \vec{q}_{\parallel}, \omega)] \quad (3.9)$$

Para observar os efeitos do campo em toda a amostra considerou-se a soma sobre todos os planos. Este resultado mostra a densidade de magnons excitados devido ao campo Zeeman aplicado, que excita uma onda de spin em fase na amostra. A posição dos picos de  $A(\omega)$  indicam, portanto, a energia de FMR.

Quando submetidos a diferentes campos Zeeman, a energia de excitação de um sistema ferromagnético deve ser proporcional ao campo aplicado, com constante de proporcionalidade

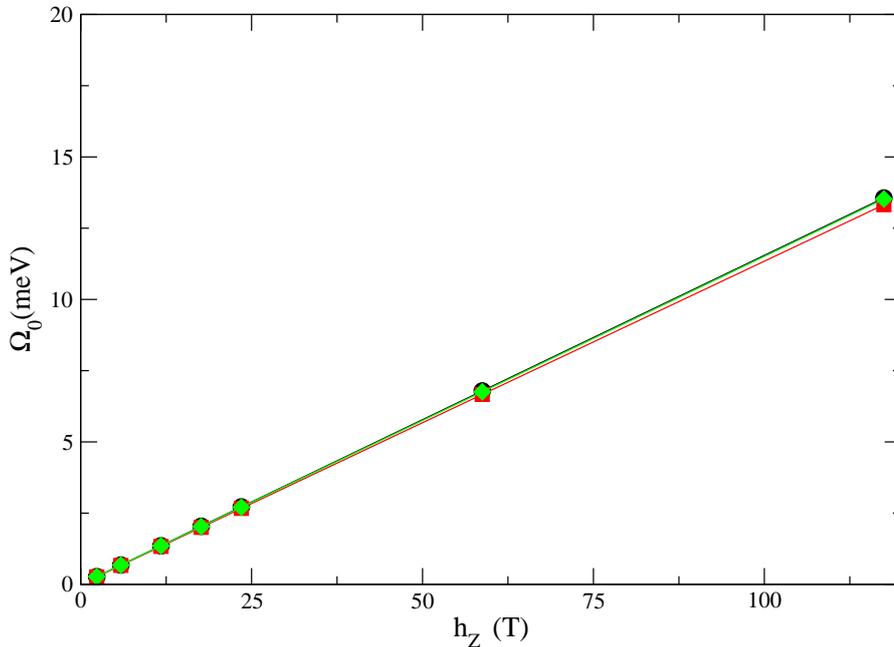


Figura 7: Energia de excitação em função do campo magnético aplicado. A curva preta representa o caso com  $U \neq 0$ , a vermelha representa o caso com  $U = 0$  e a verde o caso Co/Cu.

lidade  $g\mu_B$ . Na figura 7, estão os resultados para a energia de excitação em função do campo aplicado para sistemas de 4 ML de Co depositados sobre os substratos estudados, Cu, Pd com  $U_{Pd} \neq 0$  e Pd com  $U_{Pd} = 0$ . A energia de FMR é proporcional ao campo por um fator muito próximo de  $2\mu_B$  para todos os casos. Independente do substrato, é esperado que sistemas formados por metais magnéticos apresentem comportamento como este pois a ação do campo Zeeman no sistema, de modo geral, é apenas um deslocamento rígido das bandas de spin majoritário de  $+g\mu_B h_Z/2$  e de  $-g\mu_B h_Z/2$  para a banda de spin minoritário.

Nos casos onde consideramos os elétrons interagentes no Pd, ou seja,  $U_{Pd} \neq 0$  observamos que há uma contribuição do momento magnético total dos planos de Pd. A densidade espectral de magnons para os planos para um campo específico pode ser vista na figura 8. Observamos na figura da esquerda as densidades para o Co. Na seção de nuvem de polarização foi mostrado que os planos de Co mais internos, ou seja, nem os da superfície, nem o da interface, apresentam momentos magnéticos da mesma ordem, eles apresentam momento muito próximo ao do Co bulk. Para entender como a polarização dos planos de Pd afetam o espectro de excitações de spin nos planos de Pd escolhemos

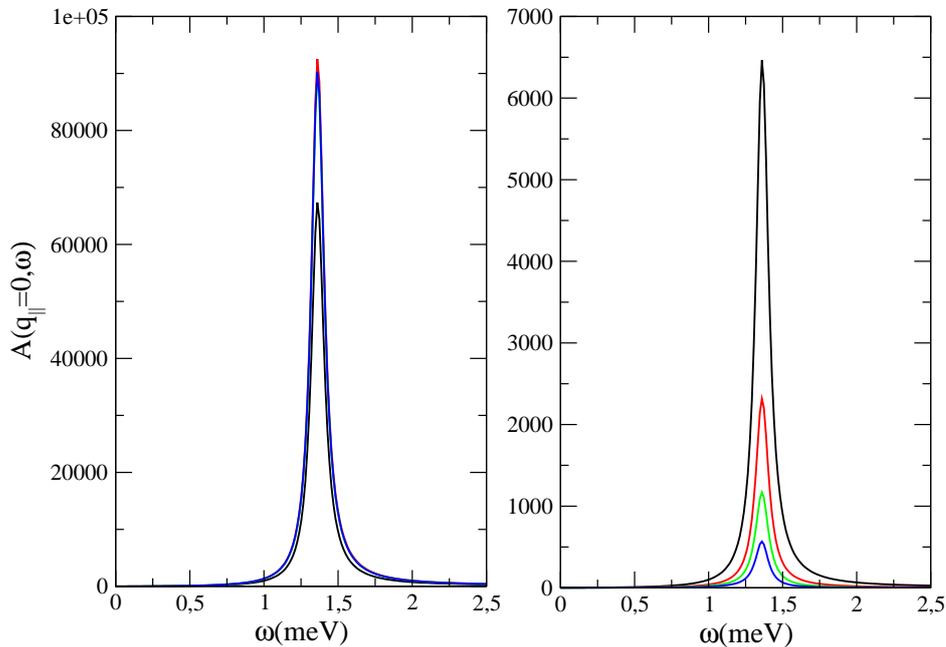


Figura 8: Densidade espectral plano a plano. As cores preto, vermelho, verde e azul representam, respectivamente, os planos do mais externo, próximo à superfície, para o mais interno. Na figura da esquerda estão as densidades para os planos de Co e na figura da direita para os primeiros quatro planos de Pd. As escalas são diferentes.

um sistema onde há 4Co/Pd(001). Fica evidente, observando a figura 8 que os espectros ficam muito semelhantes para os Co mais internos, pois eles apresentam momentos muito parecidos. Na figura da direita, estão as densidades espectrais de magnons nos quatro primeiros planos de Pd contados a partir da interface com o Co. Primeiro é possível notar a intensidade muito menor quando comparado com os casos do Co, observe que as escalas são diferentes. Podemos observar também que os picos ficam cada vez menores, isto pode ser explicado devido a grande diferença entre os momentos do Pd na interface com o Co e dos Pd mais distantes.

O Pd, apesar de paramagnético no seu estado bulk apresenta momento magnético quando em contato com um metal magnético. Quando consideramos uma superfície de Pd, os átomos de Pd apresentam momento magnético muito baixo, por volta de  $10^{-2}\mu_B$  nos nossos cálculos. Calculando a parte imaginária da susceptibilidade transversa, podemos observar a densidade espectral de magnons para o Pd em duas situações distintas, uma na presença do Co e outra quando forma uma superfície de Pd puro. Na figura 9 consideramos um sistema onde a amostra está sujeita a um campo Zeeman de cerca de 11 T,

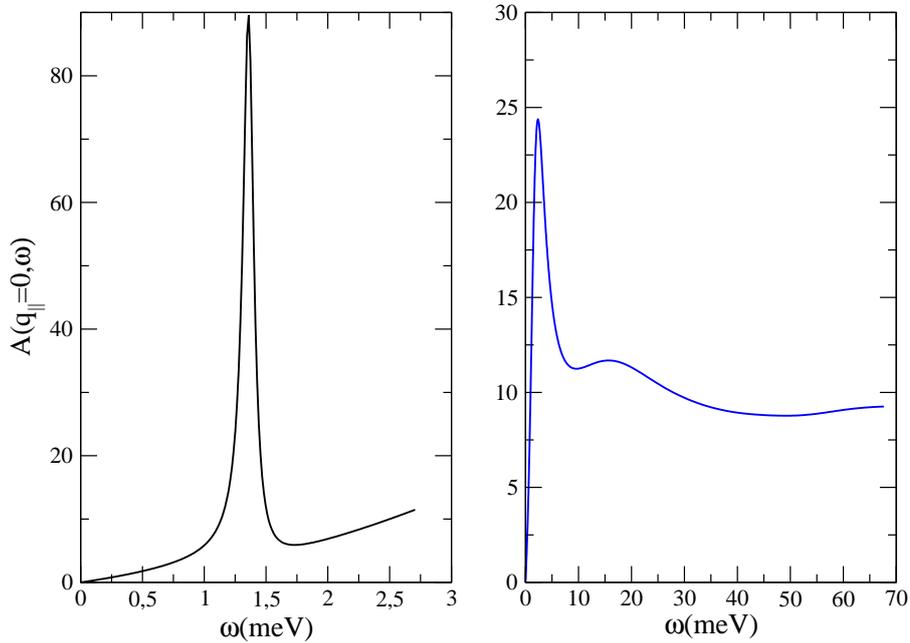


Figura 9: A figura da esquerda representa a densidade espectral de magnons para o quarto plano de Pd abaixo da interface com a superfície de Co. Este plano tem momento magnético por átomo de cerca de  $10^{-2}\mu_B$ . Na figura da direita está a densidade espectral de magnons para a superfície de Pd puro, que tem o mesmo momento magnético que o Pd da outra figura,  $10^{-2}\mu_B$ . Note que as escalas estão diferentes.

e consideramos planos de Pd com magnitude de momentos semelhantes, cerca de  $10^{-2}\mu_B$ . Na figura da esquerda apresentamos o espectro para o caso onde o Pd está na presença do Co. Os resultados correspondem a densidade calculada no quarto plano de Pd abaixo da interface com o Co, que já tem momento magnético da ordem de  $10^{-2}\mu_B$ . Pode-se notar que a densidade espectral para este caso é semelhante a de um ferromagneto, exibindo características de uma lorentziana e um pico definido na energia  $g\mu_B h_Z$ . Na figura da direita (note que as escalas são diferentes nas duas figuras), a energia característica do pico de mais baixa energia é muito maior do que a energia associada ao campo Zeeman, além da intensidade do pico ser bem menor e da sua forma não ser característica de um ferromagneto. Concluímos portanto que a presença do metal magnético faz com que as ondas de spin no Pd se comporte como em um metal magnético, mesmo que o Pd apresente um momento magnético da ordem de uma superfície de Pd puro, o comportamento do magnetismo é típico de um metal magnético, o que não é observado quando o Pd não está em contato com um metal magnético.

A largura a meia altura,  $\Delta\Omega$  também deve ser linear com o campo aplicado (vide

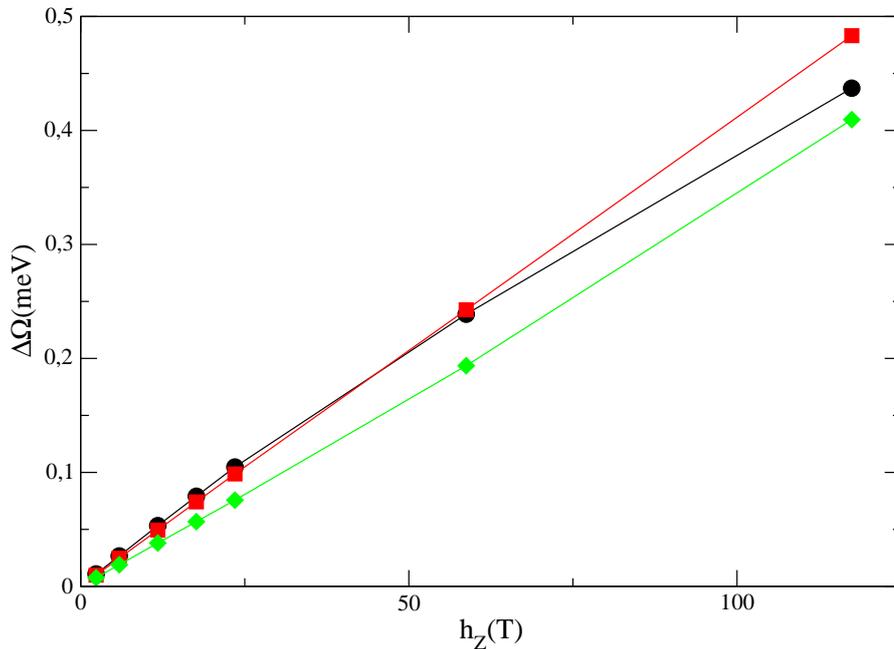


Figura 10: Largura a meia altura em função dos campos aplicados. A curva preta representa o caso com  $U \neq 0$ , a vermelha representa o caso com  $U = 0$  e a verde o caso Co/Cu.

capítulo de Teoria). Na figura 10 são mostradas as larguras a meia altura de 4Co/Pd com e sem interação elétron-elétron e 4Co/Cu. Observa-se que os casos 4Co/Cu e 4Co/Pd ( $U = 0$ ) são muito semelhantes, porém há diferenças para os casos onde considerou-se a interação elétron-elétron.

A largura a meia altura é inversamente proporcional ao tempo de vida de uma excitação. Particularmente para o caso onde consideramos o Pd com elétrons interagentes, observa-se que a excitação devido a aplicação de um campo magnético externo provoca também a polarização do substrato de Pd, com o aumento do campo para valores muito altos, acima dos 15 T, mais planos de Pd apresentam momento magnético relevante e o comportamento de  $\Delta\Omega$  não pode ser descrito simplesmente por uma reta como nos casos onde o substrato não possui elétrons interagentes. Comumente utilizada para medir processos de relaxação em sistemas magnéticos, a largura a meia altura será estudada nesta tese como medida do *spin pumping*, a corrente de spin que flui para o substrato. A medida da largura a meia altura é inversamente proporcional ao tempo de vida média da excitação, e o amortecimento das ondas de spin é uma boa medida da corrente que flui para o substrato. Recentes trabalhos experimentais têm mostrado que o substrato de

Pd é um excelente sorvedouro de spin. Devido ao seu alto incremento de Stoner, o termo de amortecimento é muito maior do que para os substratos metálicos não-magnéticos comuns[49].

Um modo de estudarmos o *spin pumping*, ou seja, quanto de momento angular é transferido do material ferromagnético é observar o amortecimento da precessão do momento magnético. A largura a meia altura  $\Delta\Omega$  é inversamente proporcional ao tempo de vida da excitação, porém a grandeza  $\Delta\Omega/\Omega_0$  em função de  $N$  seria uma melhor escolha para descrever o *pumping* porque independe do campo aplicado.  $\Delta\Omega$  e  $\Omega_0$ , como visto, são lineares com o campo aplicado, portanto a razão deles é uma boa escolha para descrever o amortecimento da precessão de maneira independente da magnitude do campo Zeeman. Resultados experimentais mostram que o decaimento da largura de linha é inversamente proporcional a espessura do filme[50], vários autores mostram, usando teoria semiclássica que sistemas FM/NM apresentam decaimento da largura a meia altura  $\propto N^{-1}$  [51]. Mills mostrou que o amortecimento não cai monotonicamente com  $N^{-1}$ , mas também apresenta oscilações como função de  $N$ [52].

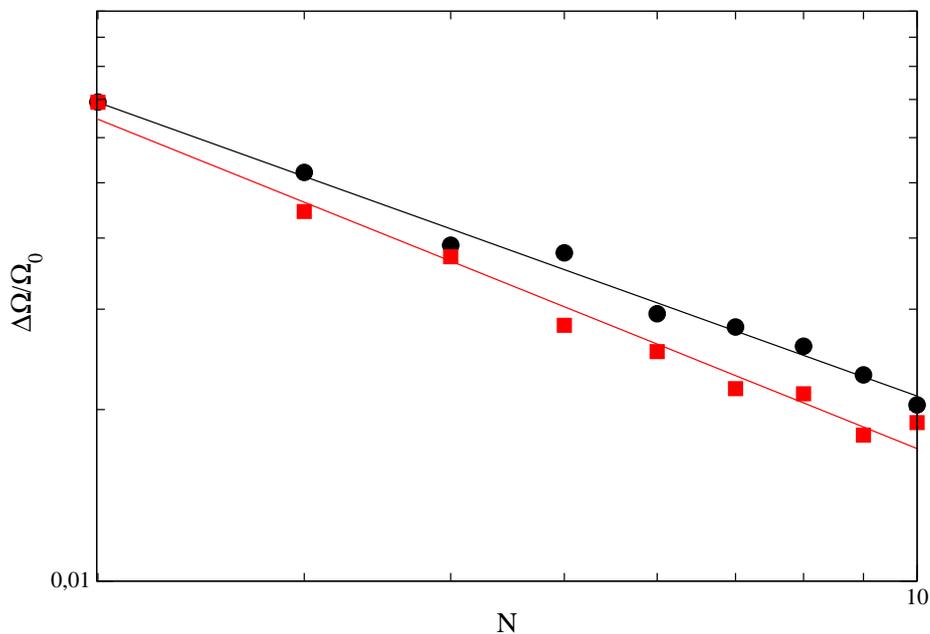


Figura 11: Largura a meia altura para o espectro de FMR para diferentes espessuras de Co depositados sobre o Pd com  $U \neq 0$  (pontos pretos), e com  $U = 0$  (pontos vermelhos). A figura está em escala logarítmica. As curvas são ajustes exponenciais aos pontos, obedecendo leis de potência  $N^{-\alpha}$  com expoentes  $\alpha = 0,74$  para o caso com  $U \neq 0$  e  $\alpha = 0,83$  para  $U = 0$ .

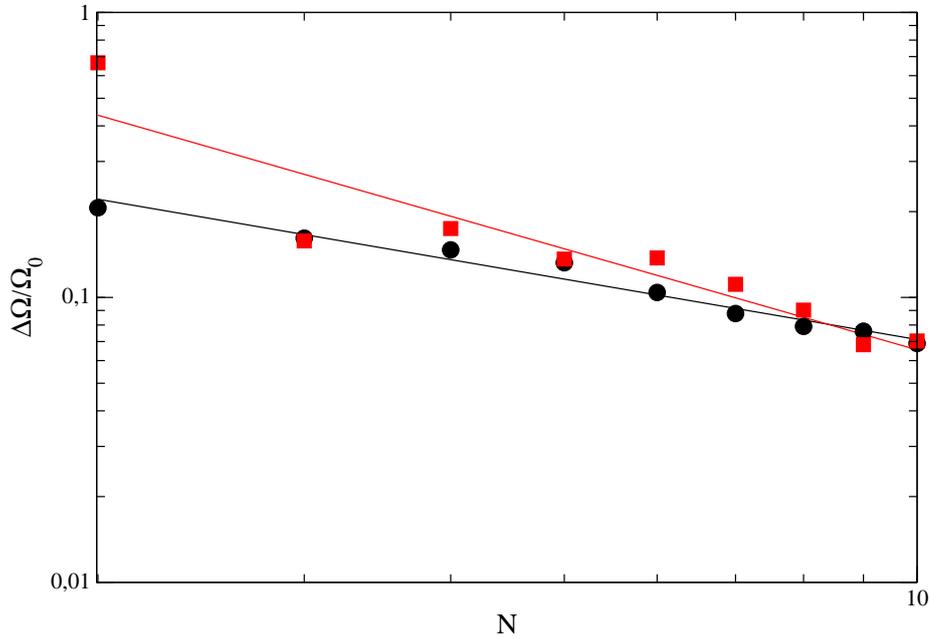


Figura 12: Largura a meia altura para o espectro de FMR para diferentes espessuras de Ni depositados sobre o Pd com  $U \neq 0$  (pontos pretos), e com  $U = 0$  (pontos vermelhos). A figura está em escala logarítmica. As curvas são ajustes exponenciais aos pontos, obedecendo leis de potência  $N^{-\alpha}$  com expoentes  $\alpha = 0,7$  para o caso com  $U \neq 0$  e  $\alpha = 1,2$  para  $U = 0$ .

Para representar o campo Zeeman escolhemos um campo que é possível de se aplicar experimentalmente, porém não muito baixo, de cerca de 11 T, e vetor de onda  $\vec{q}_{\parallel} = 0$  e estudamos os sistemas Co/Pd e Ni/Pd. Para observamos os efeitos da correlação eletrônica do Pd no *spin pumping*, consideramos o Pd com e sem interação elétron-elétron.

Na figura 11 apresentamos os resultados para a largura a meia altura em função da espessura de Co depositado sobre o Pd. A figura está em escala logarítmica e com um ajuste por uma lei de potência observamos que o amortecimento varia sempre com

$$\Delta\Omega/\Omega_0 \propto N^{-\alpha} \quad (3.10)$$

Para o Ni, na figura 12, vemos que o comportamento se assemelha muito ao do caso com o Co. Há um amortecimento da precessão que cai com o número de monocamadas de Ni adsorvidas sobre Pd. Tanto nos casos com Co quanto nos casos com Ni como metal magnético adsorvido, é possível observar que há diferenças importantes entre os resultados em que consideramos ou não a interação elétron-elétron para o substrato de Pd. Com o

ajuste da curva, é possível traçar para o Co sobre Pd com  $U \neq 0$  um expoente para o decaimento de  $-0,74$ , enquanto que com  $U = 0$  o decaimento tem expoente  $-0,83$ . Para o Ni,  $-0,7$  é o expoente para o caso com  $U \neq 0$  e  $-1,2$  para o caso em que  $U = 0$ .

Para os casos onde foi desconsiderada a interação Coulombiana, os expoentes são essencialmente da mesma ordem de casos onde há um substrato com alta ocupação dos orbitais  $d$  no nível de Fermi, mas que não há magnetização no seu estado bulk. Um exemplo é o sistema composto por Fe depositado sobre W, que apresenta expoente também da ordem de  $0,8$ . [38]

As diferenças nos expoentes devido à interação elétron-elétron no Pd podem ser interpretadas considerando que a espessura efetiva do sistema magnético é diferente da largura do metal magnético depositado para o caso onde foi considerado  $U \neq 0$ . Isto se deve essencialmente ao fato do Pd nas proximidades do metal magnético apresentar momentos não desprezíveis. Uma forma de se medir a contribuição do Pd para o momento magnético do sistema e conseqüentemente para o entendimento dos mecanismos de *spin pumping* neste sistema é estimar uma largura efetiva do Pd que contribui diretamente para este efeito.

Podemos portanto, considerar uma largura efetiva  $\xi$  para o Pd que contribui para o momento e efetuarmos um ajuste a curva por

$$\Delta\Omega/\Omega_0 = \frac{C}{N + \xi} \quad (3.11)$$

onde  $\xi$  é a largura efetiva do Pd que tem momento magnético. O expoente do denominador para este caso foi escolhido igual a 1.

A figura 13 mostra o ajuste com lei de potência e o ajuste considerando uma largura de Pd contribuindo para o momento sobre os pontos onde há o termo de interação Coulombiana. Para o caso do Co, o ajuste para uma largura de Pd com magnetismo é de aproximadamente 1,4. A soma de todos os momentos magnéticos do Pd neste caso é de aproximadamente  $1,3 \mu_B$ , o que é muito próximo do momento magnético médio de um plano de Co. Isto é evidência de que o momento magnético induzido no Pd tem um papel importante para a descrição da quantidade efetiva de ML que contribuem para o momento total do sistema. Na figura 14 mostramos o mesmo ajuste, agora para o caso com o Ni como metal magnético. Encontramos para o Ni,  $\xi \approx 2,2$ . Como os momentos por ML de Ni são bem menores que do Co, e a polarização das ML de Pd é muito similar nos dois casos, o papel das ML de Pd são muito mais evidentes e refletem melhor o efeito da interação elétron-elétron no *pumping* de momento angular para o Pd nos casos com

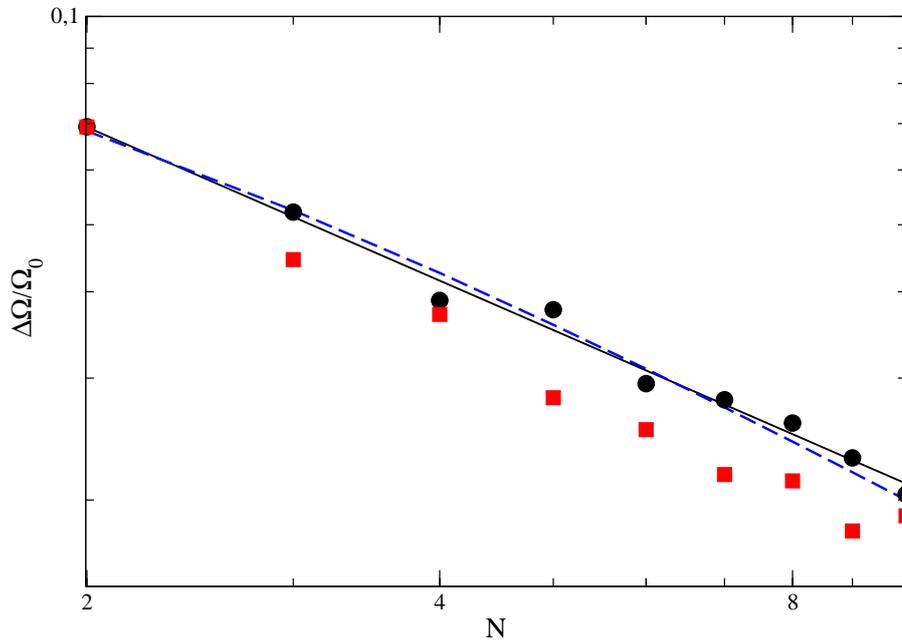


Figura 13: Largura a meia altura para Co (pontos pretos) sobre o Pd com interação elétron-elétron. A figura está em escala logarítmica. Os ajustes por uma lei de potência é mostrado com a linha azul e a linha azul tracejada corresponde ao ajuste por  $C/(N + \xi)$ . Os pontos vermelhos são os obtidos com o Pd sem interação Coulombiana.

Ni.

### 3.4 Acoplamento de Troca

Outro efeito importante é o do acoplamento entre dois filmes magnéticos separados por um material não-magnético. Uma forma de se obter o acoplamento de troca é com medidas de diferenças de energia entre configurações com pequenos desvios dos momentos em relação aos estados ferro- e antiferromagnéticos. Para um metal não-magnético como espaçador, o acoplamento oscila como uma função da distância, apresentando um decaimento da amplitude. Para isolantes, o acoplamento decai exponencialmente, como resultado da natureza evanescente dos estados eletrônicos no mediador.

Num cálculo *ab initio* o acoplamento é calculado estaticamente, a partir de diferenças de energia entre estados ferro- e antiferromagnético, ou algumas vezes, utilizando um Hamiltoniano tipo Heisenberg, e pequenas rotações de um dos momentos magnéticos em relação ao outro, e novamente com uma diferença de energia entre dois estados é

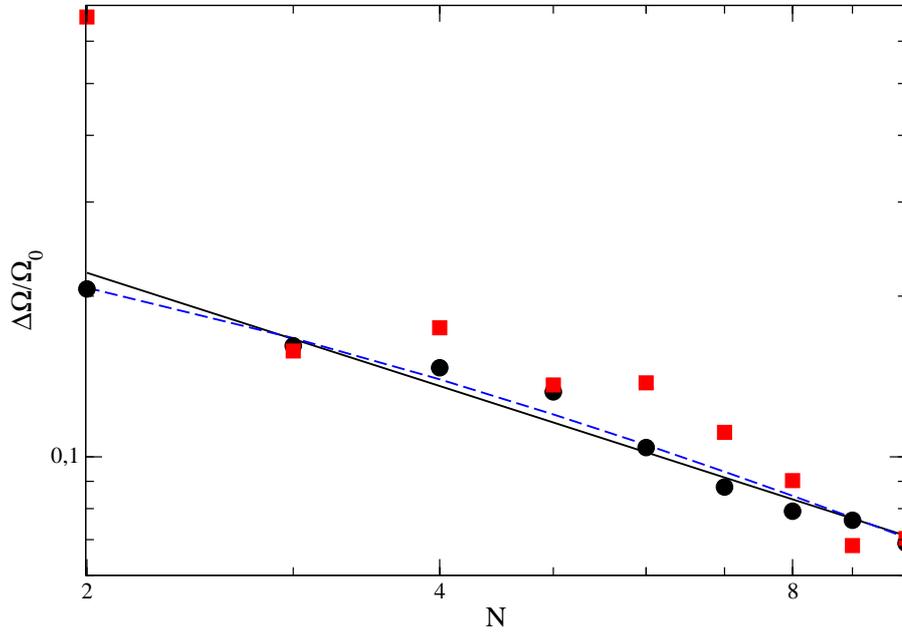


Figura 14: Largura a meia altura para Ni (pontos pretos) sobre o Pd com interação elétron-elétron. Os ajustes por uma lei de potência é mostrado com a linha azul e a linha azul tracejada corresponde ao ajuste por  $C/(N + \xi)$ . Os pontos vermelhos são os obtidos com o Pd sem interação Coulombiana.

possível determinar o termo de acoplamento  $J$ . Porém, uma descrição deste tipo não leva em conta efeitos de inclinações do momento em relação à direção de quantização e de amortecimentos das precessões. Uma forma de se calcular o acoplamento entre entidades magnéticas que podem ter seus momentos precessionando é calcular a diferença entre as energias associadas aos modos óptico e acústico. Os modos óptico e acústicos são os modos normais das precessões dos momentos das duas entidades magnéticas em fase (acústico) e fora de fase (óptico), ou seja, um sistema onde tem duas camadas magnéticas mediadas por um espaçador, pode ter os momentos se acoplando de maneira a oscilarem em torno de uma direção de quantização com uma fase de  $0^\circ$  ou de  $180^\circ$ . Estes modos normais tem energias características bem definidas e podem ser extraídas também de uma densidade espectral do tipo  $A(l', \vec{q}_{\parallel}, \omega)$ .

Quando o Pd é o espaçador, o sistema apresenta outra característica importante para a sua descrição, a alta polarizabilidade do Pd. Na figura 15 apresentamos os momentos magnéticos para um sistema do tipo trilayer depositado sobre um substrato. O sistema é composto por 2Co, 10Pd e novamente 2Co sobre Pd(001), usando a aproximação de

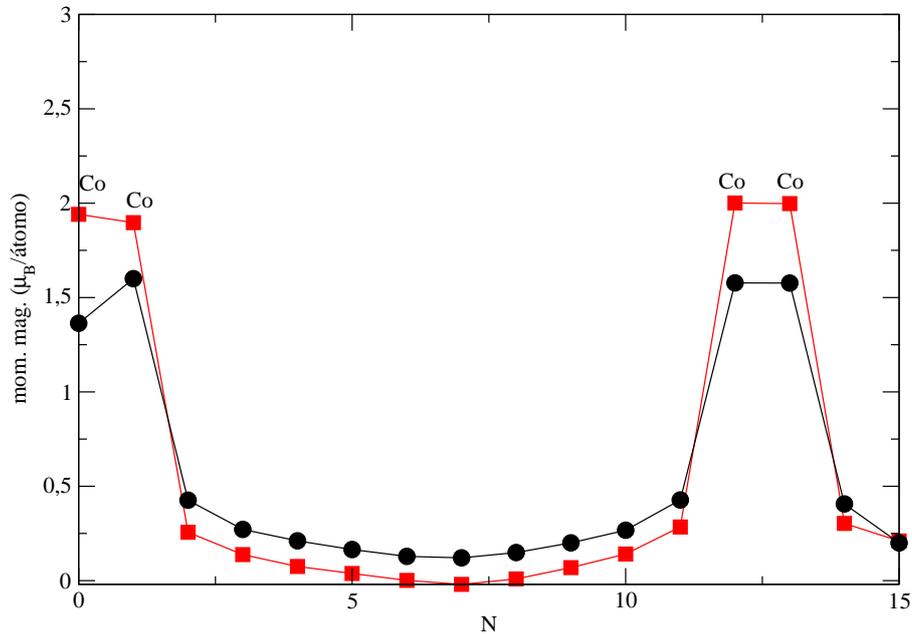


Figura 15: Momento magnético plano a plano para o trilayer 2Co/10Pd/2Co/Pd(001). Os pontos pretos são usando a Aproximação de Ligações Fortes e os vermelhos são usando cálculos *ab initio*.

Ligações Fortes e usando cálculos de Primeiros Princípios. Esta possibilidade do Pd ter momento magnético relevante, com uma fração considerável do momento dos metais magnéticos, já foi estudada na seção de nuvem de polarização e concluiu-se que a extensão da nuvem era de 5 ou 6 ML. Na figura é possível observar comportamento semelhante, onde os Pd mais internos, que estão mais longe dos grupos de Co, têm momentos menores em relação aos que estão mais próximos dos Co. Novamente os cálculos *ab initio* e *tight binding* mostram concordância para o comportamento dos momentos magnéticos do Pd entre os Co.

Em um estudo teórico, Takahashi [11] mostrou que o acoplamento de troca entre unidades magnéticas separadas por Pd apresenta propriedades diferentes dos casos onde o metal espaçador é um metal não-magnético comum. Foi observado que as oscilações comuns no acoplamento em função da espessura do espaçador, comportamento tipo RKKY, são suprimidas, havendo uma queda acentuada do acoplamento com a espessura. Takahashi usou um hamiltoniano de Heisenberg e uma susceptibilidade tipo RPA para mapear os efeitos do incremento de Stoner do Pd nos resultados para o acoplamento.

Como nos cálculos de FMR, o Hamiltoniano foi considerado com um campo Zeeman

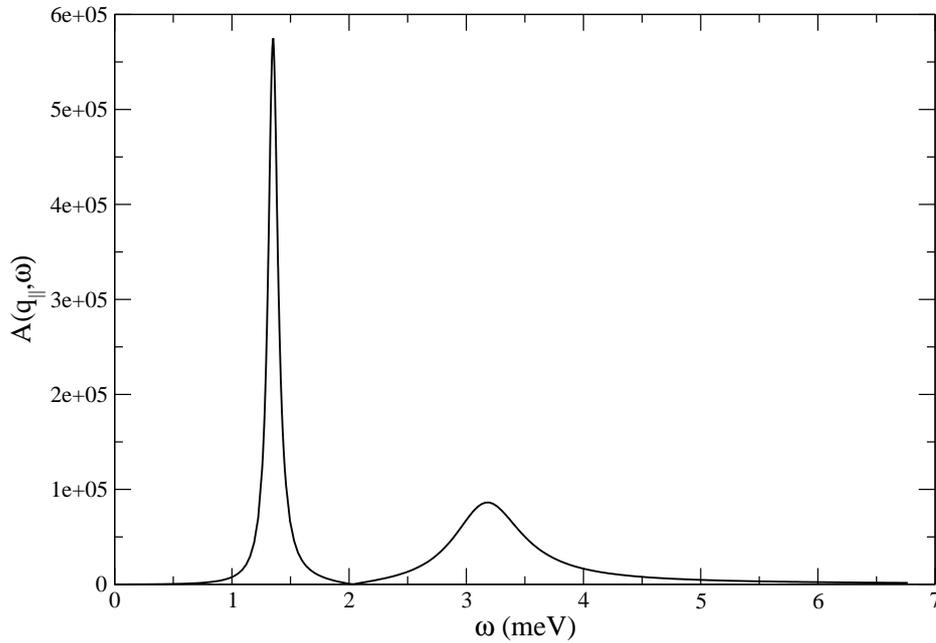


Figura 16: Espectro para o trilayer 2Co/6Pd/2Co/Pd(001). Os picos representam os modos acústico (o de mais baixa energia) e o óptico. Foi considerado um campo Zeeman de cerca de 11 T.

de cerca de 11T. O pico acústico para qualquer sistema estudado sempre teve energia em torno de  $2\mu_B h_Z$ , devido ao campo Zeeman excitar sempre uma precessão com a mesma magnitude nos dois conjuntos de metal magnético. O acoplamento de troca será descrito portanto pela diferença de energia entre os picos e em função da espessura do espaçador.

Para analisar o espectro para um caso onde há um espaçador entre grupos de material magnético, foi escolhido um sistema no qual o espaçador de Pd tem 6 ML. Na figura 16 nota-se que há dois picos com energias bem definidas para  $A(\vec{q}_{\parallel} = 0, \omega)$ .

Uma forma de se obter exatamente quais energias representam os modos normais "em fase" e "fora de fase" é calculando os autovalores e autovetores da matriz  $\chi$ . É importante salientar, que para um sistema onde há  $N$  monocamadas magnéticas há  $N$  modos normais para cada vetor de onda paralelo às camadas. Portanto, considerando-se que há 4 ML de Co, e a princípio somente eles têm momento magnético, tem-se 4 modos normais. Porém os modos associados as interações entre Co no mesmo grupo têm energias muito grandes. Com os autovalores de  $\chi$  é possível estimar as energias associadas aos 4 modos normais. Uma maneira de se determinar se os modos normais são de fato os de interesse é a partir da análise das fases relativas dos autovetores associados a cada modo normal.

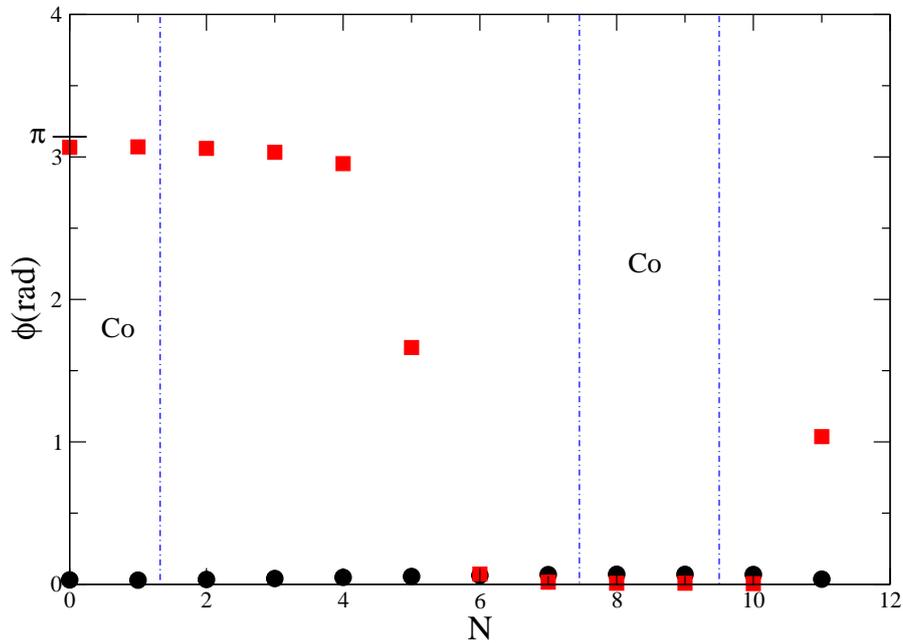


Figura 17: Ângulo de fase dos autovetores para o caso com 6 ML de Pd como espaçador. Os pontos pretos referem-se ao caso no qual consideramos a energia do pico acústico, enquanto que para os pontos vermelhos consideramos a energia do pico óptico.

Calculando os modos normais para o sistema com 6 ML de Pd como espaçador é possível observar que os modos com menores energias são os acústico e óptico, que tem energias correspondentes aos dos picos do espectro. Os outros modos normais são muito amortecidos e com energias muito mais altas do que as primeiras. Podemos determinar os modos que são associados a estas energias, o modo acústico é caracterizado por amplitude e fase constantes ao longo dos planos, enquanto o modo óptico é definido pela diferença de fase entre os osciladores de  $\pi$ . Calculando os autovalores para  $\chi$  podemos observar que há dois picos e o de mais baixa energia é um modo acústico pela diferença de fase entre os autovetores. Na figura 17 estão os ângulos para os autovetores plano a plano. No caso onde o autovalor é o referente ao primeiro pico o ângulo de fase é igual a zero, enquanto que para o autovalor referente ao segundo pico a diferença de fase dos autovetores é de  $\pi$  rad, correspondendo portanto a um modo óptico. Na figura 18 mostramos os módulos das componentes transversas plano a plano. Os planos de Co estão indicados entre as linhas tracejadas.

Na figura 19 mostramos os resultados para o sistema  $2\text{Co}/\text{NPd}/2\text{Co}/\text{Pd}(001)$ , onde variou-se a espessura do espaçador de Pd. Tratamos novamente os elétrons do Pd como

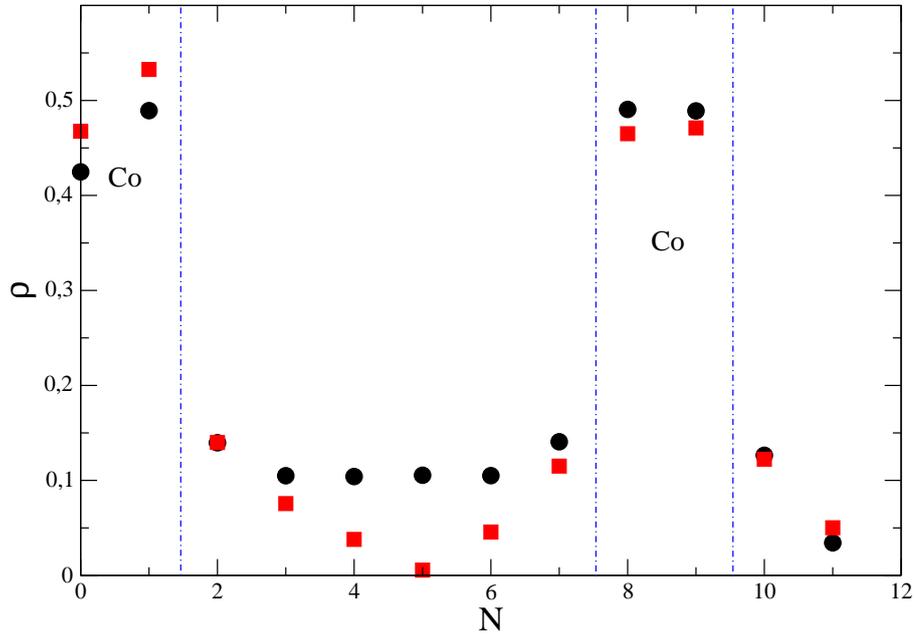


Figura 18: Módulo dos autovetores para o caso de 6 ML de Pd como espaçador. Os pontos pretos referem-se ao caso no qual consideramos a energia do pico acústico, enquanto que para os pontos vermelhos consideramos a energia do pico óptico.

interagentes e como não-interagentes. No caso onde  $U_{Pd} \neq 0$  é possível observar um decaimento acentuado do acoplamento com a distância entre os Co para pequenas distâncias devido basicamente às correlações eletrônicas no Pd. Para um metal não-magnético, comumente usado neste tipo de experimento, é esperado um comportamento oscilatório no acoplamento tipo RKKY, o que não é visto para o caso onde a interação elétron-elétron no Pd é considerada. No caso onde faz-se  $U_{Pd} = 0$  o acoplamento tem um comportamento oscilatório mesmo para pequenas distâncias, concluímos, portanto, que a interação eletrônica está atenuando este comportamento oscilatório. Para os sistemas onde o Ni foi considerado como o metal magnético, a interação elétron-elétron provoca o mesmo efeito, suprimindo a oscilação. Na figura 20 mostramos as diferenças de energia entre as energias dos modos óptico e acústico para os casos com o espaçador de Pd com interação elétron-elétron  $U_{Pd} \neq 0$  e com elétrons não-interagentes,  $U_{Pd} = 0$ .

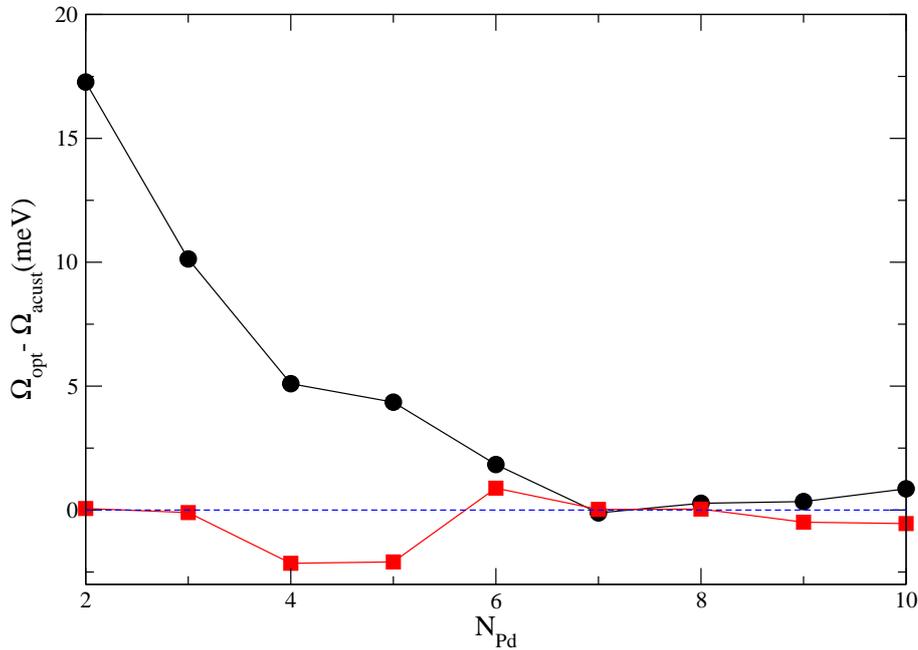


Figura 19: Diferença entre as energias dos picos óptico e acústico para diferentes espessuras de Pd entre as unidades formadas de 2 ML de Co. Para os pontos pretos considerou-se  $U_{Pd} \neq 0$  e para os vermelhos  $U_{Pd} = 0$ .

### 3.5 Acoplamento Dinâmico

O acoplamento estudado até aqui é característico de um sistema FM/NM/FM, quando consideramos o Pd com elétrons não-interagentes e observamos diferenças significativas quando considerada a interação Coulombiana. Este acoplamento calculado até então é um acoplamento do tipo troca (IEC - *Interlayer Exchange Coupling*), resultado da polarização dos elétrons de condução entre as duas unidades magnéticas. O Pd, como espaçador, permite que seja observado um outro tipo de acoplamento que se caracteriza basicamente pela interação entre as unidades magnéticas devido ao *pumping* caracterizado pelo amortecimento da precessão dos momentos[12]. Este acoplamento é dinâmico, e pode ser medido a partir de  $\chi_{AB}$  na energia do pico acústico, que representa a resposta ou a amplitude de precessão medida em  $A$  devido à aplicação de um campo em  $B$ , onde  $A$  e  $B$  são as unidades magnéticas. No caso aqui estudado os grupos  $A$  e  $B$  são de 2 ML de Co. Nos cálculos realizados, um campo Zeeman foi aplicado em todo o sistema, e o campo transversal aplicado era uniforme. Como o espaçador também perturba apenas o grupo  $A$  ou  $B$  independentemente do outro, a razão  $|\chi_{AB}|/|\chi_{AA}|$  será usada para medir o acoplamento dinâmico através do Pd.

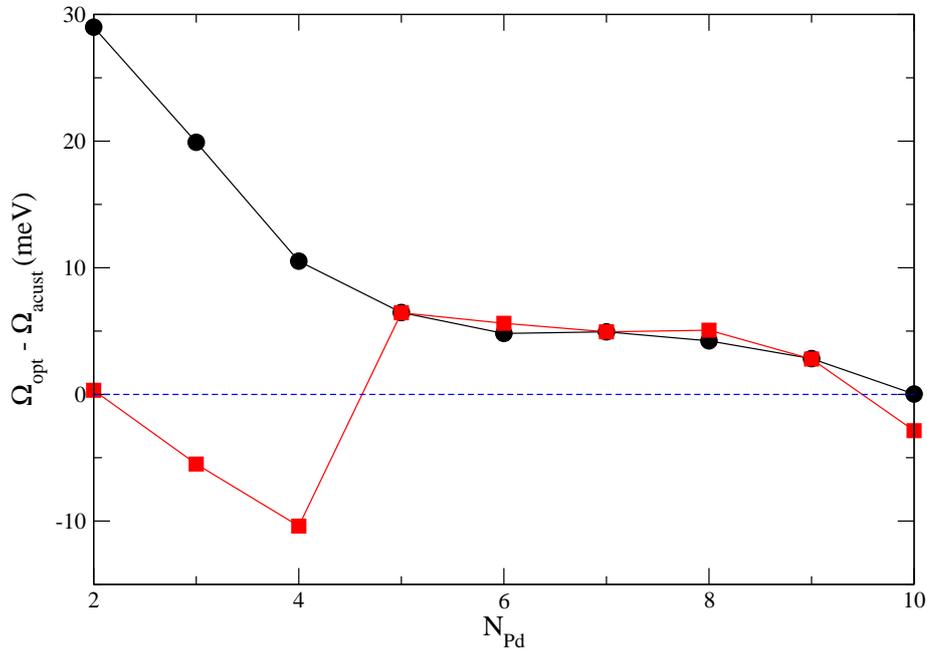


Figura 20: Diferença entre as energias dos picos óptico e acústico para diferentes espessuras de Pd entre as unidades formadas de 2 ML de Ni. Para os pontos pretos considerou-se  $U_{\text{Pd}} \neq 0$  e para os vermelhos  $U_{\text{Pd}} = 0$ .

Na figura 21 apresentamos  $|\chi_{AB}|/|\chi_{AA}|$  para os sistemas de 2Co/NPd/2Co/Pd(001), onde os Pd foram considerados com e sem interação elétron-elétron. Estes pontos foram calculados considerando  $\vec{q}_{\parallel} = 0$  e  $\omega$  como a energia de ressonância do pico acústico. Nota-se a princípio que a razão  $|\chi_{AB}|/|\chi_{AA}|$ , para o caso em que foi considerado  $U \neq 0$ , é constante para as primeiras espessuras. Com esta espessura o acoplamento de troca tem amplitude muito alta, o que pode estar favorecendo o sistema a responder da mesma forma a uma perturbação aplicada a  $A$  ou a  $B$ .

Quando o acoplamento de troca cai de maneira acentuada, o que pode ser notado a partir de  $N_{\text{Pd}} > 6$ , o acoplamento dinâmico começa a ter comportamento oscilatório. As ML de Pd entre as unidades de Co apresentam momentos muito altos para  $N_{\text{Pd}} < 6$ , o que mantém  $|\chi_{AB}|$  muito próximo de  $|\chi_{AA}|$ , para  $N_{\text{Pd}} > 6$  os planos centrais já começam a apresentar momentos relativamente baixos, o que implica num comportamento oscilatório. Para o caso onde a interação elétron-elétron não é considerada, observa-se um comportamento oscilatório para o acoplamento dinâmico em função da espessura. O fato do acoplamento dinâmico ter sempre um valor finito se deve ao fato do nosso modelo não ter nenhum mecanismo que represente a dissipação do corrente de momento angular.

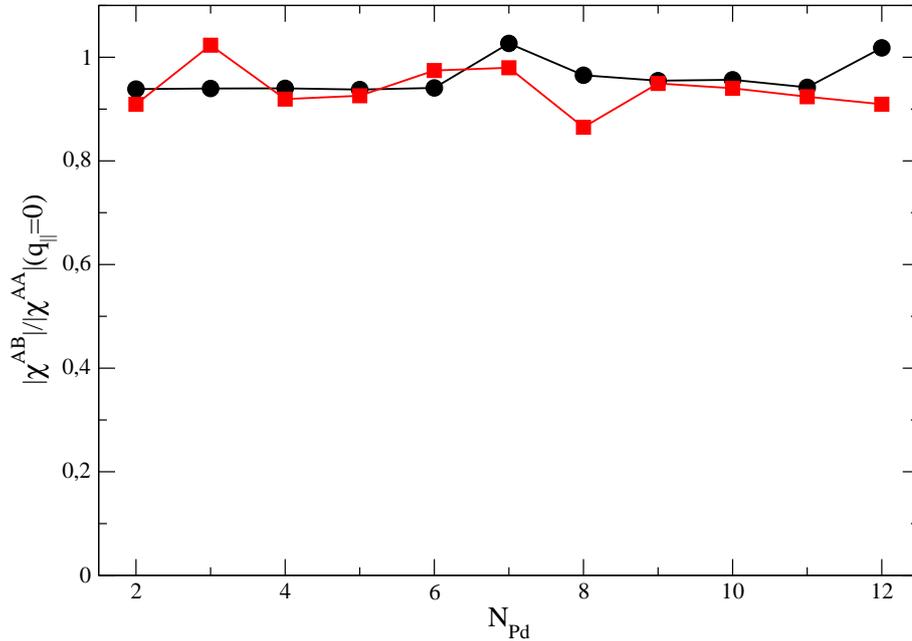


Figura 21: Razão entre as susceptibilidade medidas em  $A$  devido a aplicação de um campo em  $B$  e devido a aplicação de um campo no próprio  $A$ , com (pontos pretos) e sem (pontos vermelhos) interação elétron- elétron no Pd.

Os cálculos feitos para calcular o acoplamento dinâmico foram sempre considerando vetor de onda  $\vec{q}_{||} = 0$  e energia referente ao pico acústico, o que impede que o decaimento seja em forma de excitações de Stoner (pares elétrons-buracos não correlacionados), devido a precessão estar num modo uniforme. Se o vetor de onda é diferente de zero, é possível observar decaimentos em excitações de Stoner e observar também que o acoplamento dinâmico tem um alcance finito para  $N_{Pd}$ . Na figura 22 apresentamos  $|\chi_{AB}|/|\chi_{AA}|$ , com  $\vec{q}_{||} = 0.07(2\pi/a_0)$ . Para este caso podemos observar um decaimento muito acentuado para o acoplamento dinâmico com  $N_{Pd} > 6$  comparado aos resultados onde  $\vec{q}_{||} = 0$ . O amortecimento das oscilações do acoplamento é devido a alta polarização das ML de Pd para os casos onde consideramos a interação Coulombiana para a descrição do Pd.

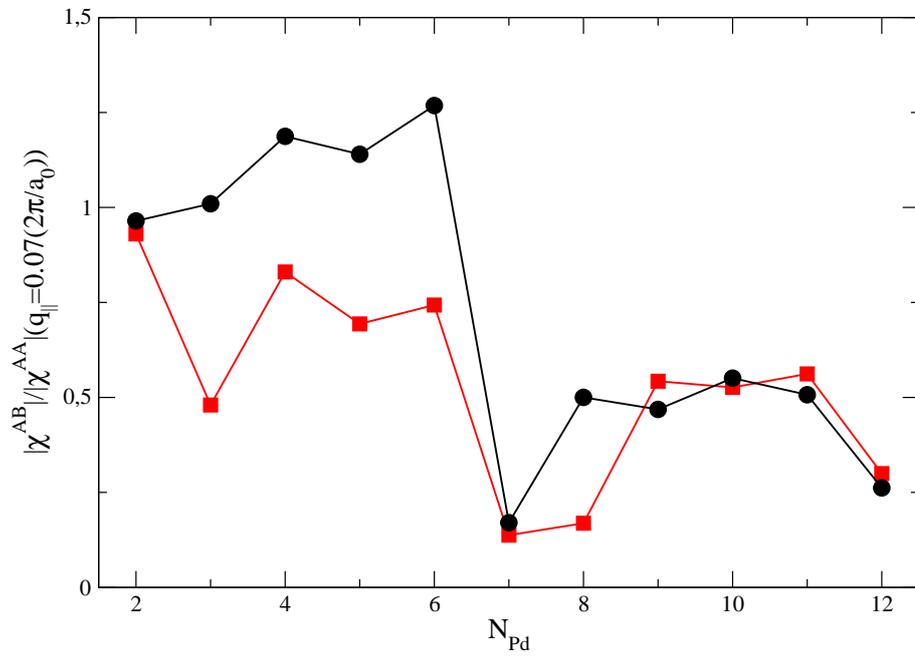


Figura 22: Razão entre as susceptibilidade medidas em  $A$  devido a aplicação de um campo em  $B$  e devido a aplicação de um campo no próprio  $A$ , com (pontos pretos) e sem (pontos vermelhos) interação elétron- elétron no Pd. Para estes cálculos foi considerado  $\vec{q}_{\parallel} = 0.07(2\pi/a_0)$ .

## 4 *Modos estacionários de ondas de spin em Co/Cu*

No capítulo anterior e no capítulo sobre a Dinâmica de Spin, vimos que sistemas formados por várias camadas magnéticas possuem modos de excitação magnética onde a amplitude da componente transversa dos momentos magnéticos está em fase, este é o modo excitado nos experimentos de FMR. A princípio, como já discutimos, para um filme com  $N$  camadas atômicas existem  $N$  modos estacionários de ondas de spin para cada vetor de onda paralelo às camadas. Os modos de frequências mais altas, apresentam também uma largura a meia-altura muito grande, são portanto excitações fortemente amortecidas, com tempo de vida muito curto e portanto, muito difícil de se observar experimentalmente.

A excitação de modos não uniformes é possível somente se o sistema for perturbado de maneira não-homogênea. A detecção desses modos exige que a percepção das sondas utilizadas tenham uma sensibilidade local. As técnicas como o espalhamento Brillouin e a Ressonância Ferromagnética tradicional não são capazes de excitar modos não uniformes, pois os campos aplicados sobre o sistema afetam a amostra de maneira homogênea e as grandezas detectadas são integrais sobre todo o volume da amostra.

A espectroscopia de feixes de elétrons spin polarizados (SPEELS), que consiste basicamente em observar a diferença de energia entre feixes emitido e detectado, é bastante usada para medir modos vibracionais de superfície. Mais recentemente, esta técnica vem sendo empregada para medir excitações de spin em filmes magnéticos ultrafinos. Devido ao curto comprimento de penetração do feixe eletrônico na amostra (de apenas algumas camadas atômicas) é possível a partir desta técnica excitar e detectar modos não uniformes de ondas de spin.

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos para os cálculos de dinâmica de spin num sistema com muitos resultados conhecidos da literatura [13, 39, 40], o Co/Cu. Para este sistema foram encontrados atualmente, com a melhoria dos instrumentos de SPEELS, novos indícios de modos de ondas de spin antes só previstos teoricamente ou

detectados em alguns poucos sistemas através de microscopia de tunelamento [53]. Vamos também apresentar como é possível obter resultados com maior concordância com os obtidos experimentalmente quando descrevemos melhor a estrutura eletrônica do sistema, usando parâmetros obtidos de cálculos de primeiros princípios para descrever a estrutura eletrônica a partir do formalismo baseado em um LCAO empírico, usado para calcular a dinâmica de spin.

## 4.1 Motivação Experimental

Uma característica importante das ondas de spin, e que causa uma série de dificuldades quando se trata da detecção de fenômenos com vetores de onda próximos a borda da primeira zona de Brillouin, é o tempo de vida que decresce muito rapidamente com o aumento do vetor de onda paralelo à superfície. Para vetores de onda próximos a borda da zona de Brillouin a largura a meia altura do sinal é muito grande, não permitindo uma identificação clara da ressonância num espectro de baixas energias. Isto é devido a um rápido decaimento das ondas de spin em excitações do tipo Stoner.

Uma outra limitação das técnicas experimentais é a ausência de sinais de diferentes modos de ondas de spin em sistemas a base de Co ou Fe, onde somente o modo uniforme é identificado. Estes modos não observados são esperados para vetores de onda próximos ao centro da zona e representam modos com uma fase entre as ondas de spin em planos distintos. Predições teóricas mostram que o número de modos é equivalente ao número de monocamadas magnéticas, e que para pequenos vetores de onda, o tempo de vida média desta excitação é relativamente grande quando comparados com excitações de ondas de spin com vetores de onda próximos a borda da primeira zona. Em virtude disto, o grupo do professor Ibach, com base nos desenvolvimentos recentes e melhorias dos equipamentos de detecção estudaram o espectro de ondas de spin num sistema baseado em Co/Cu para diferentes vetores de onda  $\vec{q}_{\parallel}$ , com módulo desde  $0.23\text{\AA}^{-1}$  até cerca de  $1.1\text{\AA}^{-1}$ .

O sistema estudado por Ibach e colaboradores consiste em 8 ML de Co depositados sobre Cu (100). Este sistema foi escolhido primeiro porque há muitos dados sobre ele na literatura [39, 40], e segundo porque resultados mostram que o comportamento das ondas de spin é praticamente independente do número de ML depositadas quando este é maior que cinco [54].

Um esquema simplificado do experimento pode ser visto na figura 23, onde um feixe de elétrons spin polarizado incide sobre a amostra de Co com um vetor de onda  $\vec{k}^i$ , energia

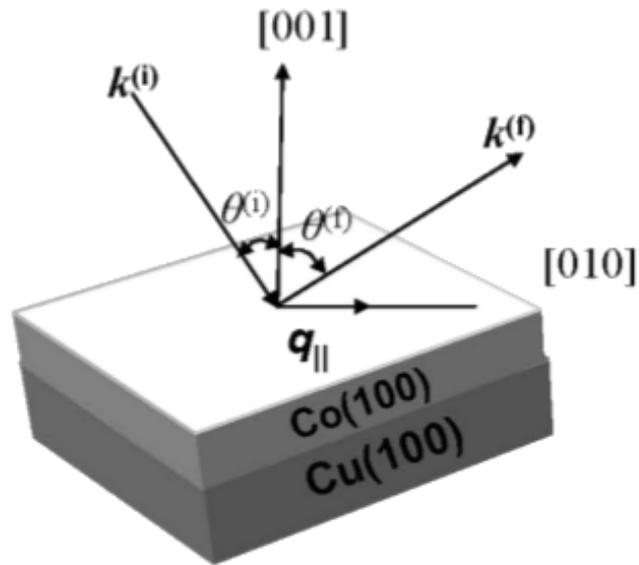


Figura 23: Ilustração da geometria do fenômeno de espalhamento de elétrons spin polarizados utilizado no experimento.

$E_0$  e ângulo de incidência  $\theta^i$ . Os elétrons se chocam inelasticamente com a superfície transferindo momento e energia para o Co. A intensidade dos elétrons espalhados com energia  $E_f$  e momento  $\vec{k}^f$  é medida para um ângulo  $\theta^f$ , de onde se obtém por conservação de momento, o vetor de onda paralelo  $\vec{q}_{||}$  e por conservação de energia, a energia  $\hbar\omega$  da excitação provocada pelo feixe spin polarizado.

$$E_f = E_0 \pm \hbar\omega(\vec{q}_{||}) \quad (4.1)$$

e

$$q_{||} = k^f \text{sen}(\theta^f) - k^i \text{sen}(\theta^i) \quad (4.2)$$

A determinação de  $|\vec{q}_{||}|$  neste experimento tem erros da ordem de  $0.004 \text{ \AA}^{-1}$ . Na figura 24 estão os espectros de alta resolução obtidos por Ibach e colaboradores para o caso 8 ML de Co sobre Cu(100), para vetor de onda  $q_{||} = -0.305 \text{ \AA}^{-1}$ , na direção [011].

Na figura 25 é possível observar para diversos vetores de ondas o espectro de ondas de spin obtido. Para pequenos vetores de onda são identificados dois picos separados com energia próxima a 20 meV, enquanto que para vetores de onda maiores é difícil observar inclusive o primeiro pico devido ao forte amortecimento das ondas de spin.

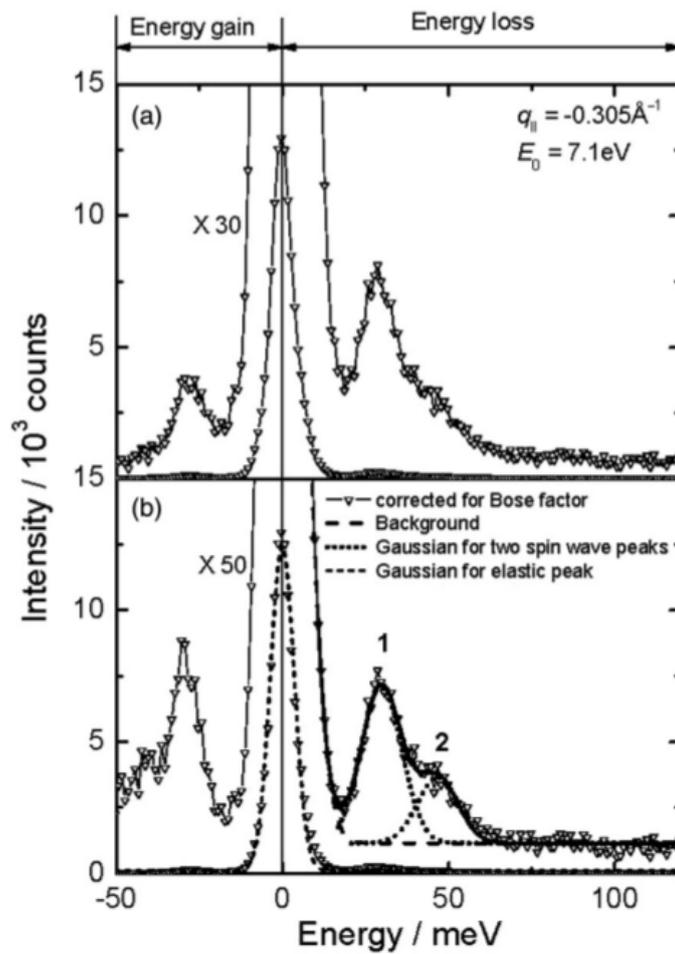


Figura 24: Espectro de ondas de spin medidos para o sistema 8ML de Co sobre Cu(100) para um vetor de onda  $q_{\parallel} = -0.305\text{\AA}^{-1}$  ao longo da direção [011]. Os picos referentes a perda e ganho de energia se referem a criação e aniquilação de ondas de spin[1].

## 4.2 RS-LMTO-ASA

Para estudar um sistema com maiores detalhes da estrutura eletrônica, optamos por tentar descrever o sistema usando parâmetros obtidos via cálculos de primeiros princípios, onde o sistema a ser considerado neste cálculo é o sistema da amostra experimental. No capítulo anterior, os parâmetros utilizados para a descrição da estrutura eletrônica do sistema eram retirados de um ajuste para o sistema bulk de metais de transição. Para compararmos os resultados experimentais, que como dito, tem agora uma alta precisão na detecção de diferentes modos de ondas de spin, fizemos os cálculos baseados numa estrutura eletrônica mais próxima da experimental, onde o sistema a ser considerado é exatamente o de multicamadas e não mais o bulk.

Usamos uma descrição para a estrutura eletrônica a partir de um Hamiltoniano LCAO empírico, onde os parâmetros são extraídos de um cálculo *ab initio*, obtidos plano a plano.

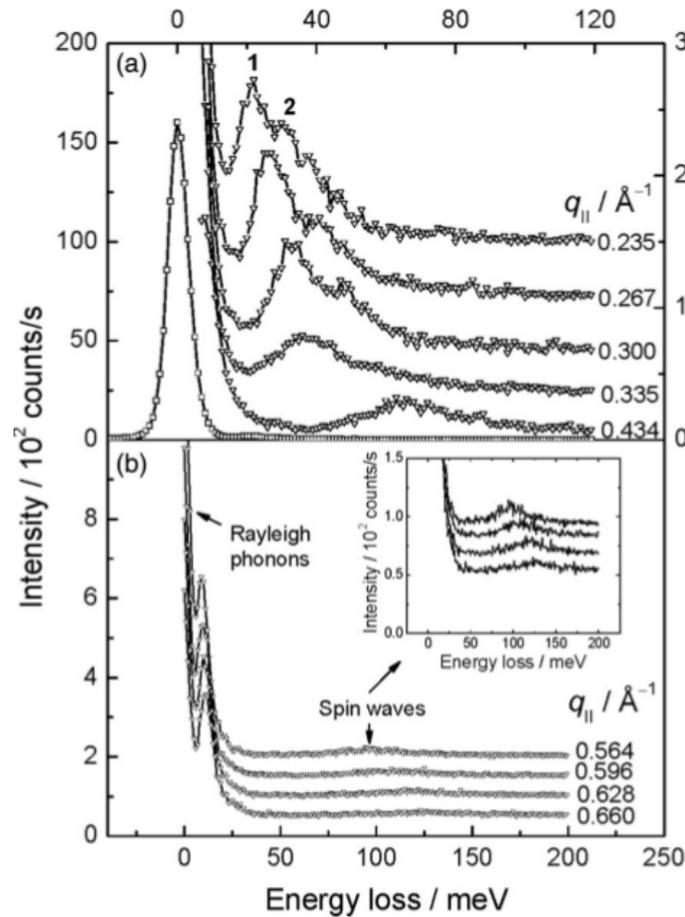


Figura 25: (a) Conjunto de espectros para diferentes vetores de onda com alta resolução. Para pequenos vetores de onda é visível os dois picos que representam os modos das ondas de spin. (b) Para vetores de onda grandes os picos referentes a ondas de spin são menos visíveis, porém são também identificados[1].

A principal diferença desta nova abordagem para a empregada no capítulo anterior é que os parâmetros usados anteriormente eram dos materiais em seu estado bulk. Com esta nova maneira de se descrever o estado fundamental do sistema, efeitos de interface ou de superfície, por exemplo, podem ser melhor descritos. Quando comparado com os resultados do estado fundamental obtido via DFT, os nossos cálculos apresentam resultados bem semelhantes para a densidade de estados e momento magnético quando usamos estes parâmetros. Alguns trabalhos do nosso grupo já têm mostrado que a influência dos parâmetros, calculados para diferentes geometrias, sobre a descrição de estados excitados é muito grande, fazendo com que seja necessário uma melhor forma de representar os sistemas para comparar com resultados experimentais não só qualitativamente, como também quantitativamente. [35]

Independentemente da forma como descrevemos as integrais de transferência, o magnetismo nos materiais é descrito novamente por um termo no Hamiltoniano tipo Hubbard,

onde o termo de interação Coulombiana descreve a interação elétron-elétron blindada dos elétrons  $d$ .

Os cálculos de primeiros princípios usados nesta parte da tese, dos quais serão extraídos os parâmetros necessários para os cálculos subsequentes, são cálculos onde os orbitais são descritos numa base LMTO, no espaço real e com a aproximação de esfera atômica (RS-LMTO-ASA)[28, 29, 30]. Os detalhes da teoria envolvida na descrição dos orbitais e de como extrair alguns resultados usando este modelo estão melhor descritos no capítulo 1, sobre a Estrutura Eletrônica.

Para simular o sistema estudado por Ibach, composto de 8 ML de Co sobre Cu, tratamos o sistema como composto de 8 ML de Co, 3 ML de Cu abaixo do Co e abaixo destes 3 ML de Cu, foi tratado o sistema como um bulk de Cu. Acima da superfície de Co foi acrescentada uma camada de esferas vazias. No total, foram usados cerca de 9000 átomos para fazer os cálculos. Os átomos foram descritos a partir da Aproximação de Densidade Local de Spin (LSDA), uma aproximação muito semelhante a LDA já discutida, porém com as densidades para spins opostos tratadas de maneira independente.

O RS-LMTO-ASA é uma ferramenta poderosa para obtenção de propriedades do estado fundamental de sistemas complexos, ligas, sistemas multicamadas e adátomos com suas diferentes combinações. Como estamos tratando de um sistema multicamada, calculamos o estado fundamental deste sistema e extraímos do RS-LMTO-ASA as matrizes utilizadas para a descrição do Hamiltoniano *tight-binding* usado por ele para obtenção do estado fundamental e que será usado por nós para obtenção de propriedades de dinâmica de spin.

Como visto no capítulo de Estrutura Eletrônica, na seção sobre o RS-LMTO-ASA, o estado fundamental é obtido resolvendo um problema de autovalor, usando algumas aproximações e métodos para não precisarmos diagonalizar a matriz hamiltoniana. O Hamiltoniano descrito numa base ortogonal e escrito em termo de parâmetros *tight binding*, pode ser escrito na forma:

$$H = E_\nu + h(1 + oh)^{-1} \quad (4.3)$$

onde  $h$  é uma matriz hermiteana expressa em termo de parâmetros *tight binding*:

$$h = C - E_\nu + \Delta^{1/2} S \Delta^{1/2} \quad (4.4)$$

E  $o$ ,  $C$  e  $\Delta$  são parâmetros de potencial na base *tight binding* e  $S$  é a matriz de estrutura. Os detalhes quanto a esta representação foram melhor descritos no capítulo de Estrutura

Eletrônica, na seção sobre o RS-LMTO-ASA.

Estes parâmetros *tight binding* são alterados a cada passo para a obtenção do estado fundamental *ab initio* e eles são os parâmetros de nosso interesse para a descrição da estrutura eletrônica. Com os parâmetros que definem a estrutura eletrônica do sistema a partir do RS-LMTO-ASA, é possível descrever o sistema a partir de uma LCAO empírica. O uso da LCAO empírica, é devido ao cálculo da dinâmica de spin. Para fazermos os cálculos do espectro de excitações é necessário uma descrição do estado fundamental e também da função de Green do sistema. Os parâmetros obtidos a partir dos cálculos de primeiros princípios nos permite calcular a função de Green do sistema e assim calcular as susceptibilidades, que são as grandezas de nosso interesse.

Cálculos de de propriedades das excitações de spin em sistemas onde a estrutura eletrônica foi descrita a partir dos parâmetros do RS-LMTO-ASA mostram uma grande concordância com os resultados experimentais [35]. Aqui mostraremos, como esta descrição também é importante para compararmos com os resultados experimentais para a dinâmica de spin no Co/Cu.

### 4.3 Susceptibilidade Dinâmica Transversa de Spin

O estado fundamental, antes obtido com os parâmetros bulk, eram definidos a partir do centro das bandas por orbital e dos momentos magnéticos por monocamada, agora com os parâmetros obtidos a partir do RS-LMTO-ASA, temos os centros de banda, os parâmetros *tight binding* e os momentos do estado fundamental obtido autoconsistentemente.

Para realizar os cálculos de dinâmica de spin, mesmo não sendo necessário fazer um cálculo auto-consistente para obter o estado fundamental é necessário obter o valor da intensidade da interação Coulombiana. Lounis e colaboradores [53] mostraram que o valor de  $U$  pode ser obtido a partir da susceptibilidade Hartree-Fock, com uma relação do tipo

$$U_i = \Gamma^{-1} m_i^z \quad (4.5)$$

onde  $\Gamma = \chi^{HF} m^z$ . Com esta relação é possível obter os valores de  $U$  por plano. Com os parâmetros obtidos a partir do cálculo de primeiros princípios é possível obter o momento magnético por átomo plano a plano e obter também a susceptibilidade Hartree-Fock, que como já visto, depende somente de uma convolução entre funções de Green definidas para spins opostos.

A susceptibilidade dinâmica, na aproximação RPA em função da energia pode ser escrita como:

$$\chi^{+-}(\omega; \vec{R}_l - \vec{R}_{l'}) = \int dt e^{i\omega t} \{-i\Theta(t) \langle [S^+(t, \vec{R}_l), S^-(0, \vec{R}_{l'})] \rangle\} \quad (4.6)$$

pode ser escrita, como visto no capítulo sobre a susceptibilidade dinâmica transversa, em função da susceptibilidade Hartree-Fock e do termo de interação Coulombiana

$$\chi^{RPA} = \frac{\chi^0}{1 - U\chi^0} \quad (4.7)$$

A base é a mesma usada anteriormente, que corresponde a uma base mista, onde há uma soma de Bloch nos termos no mesmo plano e há simetria de translação na direção paralela

$$|\vec{q}_{\parallel}, l\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\parallel}}} \sum_{\vec{R}_{\parallel}} e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{R}_{\parallel}} |\vec{R}_{\parallel}, l\rangle \quad (4.8)$$

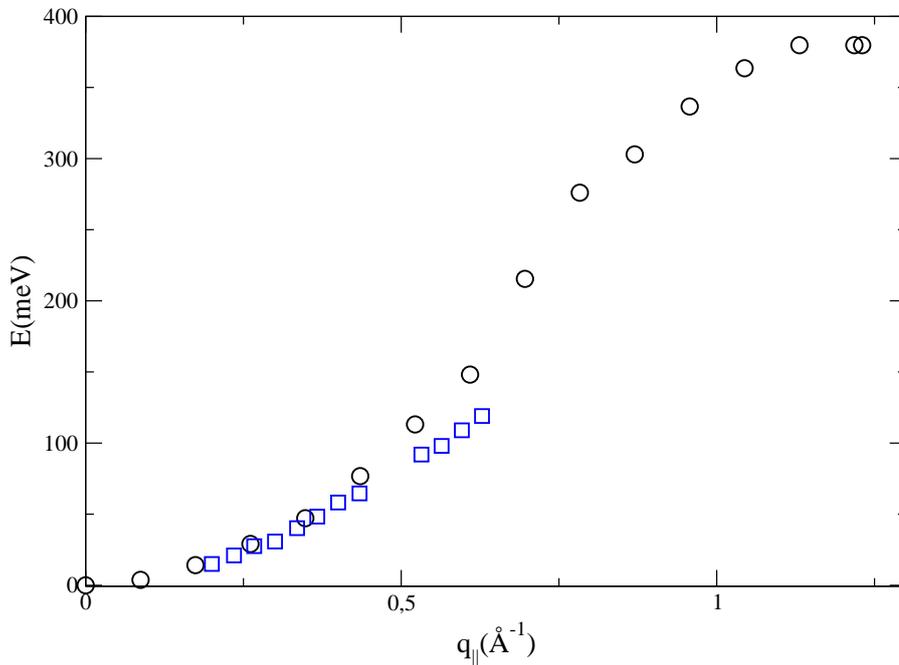


Figura 26: Relação de dispersão para o sistema Co/Cu. Os círculos pretos correspondem aos nossos resultados e os quadrados em azul os resultados experimentais.

A susceptibilidade transversa é de maneira simplificada a função que mede a resposta da magnetização, ou seja, no caso estudado o deslocamento transverso médio da magnetização, em função do campo. Os picos indicam as energias de ressonância e sua largura

o tempo de vida médio da excitação.

É possível observar na figura 26 uma comparação para a relação de dispersão obtida com os nossos cálculos com os resultados obtidos experimentalmente. A constante de rigidez calculada para pequenos vetores de onda é da ordem de 400 meV, cerca de 12% maior que o resultado experimental.

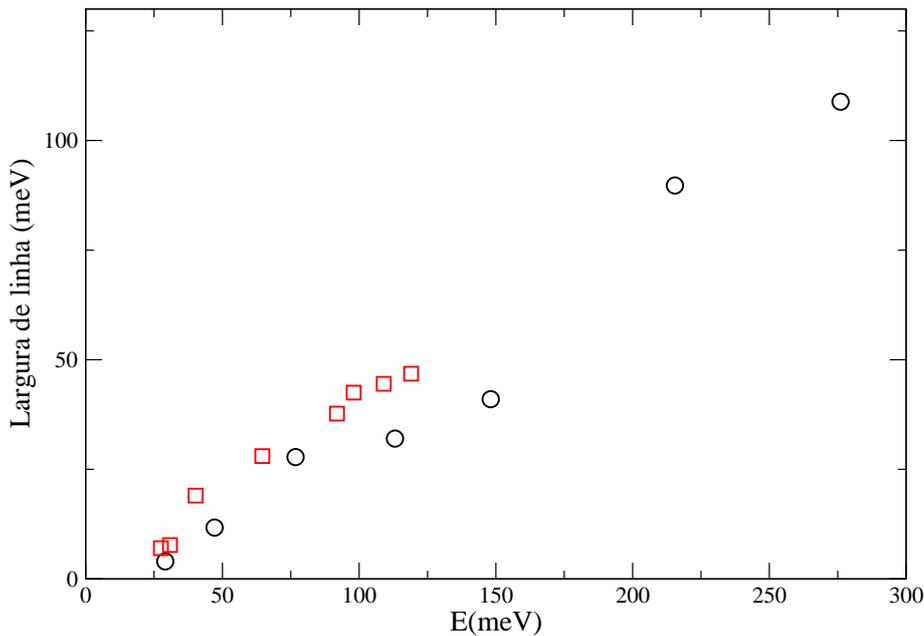


Figura 27: Largura a meia altura em função da energia de ressonância das ondas de spin. Os pontos pretos são os nossos resultados e os quadrados vermelhos são os resultados experimentais.

As larguras de linha a meia altura da resposta do sistema são proporcionais a energia de excitação e inversamente proporcionais ao tempo de vida. Para energias muito pequenas, ou seja, energias que não alteram significativamente a densidade de estados numa região próxima a energia de Fermi, podemos considerar que a integral sobre as densidades de estados sobre o intervalo de  $(E_F - \hbar\omega, E_F)$ , que representa a susceptibilidade Hartree-Fock, é essencialmente constante, o que implica que a densidade dos modos de Stoner ( $Im\chi^0$ ) é linear com  $\omega$ . Além disso, o tempo de vida médio é inversamente proporcional a densidade de modos de Stoner, o que é facilmente obtido analisando o comportamento da susceptibilidade transversa em função da susceptibilidade Hartree Fock, como mostrado na análise que fizemos do comportamento da susceptibilidade RPA. Na figura 27 mostramos a dependência linear da largura de linha com a energia das ondas de spin, tanto para

os nossos resultados como o resultado experimental.

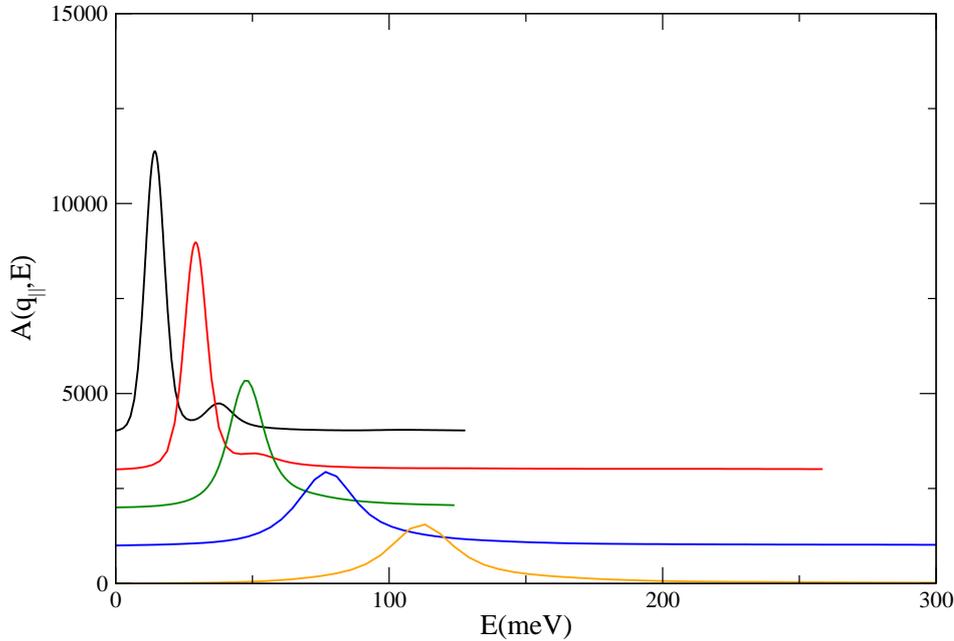


Figura 28: Espectro de excitações teórico para diferentes vetores de onda, de cima para baixo:  $q_{\parallel} = 0.174, 0.261, 0.348, 0.435$  e  $0.522 \text{ \AA}^{-1}$ .

No experimento de SPEELS, o feixe spin polarizado tem uma intensidade que decai com a profundidade de penetração na amostra dada por um comprimento característico  $\lambda_{dec}$ . Isso resulta numa densidade espectral da forma

$$A_{MS} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{l,l'} e^{-\frac{(l+l')d}{\lambda_{dec}}} \chi_{ll'}^{+-}(\omega, \vec{q}_{\parallel}) \quad (4.9)$$

onde  $MS$  se refere ao múltiplo espalhamento,  $d$  é a distância entre planos e os índices dos planos  $l$  e  $l'$  variam de 0 a 7, sendo 0 o índice da superfície.

O múltiplo espalhamento é devido a reflexões do feixe nos diversos planos. Experimentalmente a penetração do feixe é por volta de apenas 2 monocamadas[48], enquanto que na nossa abordagem teórica todas as monocamadas são igualmente excitadas e não somente as primeiras. Porém a essência do resultado não é alterada.

O valor de  $\lambda_{dec}$  é estimado como o livre caminho médio para as camadas de Co, que é cerca de  $7 \text{ \AA}$  para elétrons com cerca de 7 eV sobre a energia de vácuo [48]. Como consideramos o feixe com ângulo de  $45^\circ$  nós estimamos  $\lambda_{dec} \approx \lambda/\sqrt{2} \approx 5 \text{ \AA}$ . Na figura 28 estão as densidades espectrais para diferentes vetores de onda, e é possível observar um

segundo modo para as ondas de spin nos casos com vetores de onda mais baixo. Para o caso com  $q_{\parallel} = 0.174 \text{ \AA}^{-1}$ , o segundo pico é mais evidente, e com uma energia de cerca de 20 meV, o que está de acordo com os resultados obtidos experimentalmente.

Para vetores de onda menores que  $0,348 \text{ \AA}^{-1}$ , é possível observar um segundo modo. O segundo modo para vetores de onda maiores é suprimido pela largura mais acentuada do primeiro. É possível perceber que os tempos de vida de excitações com vetores de onda maiores são geralmente muito curtos, dificultando a observação e análise.

Neste capítulo mostramos que os recentes avanços experimentais têm possibilitado o estudo de diferentes modos de excitações de spin em sistemas multicamadas. O estudo teórico destas excitações a partir de parâmetros obtidos de cálculos de primeiros princípios permitiu descrever, com um grande grau de concordância com os resultados experimentais, a dispersão das ondas de spin e a largura a meia altura. Com a inclusão de um termo que descreve a penetração do feixe utilizado no experimento foi possível observar um espectro muito parecido com o obtido experimentalmente, e identificar um segundo pico para as excitações de spin devido a aplicação de um campo com vetor de onda pequeno.

## 5 *Dinâmica de Spin com uma nova abordagem para a estrutura eletrônica com o RS-LMTO-ASA*

Cálculos de Dinâmica de Spin são altamente sensíveis a modificações na descrição da estrutura eletrônica, isto pode ser observado comparando-se resultados de cálculos onde foi feita a aproximação de um orbital por sítio [15] e os nossos cálculos mais recentes. Melhorias na descrição da estrutura eletrônica são sempre importantes para descrever alguns fenômenos que não são observados com aproximações mais comuns. Como observado nos resultados obtidos no capítulo anterior, é possível ter concordância com os resultados experimentais tanto no aspecto qualitativo quanto quantitativo, tudo isso graças a uma boa descrição da estrutura eletrônica.

Os cálculos *ab initio* hoje são os que melhor descrevem a estrutura eletrônica de sistemas cristalinos. Quando tratamos os nossos sistemas multicamadas com parâmetros bulk perdemos muita informação sobre o que acontece realmente no sistema, como os efeitos de interface e de superfície, que são simplesmente perdidos. Um exemplo pode ser visto quando comparamos os momentos magnéticos do sistema Co/Pd usando os nossos cálculos com a LCAO empírica, e os cálculos *ab initio* usando a LDA, e observamos uma diferença significativa na descrição do momento magnético da superfície de Co. No LCAO empírico temos um momento mais baixo do que das outras camadas, enquanto que, usando o LDA temos um acréscimo do momento. Experimentalmente é observada uma perda da carga na superfície, o que implica numa diminuição no momento [47]. Os cálculos *ab initio* descrevem bem este fenômeno, enquanto que com os cálculos baseados na LCAO empírica, devido a imposição da neutralidade de carga com a carga igual a valência do átomo, não é possível chegar ao mesmo resultado.

Este problema na nossa abordagem poderia ser solucionado com uma alteração no nosso formalismo auto-consistente, descrevendo cada plano com uma carga igual a obtida a partir de cálculos DFT. Isto já seria suficiente para uma melhor descrição, mas sem

este resultado do cálculo *ab initio* ficaria inviável reproduzir este resultado. Este simples exemplo mostra uma limitação da nossa abordagem quando usamos parâmetros dos metais no seu estado bulk para descrever os sistemas multicamadas.

Como proposta já apresentada usamos cálculos DFT. Usando a abordagem do RS-LMTO-ASA para retirar parâmetros (*tight-binding*) TB para representar a estrutura eletrônica do nosso sistema pode-se obter resultados mais precisos. Nos cálculos do capítulo anterior, extraímos os parâmetros utilizados para obter o hamiltoniano *tight binding* do RS-LMTO-ASA e os usamos para descrever o hamiltoniano de átomos de cada um dos planos. Neste capítulo apresentaremos alguns resultados obtidos usando parâmetros que levam em conta termos da hamiltoniana também fora das ligações intra-planos. Esperamos com esta descrição obter uma descrição ainda com maiores detalhes do sistema.

## 5.1 Estrutura eletrônica no RS-LMTO-ASA

No capítulo de Teoria vimos como o sistema pode ser descrito a partir do formalismo RS-LMTO-ASA e como é feita a descrição da estrutura eletrônica a partir de parâmetros *tight binding*. Usamos estes parâmetros no capítulo anterior para descrever a estrutura eletrônica de cada plano do sistema estudado, o Co/Cu. Porém, ainda uma limitação é apresentada quando usamos somente estes parâmetros, eles são definidos como parâmetros que descrevem os hamiltonianos de cada plano, sem dar informações sobre as integrais de transferência entre sítios que pertencem a planos distintos.

Para descrever o *hopping* entre planos é necessário efetuar mais uma aproximação. Por exemplo, se queremos representar os saltos entre sítios de um mesmo material, mas que estão em planos diferentes não é necessário mudar os parâmetros utilizados para a descrição dos saltos entre sítios do mesmo plano. Em um caso onde tratamos um sistema bulk, isto não vai alterar em nada na nossa descrição. Porém quando trata-se de monocamadas, esta aproximação pode não levar em conta alguns efeitos. Por exemplo, o *hopping* entre sítios de Cu em planos diferentes, mas que estão nas proximidades da interface com o Co deve ser diferente de *hoppings* entre sítios mais internos do substrato de Cu, que são aproximadamente os mesmos dos *hoppings* intra plano. E entre sítios de materiais diferentes precisamos tratar os saltos com características dos parâmetros dos dois materiais. No caso do capítulo anterior fizemos uma média entre os parâmetros dos dois materiais, Co e Cu.

Para obtermos uma melhor descrição, também na interface, seria necessário saber

exatamente qual o valor das integrais de transferência nestas interfaces, e também entre planos de mesmo elemento que estão dispostos de forma diferente no sistema (é esperado que os *hoppings* entre dois planos de Co próximos a superfície sejam diferentes de Co mais internos) usamos outro conjunto de parâmetros também obtidos a partir do RS-LMTO-ASA. Quando o RS-LMTO-ASA trata os sistemas, uma matriz que representa o Hamiltoniano do sistema é escrita. Esta matriz é composta pelos valores dos *hoppings* entre orbitais  $s$ ,  $p$  e  $d$  para os átomos de cada elemento, entre eles e os primeiros e segundos vizinhos. Com estes parâmetros é possível obter uma descrição mais aprimorada da estrutura eletrônica do sistema, pois temos as integrais de transferência entre sítios do mesmo plano e de planos distintos.

Com os parâmetros obtidos a partir do cálculo *ab initio* descritos exatamente para o sistema em questão, não há a necessidade de um cálculo autoconsistente. Os parâmetros extraídos do RS-LMTO-ASA são descritos no espaço real, ou seja temos os  $H_{ij}^{\mu\nu}$ , e com uma transformada de Fourier, obtemos o  $H(\vec{k})$ , podemos portanto escrever a função de Green do sistema. Integrando a função de Green sobre a primeira zona de Brillouin obtemos a densidade de estados e conseqüentemente a ocupação por plano e magnetização, por exemplo.

Os parâmetros extraídos dos cálculos *ab initio* são essencialmente os termos do Hamiltoniano descrito no espaço real. É importante notar que os cálculos no espaço real não usam condições periódicas de contorno, como nos baseados na descrição no espaço recíproco, portanto precisamos de um número muito grande de átomos para que efeitos de borda não afetem os resultados. Para tanto, usamos um átomo por plano e que não está localizado na borda, e usamos as suas integrais de transferência para descrever o plano ao qual ele pertence.

De maneira resumida, obtemos o estado fundamental do sistema multicamada com o RS-LMTO-ASA, que escreve o Hamiltoniano utilizado para a descrição eletrônica do sistema numa base *tight binding* para os átomos do sistema. Utilizamos os termos do hamiltoniano de determinados átomos para representar os termos de todos os átomos da camada a que ele pertence. Com este hamiltoniano é possível escrever as funções de Green plano a plano e todas as propriedades já estudadas até aqui.

Com as susceptibilidades Hartree-Fock, que são convoluções de funções de Green, é possível obter as intensidades da interação coulombiana para os metais, como já visto no capítulo anterior, onde podemos relacionar  $U$  com a matriz inversa de  $\chi^{HF}$ . Com o valor de  $U$  é possível escrever uma equação que relaciona as susceptibilidades na aproximação

RPA com as susceptibilidades HF.

Neste capítulo trataremos de três sistemas para exemplificar o uso desta abordagem e como através dela podemos obter bons resultados, comparados aos experimentais. O primeiro sistema é o, já muito explorado, Co sobre Cu. Neste sistema trataremos o mesmo caso do capítulo anterior, onde consideramos 8 ML de Co depositadas sobre um substrato de Cu. O segundo sistema é formado por 2 ML de Co depositadas sobre um substrato de Pd. Neste caso, estudaremos novamente a nuvem de polarização no Pd e a relação de dispersão para este caso. Por último, investigaremos propriedades de excitações superamortecidas, paramagnons, que são observadas experimentalmente em Pd puro, e podem ser tratados a partir dos cálculos da susceptibilidade transversa.

## 5.2 Superfície de Co sobre Cu

Os sistemas baseados em monocamadas de Co sobre Cu já foram estudados nesta tese e os resultados obtidos foram publicados em conjunto com o grupo experimental do professor Ibach[1]. Os resultados obtidos tiveram grande concordância com os resultados experimentais, desde a descrição da constante de rigidez, dada pela relação de dispersão para pequenos vetores de onda, como para a descrição do segundo modo de onda de spin, já previsto teoricamente, mas não observado pelos experimentais. Graças aos avanços das técnicas empregadas, os resultados experimentais tem sido cada vez mais precisos, o que indica que fenômenos que antes poderiam ser suprimidos, devido a baixa resolução dos aparelhos, podem hoje ser observados.

Nesta seção apresentaremos uma possível abordagem, mais completa do que a do capítulo anterior, para a descrição da estrutura eletrônica e compararemos os principais resultados obtidos anteriormente com os obtidos com esta nova técnica de se descrever o sistema.

Os nossos cálculos baseados no RS-LMTO-ASA foram feitos com 5 monocamadas de Cu e 8 monocamadas de Co depositadas sobre as primeiras. Acima das camadas de Co foi acrescentada uma monocamada de esferas vazias. Destes cálculos extraímos a matriz que representa as integrais de transferência, já levando em conta as interações elétron-elétron para o sistema. Portanto, tem-se uma matriz para os elétrons com spin majoritário e uma matriz para os elétrons com spin minoritário. Procedendo da forma já descrita acima é possível descrever o sistema fazendo uso das funções de Green monoelétrônicas. A susceptibilidade Hartree-Fock, que depende somente de uma convolução entre funções de

Green com spins opostos, pode ser calculada e a partir dela obtemos a intensidade da interação elétron-elétron e a susceptibilidade na aproximação RPA, que como visto nos leva a densidade espectral dos modos de ondas de spin.

Como o sistema é exatamente o mesmo, só estamos utilizando parâmetros obtidos de forma diferente, mas para o mesmo cálculo, é de se esperar que as diferenças observadas nos resultados sejam decorrentes apenas da forma mais precisa de se descrever a estrutura eletrônica do sistema.

Quando estudamos as excitações de spin com as diferentes abordagens, os resultados não sofrem modificações significativas. Uma primeira figura para os resultados obtidos com as duas formas e que podemos comparar é a relação de dispersão na direção 110. Como visto no capítulo anterior, os resultados obtidos com a descrição plano a plano já mostravam uma grande concordância com os resultados experimentais. Na figura 29 podemos observar que as relações de dispersão são muito semelhantes e as constantes de rigidez são muito próximas.

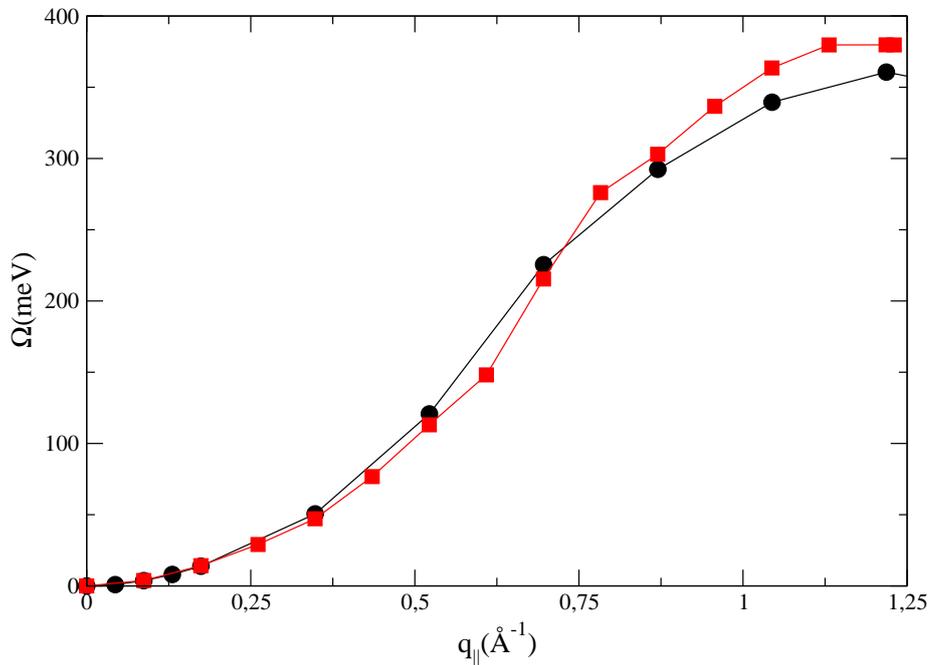


Figura 29: Relação de dispersão das ondas de spin, para os casos com a estrutura eletrônica descrita a partir da nova abordagem (pontos pretos) e com a abordagem anterior, descritas com os parâmetros do RS-LMTO-ASA para cada plano (pontos vermelhos).

A principal diferença entre as relações de dispersão obtidas a partir das diferentes abordagens se dá na região de pequenos comprimentos de onda. Podemos observar que

para grandes comprimentos de onda (vetores de onda próximos ao centro da zona) os resultados são muito semelhantes, o que também já era observado quando se comparava os resultados obtidos com a descrição do capítulo anterior com os resultados experimentais. Porém, para vetores de onda próximos a borda da zona há uma diferença que pode ser observada. Esta semelhança entre as curvas para vetores de onda pequenos indica que a constante de rigidez é muito pouco sensível a mudanças na descrição da estrutura eletrônica. Porém, as energias das excitações de ondas de spin com vetores de onda próximos a borda da zona são altamente sensíveis.

Uma característica importante apontada por grupos experimentais é que o crescimento de monocamadas de um material num substrato de material diferente, faz com que o material adsorvido cresça com parâmetro de rede próximo ao do parâmetro de rede do substrato. Esta diferença no parâmetro de rede dos planos adsorvidos implica também em uma distância entre planos diferente do parâmetro de rede do substrato no seu estado bulk. As distâncias entre planos diferente do parâmetro de rede intra-plano não foram consideradas nos nossos cálculos. Esta descrição da estrutura cristalina é uma das limitações que ainda temos.

A nossa proposta para descrever excitações de spin com uma descrição da estrutura eletrônica mais precisa mostrou que excitações de spin com vetores de onda grande são altamente sensíveis a pequenas modificações na descrição da estrutura eletrônica. Na região onde é possível comparar com os resultados experimentais, vimos que estas pequenas alterações não mudam de maneira significativa os resultados.

Quando comparados os nossos cálculos com a TDDFT, a TDDFT tem a vantagem de incorporar o cálculo da estrutura eletrônica diretamente no cálculo da dinâmica. Porém, quando obtemos resultados para o estado fundamental, obtidos a partir de um cálculo *ab initio*, obtemos também resultados com concordância com os resultados experimentais e podemos analisar os efeitos das alterações na descrição da estrutura eletrônica.

Uma das perspectivas seria conseguir descrever a estrutura cristalina do sistema com os íons relaxados. Com as distâncias entre os planos bem descritas, acreditamos que podemos obter resultados ainda mais precisos.

### 5.3 Superfície de Co sobre Pd

A superfície de Co depositada sobre Pd já foi estudada no capítulo de dinâmica de spin na presença de Pd. Aqui vamos fazer um breve estudo, de apenas um caso, onde temos

2 monocamadas de Co depositada sobre Pd. No RS-LMTO-ASA fizemos o cálculo com apenas uma camada de esfera vazia e consideramos 7 monocamadas de Pd não equivalentes sob o Co. Vamos comparar nesta seção os resultados obtidos com esta abordagem para a descrição eletrônica com os resultados obtidos quando usamos os parâmetros de bulk para os metais.

Quando usamos os parâmetros obtidos a partir de um ajuste para o caso bulk dos metais envolvidos nos cálculos, usamos para a intensidade da interação Coulombiana os valores de  $1 \text{ eV}/\mu_B$  para o Co e de  $0,76 \text{ eV}/\mu_B$  para o Pd, obtido a partir da observação da densidade de estados no nível de Fermi, e usando a relação  $U_{Pd\rho}(E_F) = 0.9$ . Aqui, como não é necessário realizar um cálculo auto-consistente, podemos a partir da susceptibilidade Hartree-Fock, obter um valor para a intensidade da interação Coulombiana, como visto. O valor obtido para o Co fica em torno de  $1,15 \text{ eV}/\mu_B$ . Para os planos de Pd, os valores ficam em torno de  $0,77$  e  $0,8 \text{ eV}/\mu_B$ , que se assemelha muito ao obtido anteriormente.

Os momentos magnéticos por átomo de cada plano com as duas abordagens também podem ser comparados a partir dos dados da figura 30. Podemos observar que o comportamento é muito parecido, porém como já discutido anteriormente, a magnetização do plano de Co da superfície é maior com esta nova abordagem, como o resultado experimental [47].

Para observar o espectro de excitações, novamente usamos a soma sobre todos os índices de planos para suprimir os modos que não sejam o uniforme. Na figura 31 temos o espectro obtido para diferentes valores de  $q_{\parallel}$  para a susceptibilidade transversa.

É possível obter uma relação de dispersão para pequenos vetores de onda, usando as duas abordagens. Na figura 32 podemos ver as duas curvas, usando os dois métodos para a descrição da estrutura eletrônica, para a relação de dispersão. Novamente, vemos que para vetores de onda pequenos, até cerca de  $0.35 \text{ \AA}^{-1}$ , os resultados são muito pouco sensíveis a pequenas alterações na descrição da estrutura eletrônica do sistema.

## 5.4 Paramagnons

Em sistemas paramagnéticos não se espera observar excitações coletivas de spin, porém há a previsão de que excitações super amortecidas possam existir. Doniach [45] em meados dos anos 70 já previa teoricamente que as excitações de spin independiam da natureza magnética do material, desde que ele tivesse uma alta susceptibilidade de Pauli. Especificamente para o caso do Pd, Doniach observou que poderia se obter uma

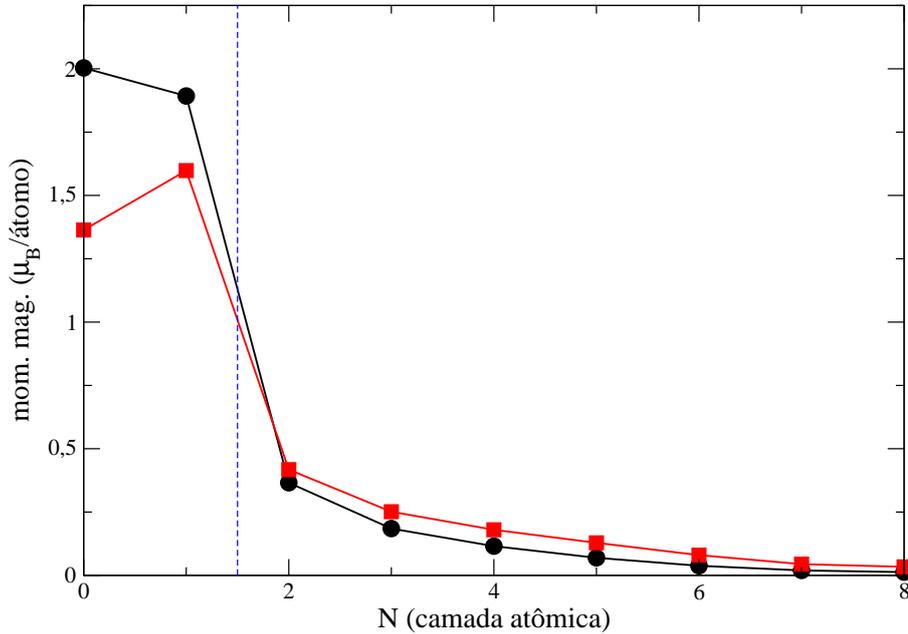


Figura 30: Magnetização por átomo em cada plano. Os pontos pretos indicam a magnetização obtida usando a nova abordagem e os vermelhos usando os parâmetros de bulk para a descrição da estrutura eletrônica. A linha vertical indica a interface entre Pd e Co.

relação espectral para diferentes vetores de onda indicando excitações super amortecidas, denominadas paramagnons.

Recentes estudos experimentais tem possibilitado a observação destas excitações em Pd. No trabalho de Double e colaboradores, mediu-se a seção de choque de neutrons em função de diferentes vetores de onda e foi observado que há uma energia de ressonância para diferentes vetores de onda[8].

Para estudar o Pd, procedemos da mesma forma descrita na seção anterior, com uma diferença no cálculo da intensidade da interação Coulombiana. Para o caso do Pd, que não é um metal magnético a susceptibilidade Hartree Fock não é, a princípio uma melhor escolha para se descrever a interação Coulombiana. O principal motivo é porque o Pd tem momentos magnéticos pequenos, e tem-se uma inversão de matriz para o cálculo de  $U$ . Esta matriz fica muito próxima de ser singular o que pode dar resultados superestimados para  $U_{Pd}$ . Para obter o  $U_{Pd}$  podemos usar a mesma relação usada anteriormente, que  $U_{Pd}\rho(E_F) \approx 0,9$ . Com esta relação obtemos um valor de aproximadamente  $0,76 \text{ eV}/\mu_B$ , muito próximo do resultado obtido anteriormente.

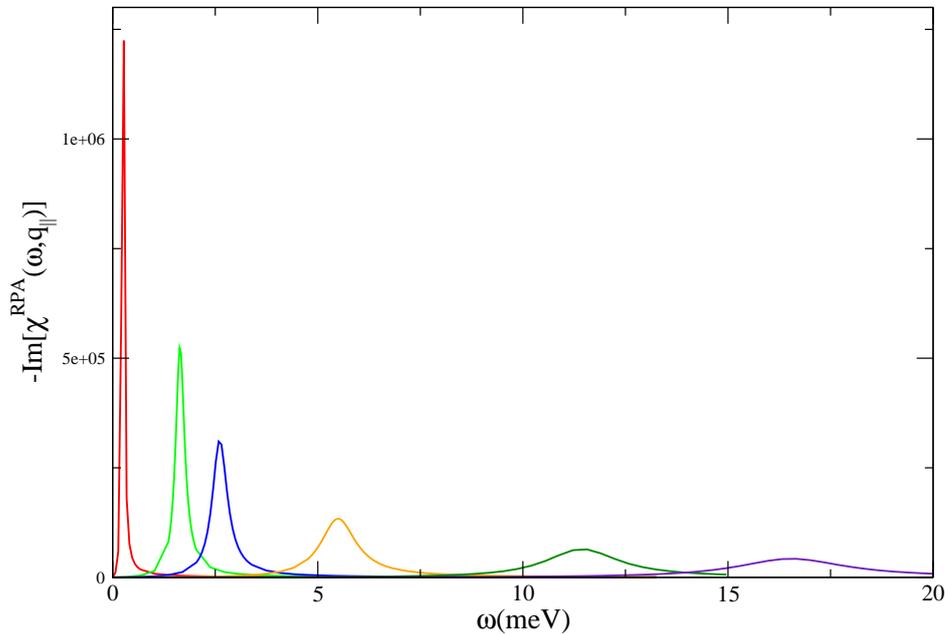


Figura 31: Espectro de excitações de spin para o Co sobre Pd. Os vetores de onda representados são respectivamente, em unidades de  $2\pi/a_0$ : 0,02, 0,04, 0,05, 0,07 0,1, 0,12.

Na figura 33 apresentamos o espectro de excitações no Pd, para diversos vetores de onda. As excitações no Pd não tem um comportamento semelhante ao das excitações em metais magnéticos, que podem ser facilmente ajustados por lorentzianas. A largura a meia altura desta excitação é muito grande, o que caracteriza este super amortecimento. Como a ordem da largura a meia altura é a mesma da altura do pico não é possível caracterizá-la da mesma forma que nos casos já estudados de Co e Ni. Uma outra característica importante para este tipo de excitação é que ela tem uma energia bem definida e diferente de zero para  $\vec{q}_{||} = 0$ . Em metais magnéticos é esperado que para excitações uniformes, na ausência de campo Zeeman, haja uma descontinuidade em  $\omega = 0$ .

A largura a meia altura destas excitações variam com o vetor de onda  $q_{||}$  como mostrado na figura 34. O comportamento pode ser ajustado por uma função quadrática, porém o comportamento da largura a meia altura em função do vetor de onda não é acompanhado pela energia de excitação. É observado também, na figura 34, um comportamento completamente diferente do esperado para um metal magnético, a largura a meia altura, que não é proporcional a energia de excitação. Fica evidente, portanto, que o comportamento destas excitações super-amortecidas não segue um padrão como nos casos onde tratamos magnons em sistemas metálicos magnéticos.

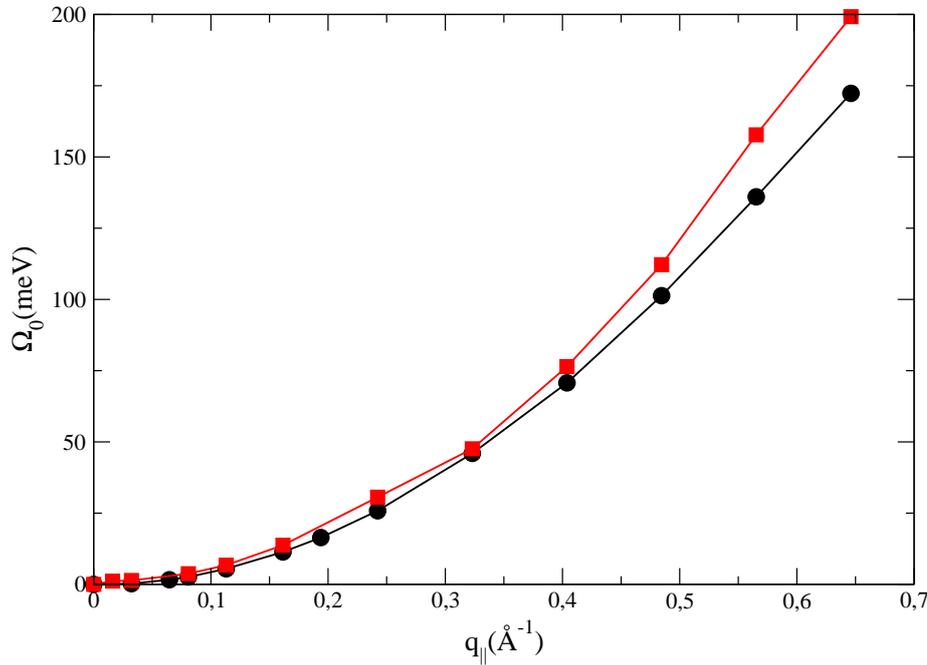


Figura 32: Relação de dispersão para o caso com 2 ML de Co sobre Pd. A curva preta é o resultado com os parâmetros de bulk para descrever as integrais de transferência. Os pontos vermelhos é com os parâmetros retirados do RS-LMTO-ASA com a nova abordagem.

Para compararmos com os resultados obtidos em [8], fizemos um estudo para determinados valores de energia, de como varia a resposta para diferentes vetores de onda. Na figura 35 podemos observar que há claramente um pico característico em um vetor de onda. Há, portanto, uma ressonância, que indica que aquele vetor de onda é o que excita a amostra com a energia característica.

Outra comparação que pode ser feita, é realizar um estudo semelhante para um sistema que já conhecemos bem o comportamento, com o caso do Co/Cu. Para diferentes energias variamos o vetor de onda  $\vec{q}_{||}$  e observamos o espectro de excitações. Obtemos para o valor da densidade espectral relacionado ao pico acústico os valores indicados na figura 36, variando-se  $q_{||}$  e fixando a energia.

É possível observar que para o caso onde tratamos Co/Cu, o espectro apresentado para uma energia fixa, tem um pico com uma largura bem menor do que para o caso de Pd puro. Observamos que o espectro para o caso do Co/Cu indica que para um dado vetor de onda temos uma energia de excitação muito bem definida. Para o Pd porém, o forte amortecimento da curva, nos mostra que um conjunto de vetores de onda pode

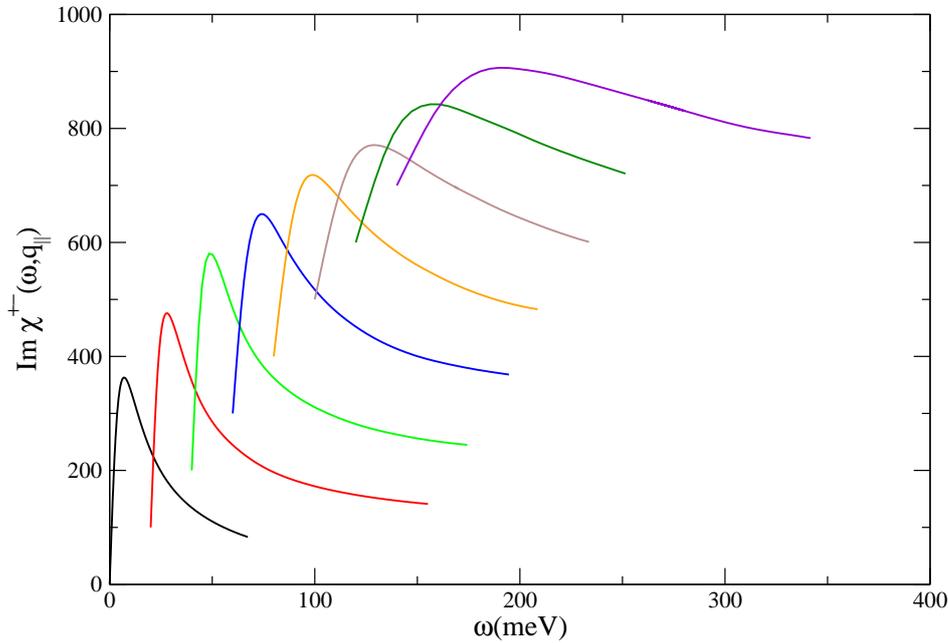


Figura 33: Espectro de excitações para diferentes vetores de onda. Da energia mais baixa para a mais alta, em unidades de  $2\pi/a_0$ , temos  $q_{||} = 0,01, 0,02, 0,05, 0,07, 0,1, 0,12, 0,15$ . Os espectros estão deslocados de 100 unidades para cima e de 20 meV para a direita para melhor visualização.

excitar o sistema com a dada energiacaracterística. Portanto, o vetor de onda responsável pela excitação com a energia característica não é muito bem definido.

Neste capítulo vimos que há a possibilidade de obtermos bons resultados para o espectro de excitações se tratarmos com detalhes a estrutura eletrônica. Com os recentes avanços nas técnicas experimentais, ficou cada vez mais necessário uma boa descrição do sistema para entendermos efeitos que estão ligados diretamente a estrutura eletrônica. Esperamos com esta nova maneira de se tratar os sistemas, conseguir identificar e analisar com maiores detalhes as excitações magnéticas em sistemas multicamadas.

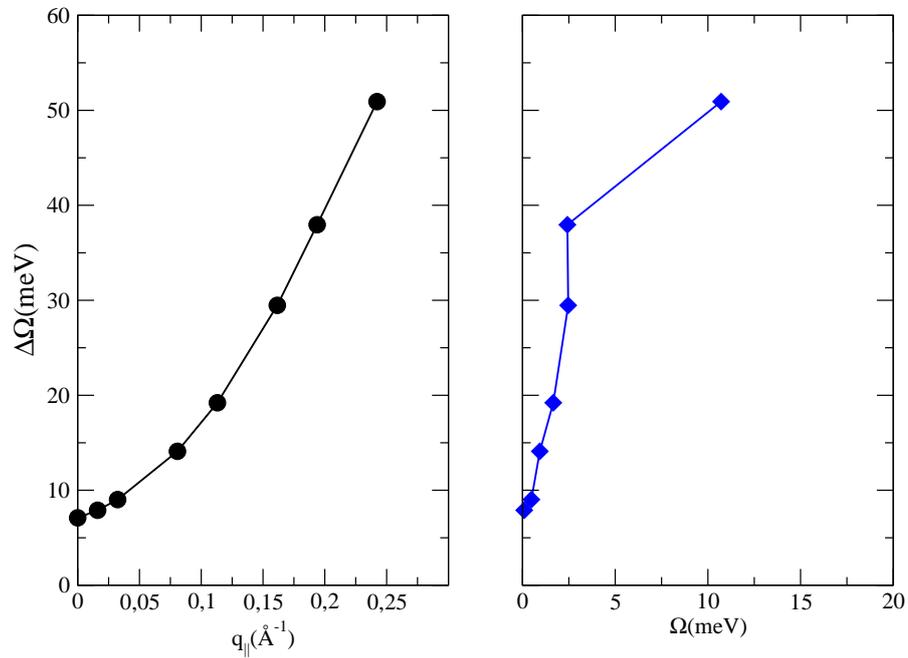


Figura 34: Largura a meia altura em função do vetor de onda (figura da esquerda) e em função da energia característica (figura da direita).

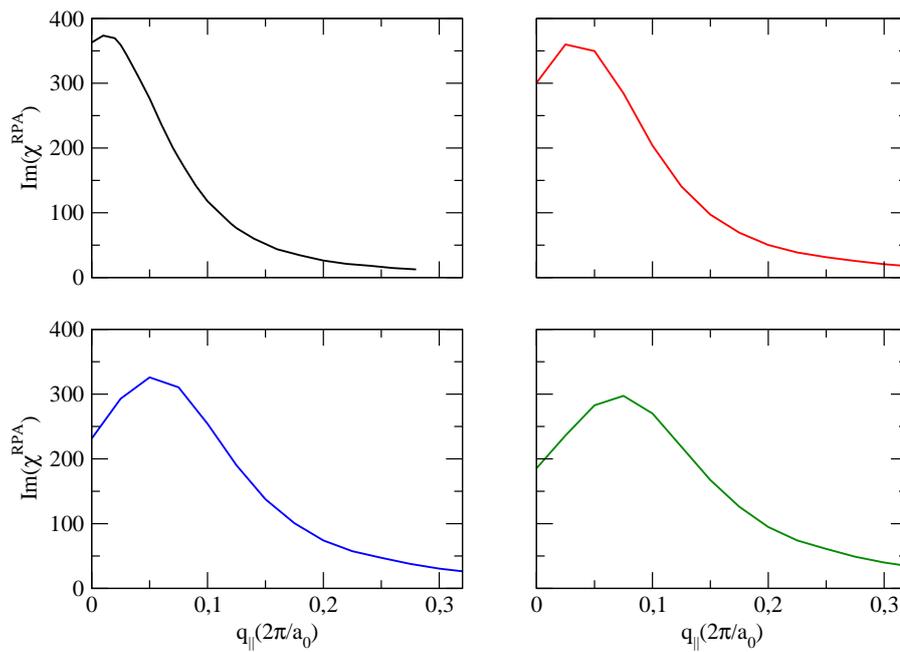


Figura 35: Densidade espectral de magnons em função do vetor de onda para diferentes energias. Na parte superior: 6,8 meV e 13,6 meV. Na parte inferior: 20,4 meV e 27,2 meV.

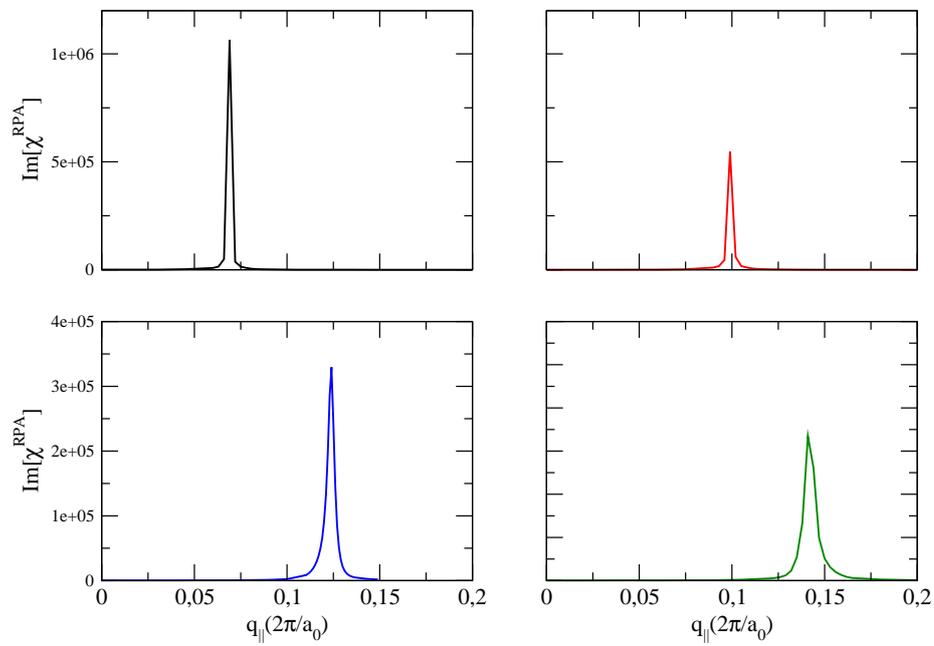


Figura 36: Densidade espectral de magnons em função do vetor de onda para diferentes energias, para o caso Co/Cu. Na parte superior: 6,8 meV e 13,6 meV. Na parte inferior: 20,4 meV e 27,2 meV.

## *Conclusões e Perspectivas*

Nesta tese estudamos a dinâmica de spin em sistemas metálicos numa combinação de multicamadas de metais magnéticos e metal não-magnético. O interesse principal foi no estudo de propriedades onde o Pd era o metal não-magnético, principalmente devido às peculiaridades deste material, que tem uma alta densidade de estados no nível de Fermi mas um estado fundamental paramagnético. Estudamos diversos fenômenos relacionados à dinâmica de spin, como o acoplamento de troca e dinâmico entre entidades magnéticas separadas por Pd e fenômenos de ressonância ferromagnética onde o Pd era o substrato. Foi feita uma medida do *spin pumping* analisando a largura a meia altura do espectro para sistemas de Co ou Ni sobre Pd. Observamos também a importância da inclusão do termo de interação Coulombiana na descrição do Pd.

Para o sistema Co/Cu, bastante estudado anteriormente, conseguimos interpretar resultados experimentais recentes que, devido ao grande aumento na resolução do espectrômetro eletrônico, possibilitou a observação de um outro modo de onda de spin neste sistema, que já havia sido previsto teoricamente, porém não observado. Implementamos uma forma de descrever este resultado a partir de um cálculo com LCAO empírico com parâmetros obtidos de um cálculo *ab initio* que descreve exatamente o sistema estudado.

Com a possibilidade de se obter resultados com uma melhor descrição da estrutura eletrônica, utilizamos parâmetros *ab initio* para tratar alguns sistemas baseados em Pd. Com parâmetros obtidos diretamente de um cálculo *ab initio*, que descreve exatamente o sistema e que envolvem as integrais de transferência entre sítios do mesmo plano e entre sítios de planos diferentes, observamos os efeitos de pequenas alterações na descrição da estrutura eletrônica nos resultados de dinâmica de spin. Estes parâmetros foram obtidos a partir de cálculos de primeiros princípios baseados no RS-LMTO-ASA. Para o sistema Co/Cu obtivemos resultados semelhantes aos obtidos anteriormente, com a descrição das ligações entre planos a partir dos parâmetros definidos para as ligações dentro do plano, para as excitações de spin com vetores de onda próximos ao centro da zona de Brillouin. Para os vetores de onda próximos da borda, observamos uma diferença significativa, indicando uma alta sensibilidade das energias de excitação para vetores de onda grandes a pequenas alterações na descrição da estrutura eletrônica.

O nosso trabalho teve como objetivo mostrar como descrever e estudar as excitações de spin em sistemas multicamadas com a melhor descrição possível para a estrutura eletrônica. Obtivemos bons resultados, quando comparados com os obtidos experimentalmente e com a última forma de implementação da descrição da estrutura eletrônica pretendemos obter resultados com maior concordância.

Uma outra característica importante, que não foi incluída nos nossos cálculos são as distâncias entre planos, que diferem do parâmetro de rede do sistema bulk. Cálculos *ab initio* permitem retirar dados para sistemas relaxados e é uma das propostas para continuarmos investigando as propriedades dinâmicas destes sistemas.

Uma outra propriedade do Pd que não foi inserida nos cálculos é a relevância do acoplamento spin-órbita. Por ser um metal com grande momento orbital é necessário uma descrição mais completa para um melhor entendimento dos fenômenos magnéticos relacionados a este material. Pretendemos incluir o acoplamento spin-órbita nos próximos cálculos que serão realizados e observar como o sistema se comporta com algum tipo de anisotropia. O nosso interesse, neste trabalho de tese, era observar como a intensidade da interação Coulombiana nos átomos de Pd afetariam nos resultados de grandezas relacionadas a dinâmica de spin quando comparados com sistemas já estudados e conhecidos, além da comparação com resultados obtidos desprezando esta interação elétron-elétron.

Temos em vista conseguir descrever qualquer sistema multicamada e também sistemas com adátomos, ou nanopartículas adsorvidas em substratos e conseguir analisar a dinâmica de spin em sistemas cada vez mais complexos.

## *Referências*

- [1] J. Rajeswari, H. Ibach, C. M. Schneider, A. T. Costa, D. L. R. Santos, and D. L. Mills. Surface spin waves of fcc cobalt films on cu(100): High-resolution spectra and comparison to theory. *Phys. Rev. B*, 86:165436, Oct 2012.
- [2] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. Von Molnar, M. L. Roukes, A. Yu Chtchelkanova, and D. M. Treger. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. *Science*, 294(5546):1488–1495, 2001.
- [3] J. A. Gupta, R. Knobel, N. Samarth, and D. D. Awschalom. Ultrafast manipulation of electron spin coherence. *Science*, 292(5526):2458–2461, 2001.
- [4] Mario Norberto Baibich, J. M. Broto, Albert Fert, F Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001) fe/(001) cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*, 61(21):2472, 1988.
- [5] Grünberg Binasch, Peter Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*, 39:4828–4830, 1989.
- [6] P. Wahl, P. Simon, Lars Diekhöner, V. S. Stepanyuk, P. Bruno, M. A. Schneider, and K. Kern. Exchange interaction between single magnetic adatoms. *Physical Review Letters*, 98(5):056601, 2007.
- [7] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, et al. Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles. *Science*, 300(5622):1130–1133, 2003.
- [8] R. Double, S. M. Hayden, Pengcheng Dai, H. A. Mook, James R. Thompson, and C. D. Frost. Direct observation of paramagnons in palladium. *Physical Review Letters*, 105(2):027207, 2010.
- [9] N. Nunomura, H. Hori, T. Teranishi, M. Miyake, and S. Yamada. Magnetic properties of nanoparticles in pdni alloys. *Physics Letters A*, 249(5):524–530, 1998.
- [10] Tovar Costa, A. C. de Castro Barbosa, and A. T. Costa. Giant magnetic moment dynamics in pd. *Physica Status Solidi (b)*, 241(10):2415–2418, 2004.
- [11] Y. Takahashi. Interlayer exchange coupling mediated by a nonmagnetic spacer layer with a large electron-electron exchange interaction. *Phys. Rev. B*, 56:8175–8182, Oct 1997.
- [12] Bret Heinrich, Yaroslav Tserkovnyak, Georg Woltersdorf, Arne Brataas, Radovan Urban, and Gerrit E. W. Bauer. Dynamic exchange coupling in magnetic bilayers. *Physical Review Letters*, 90(18):187601, 2003.

- [13] A. T. Costa, R. B. Muniz, and D. L. Mills. Theory of spin waves in ultrathin ferromagnetic films: The case of co on cu(100). *Phys. Rev. B*, 69:064413, Feb 2004.
- [14] R. B. Muniz, A. T. Costa, and D. L. Mills. Spin dynamics of itinerant electron ferromagnetic nanostructures. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 44(7):1974–1977, 2008.
- [15] L. H. M. Barbosa, R. B. Muniz, A. T. Costa, and J. Mathon. Spin waves in ultrathin ferromagnetic overlayers. *Phys. Rev. B*, 63:174401, Mar 2001.
- [16] R. B. Muniz and D. L. Mills. Theory of spin excitations in fe(110) monolayers. *Phys. Rev. B*, 66:174417, Nov 2002.
- [17] H. Tang, M. Plihal, and D. L. Mills. Theory of the spin dynamics of bulk fe and ultrathin fe (100) films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 187(1):23–46, 1998.
- [18] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [19] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [20] Erich Runge and E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52:997–1000, Mar 1984.
- [21] Neil W Ashcroft and N David Mermin. *Solid State Physics (Holt)*, volume 19761. 1976.
- [22] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, 94:1498–1524, Jun 1954.
- [23] D. A. Papaconstantopoulos. *Handbook of the band structure of elemental solids*. Plenum Press New York, 1986.
- [24] John Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 276(1365):238–257, 1963.
- [25] Aron J Cohen, Paula Mori-Sánchez, and Weitao Yang. Insights into current limitations of density functional theory. *Science*, 321(5890):792–794, 2008.
- [26] Simone S. Alexandre, Maurizio Mattesini, José M. Soler, and Félix Yndurain. Comment on“magnetism in atomic-size palladium contacts and nanowires”. *Physical Review Letters*, 96(7):79701, 2006.
- [27] Peter E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24):17953, 1994.
- [28] O. K. Andersen, O. Jepsen, D. Glötzel, F. Bassani, F. Fumi, and M. P. Tosi. Highlights of condensed matter theory. *North-Holland, Amsterdam*, page 59, 1985.
- [29] O. Krogh Andersen. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, 12:3060–3083, Oct 1975.

- [30] Pascoal R. Peduto, Sonia Frota-Pessa, and Michael S. Methfessel. First-principles linear muffin-tin orbital atomic-sphere approximation calculations in real space. *Phys. Rev. B*, 44:13283–13290, Dec 1991.
- [31] Angela Klautau. *Cálculos Ab Initio da Estrutura Eletrônica e Propriedades Magnéticas de Sistemas Metálicos Bidimensionais*. PhD thesis, USP, 2000.
- [32] Anders Bergman. *A Theoretical Study of Magnetism in Nanostructured Materials*. PhD thesis, Umeå University, 2006.
- [33] Roger Haydock. The recursive solution of the schrodinger equation. *Solid State Physics*, 35:215–294, 1980.
- [34] N. Beer and D. G. Pettifor. The recursion method and the estimation of local densities of states. In *The Electronic Structure of Complex Systems*, pages 769–777. Springer, 1985.
- [35] A. T. Costa, R. B. Muniz, S. Lounis, A. B. Klautau, and D. L. Mills. Spin-orbit coupling and spin waves in ultrathin ferromagnets: The spin-wave rashba effect. *Phys. Rev. B*, 82:014428, Jul 2010.
- [36] D. N. Zubarev. Double-time green functions in statistical physics. *Physics-Uspeski*, 3(3):320–345, 1960.
- [37] Filipe Guimarães. *Dinâmica de Spin em Nanoestruturas Metálicas*. PhD thesis, UFF, 2011.
- [38] A. T. Costa, Roberto Bechara Muniz, and D. L. Mills. Ferromagnetic resonance linewidths in ultrathin structures: A theoretical study of spin pumping. *Phys. Rev. B*, 73:054426, Feb 2006.
- [39] M. Etzkorn, P.S. Anil Kumar, R. Vollmer, H. Ibach, and J. Kirschner. Spin waves in ultrathin co-films measured by spin polarized electron energy loss spectroscopy. *Surface Science*, 566–568, Part 1(0):241 – 245, 2004. <ce:title>Proceedings of the 22nd European Conference on Surface Science</ce:title>.
- [40] R. Vollmer, M. Etzkorn, P. S. Anil Kumar, H. Ibach, and J. Kirschner. Spin-polarized electron energy loss spectroscopy of high energy, large wave vector spin waves in ultrathin fcc co films on cu(001). *Phys. Rev. Lett.*, 91:147201, Sep 2003.
- [41] D. L. R. Santos, P. Venezuela, R. B. Muniz, and A. T. Costa. Spin pumping and interlayer exchange coupling through palladium. *Phys. Rev. B*, 88:054423, Aug 2013.
- [42] Pascal Lederer and D. L. Mills. Electrical resistivity of dilute PdNi alloys; local exchange enhancement effects. *Phys. Rev.*, 165:837–844, Jan 1968.
- [43] S. Doniach and S. Engelsberg. Low-temperature properties of nearly ferromagnetic fermi liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 17:750–753, Oct 1966.
- [44] F. J. Himpsel. Angle-resolved measurements of the photoemission of electrons in the study of solids. *Advances in Physics*, 32(1):1–51, 1983.

- [45] S. Doniach. Theory of inelastic neutron scattering in nearly ferromagnetic metals. *Proceedings of the Physical Society*, 91(1):86, 1967.
- [46] Anna Delin, Erio Tosatti, and Ruben Weht. Magnetism in atomic-size palladium contacts and nanowires. *Physical Review Letters*, 92(5):057201, 2004.
- [47] A. Ney, P. Pouloupoulos, and K. Baberschke. Surface and interface magnetic moments of co/cu (001). *EPL (Europhysics Letters)*, 54(6):820, 2001.
- [48] E. Vescovo, C. Carbone, U. Alkemper, O. Rader, T. Kachel, W. Gudat, and W. Eberhardt. Spin-dependent electron scattering in ferromagnetic co layers on cu(111). *Phys. Rev. B*, 52:13497–13503, Nov 1995.
- [49] J. Foros, Georg Woltersdorf, B. Heinrich, and A. Brataas. Scattering of spin current injected in pd (001). *Journal of Applied Physics*, 97(10):10A714–10A714, 2005.
- [50] R. Urban, G. Woltersdorf, and B. Heinrich. Gilbert damping in single and multi-layer ultrathin films: Role of interfaces in nonlocal spin dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 87:217204, Nov 2001.
- [51] Yaroslav Tserkovnyak, Arne Brataas, and Gerrit E. W. Bauer. Enhanced gilbert damping in thin ferromagnetic films. *Phys. Rev. Lett.*, 88:117601, Feb 2002.
- [52] D. L. Mills. Ferromagnetic resonance relaxation in ultrathin metal films: The role of the conduction electrons. *Phys. Rev. B*, 68:014419, Jul 2003.
- [53] S. Lounis, A. T. Costa, R. B. Muniz, and D. L. Mills. Dynamical magnetic excitations of nanostructures from first principles. *Phys. Rev. Lett.*, 105:187205, Oct 2010.
- [54] M. Etzkorn, P. S. Anil Kumar, R. Vollmer, H. Ibach, and J. Kirschner. Spin waves in ultrathin co-films measured by spin polarized electron energy loss spectroscopy. *Surface science*, 566:241–245, 2004.