



Universidade Federal do Pará  
Instituto de Ciências Exatas e Naturais  
Faculdade de Física

# **Propriedades Magnéticas de Nanoestruturas de Pd Adsorvidas em Fe/Ir(111)**

Artemísia de Souza Weyl  
Orientadora: Dra. Angela Burlamaqui Klautau

Belém - Pará  
2019



Universidade Federal do Pará  
Instituto de Ciências Exatas e Naturais  
Faculdade de Física

**Propriedades Magnéticas de Nanoestruturas de Pd  
Adsorvidas em Fe/Ir(111)**

**Trabalho de Conclusão de Curso**

Artemisia de Souza Weyl

Belém - Pará

2019



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
FACULDADE DE FÍSICA

ATA DA APRESENTAÇÃO E DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO –  
TCC

Ata da sessão de apresentação e defesa de Trabalho de Conclusão de Curso para concessão de grau de Licenciado(a) Pleno(a) em Física, realizado às 10:00h do dia 13 de Dezembro de 2019, no Auditório do Laboratório de Física - Ensino, cuja orientação teve início em 01 de Dezembro de 2018 sendo intitulada: "**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOESTRUTURA DE Pd ADSORVIDAS EM Fe/Ir (111)**", contendo 45 páginas, que foi apresentado durante 30 minutos pelo(a) discente **Artemisia de Souza Weyl**, matrícula N° 201208140015 diante da banca examinadora aprovada pela Faculdade de Física do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal do Pará, assim constituída: Profa. Dra. **Ângela Burlamaqui Klautau** (Orientadora - UFPA), Prof. Dr. **Francisco Ferreira de Sousa** (FACFIS - UFPA), e Prof. Dr. **Ramon Cardias** (SPEC – CEA - CNRS). Em seguida o(a) mesmo(a) foi submetido à arguição, tendo demonstrado conhecimentos no tema objeto da proposta de TCC, favorecendo à banca examinadora apresentar contribuições para melhoras no desenvolvimento e decidir pelo conceito **EXCELENTE** do mesmo, bem como conceder o prazo máximo de 15 dias para serem efetuadas as modificações sugeridas pela banca, se for o caso, e em seguida a mesma será assinada por todos os membros. Para constar foram lavrados os termos da presente ata que lida e aprovada recebe a assinatura dos integrantes da banca examinadora e do(a) DISCENTE.

ORIENTADOR: Ângela K. Klautau

EXAMINADOR1: Francisco Ferreira de Sousa

EXAMINADOR 2: R. Almeida

DISCENTE: Artemisia de Souza Weyl

# ARTEMÍSIA DE SOUZA WEYL

## "PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOESTRUTURA DE Pd ADSORVIDAS-EM Fe/Ir (111)"

Monografia apresentada como requisito para obtenção do título de Licenciado Pleno em Física pela Faculdade de Física do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal Pará, submetida à apreciação da banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Orientadora:



Prof. Dr. *Ângela Buitamaqui Klautau*  
(FACFIS- ICEN – UFPA)

Examinador 1:



Prof. Dr. *Francisco Ferreira de Sousa*  
(FACFIS – ICEN – UFPA)

Examinador 2:



Prof. Dr. *Ramon Cardias*  
(SPEC CEA CNRS)  
(Université – Saclay, CEA Saclay)

Belém, 13 de Dezembro de 2019.

## Resumo

Neste trabalho, tivemos como foco o estudo das propriedades magnéticas de um sistema composto por nanoestruturas de Pd adsorvidas em uma monocamada de Fe sobre a superfície de Ir(111) (Fe/Ir(111)). O método utilizado foi o RS-LMTO-ASA (*Real Space - Linear Muffin-Tin Orbital - Atomic Sphere Approximation*), o qual é baseado na teoria do funcional da densidade (DFT). Estes sistemas constituídos por 1 até 7 átomos de Pd sobre o sistema Fe/Ir(111), de diferentes geometrias. Os valores de momento magnético induzido no Pd variaram entre  $0,35\mu_B$  e  $0,73\mu_B$ . Além disso, nós calculamos a interação de troca entre os átomos de Pd e Fe, levando em conta configuração magnética dos sistemas, onde obtivemos estados ferromagnéticos e também configurações não-colineares, dependendo da geometria do sistema.

Palavras chave: Nanoestruturas, Propriedades magnéticas, Estrutura eletrônica.

## **Abstract**

In this work, we focus on the study of magnetic properties of a system composed by nanostructures of Pd on a Fe monolayer on Ir(111). We used the RS-LMTO-ASA (Real Space - Linear Muffin-Tin Orbital - Atomic Sphere Approximation) ab – initio method based on density functional theory (DFT). We have studied systems composed from one to seven atoms of Pd, with different geometries on the Fe/Ir(111) surface. The induced magnetic moment values on Pd varied from  $0,35\mu_B$  to  $0,73\mu_B$ . We have also calculated the exchange interaction on Pd-Fe atoms and the magnetic configuration of the systems, where we have found ferromagnetic states and non-collinear configurations, depending only on the system geometry.

Key words: Nanostructures, Magnetic properties, Electronic structure

## Dedicatória

*“Aos meus pais, José e Cristina,  
pois foi pelo apoio deles que vivi até aqui.”*

*“Eu estou entre aqueles que pensam que a ciência tem uma grande beleza.”*

*Marie Curie*



# AGRADECIMENTOS

Foram longos e árduos anos de graduação, superei uma doença que me incapacitou durante anos, e mesmo assim eu batalhei e finalmente cheguei a este ponto, e por isso sou grata.

Aos meus pais, José e Cristina, por me ensinarem o valor do amor, da empatia ao ser humano, por estarem incansavelmente ao meu lado, me dando todo o suporte para estar aqui.

À minha orientadora Dra. Ângela Klautau, por não ter desistido de mim e acreditado no meu potencial, mesmo no meu momento mais difícil, por ser uma grande inspiração científica.

Aos meus colegas de pesquisa, Neto, Débora e Lorena, sempre prestativos, que me apoiaram bastante para chegar até aqui.

Aos meus irmãos, ao Krishna que sempre me protegeu, a Ulisses que foi uma motivação científica muito grande para mim. Se hoje percorro este caminho é também graças a ele.

Agradeço imensamente as minhas primas, Livia, Esther, Marina e Renata, por terem me abraçado e me protegido no núcleo familiar durante minhas dificuldades.

Às meus irmãos do coração, um dos maiores presentes que ganhei nesta vida, Jaqueline Corte Real e Petrus, obrigada por todo apoio, conselhos, conversas que me fizeram chegar até aqui, a presença é muito mais que importante, é tudo pra mim.

Agradeço pelos amigos que a física me presenteou, Aldo, Thays e Noel, por sempre torcerem por mim.

À Thaiany, minha companheira, pelo amor, pelo carinho, por me apoiar de diversas formas e me incentivar sempre para o melhor que posso ser.

Ao CENAPAD - SP pelo suporte computacional. Agradeço também ao CNPq pelo apoio financeiro.

E a “força”, essa grande entidade que nos rege de alguma forma e traça nossos caminhos a feitos grandes, que podem ser apenas nossos, ou contribuindo a nossa humanidade como um todo.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	11
<b>2</b>	<b>Breve Discussão: A Teoria Quântica em Problemas Com Muitos Corpos</b>	13
	.....	
2.1	O Problema quântico de muitos corpos . . . . .	13
2.1.1	Aproximação de Born Oppenheimer . . . . .	14
2.1.2	Teoria do funcional da densidade (DFT) . . . . .	15
2.1.3	Aproximação de densidade local (LDA) . . . . .	16
2.1.4	Sistemas spin polarizados . . . . .	17
2.1.5	Acoplamento spin-órbita . . . . .	19
2.2	O método RS-LMTO-ASA . . . . .	20
2.2.1	Processo autoconsistente generalizado no RS-LMTO-ASA . . . . .	21
2.3	Implementações do RS-LMTO-ASA para o estudo de sistemas específicos	22
2.3.1	Processo autoconsistente para superfícies metálicas . . . . .	22
2.3.2	Processo autoconsistente para uma impureza isolada em superfícies metálicas	24
2.3.3	Jij – Acoplamento de troca via o método RS-LMTO-ASA . . . . .	26
2.3.4	Magnetismo não colinear via o método RS-LMTO-ASA . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Resultados e discussões</b> . . . . .	29
	<b>Conclusões</b>	43
	<b>Referências bibliográficas</b>	44

# Capítulo 1

## Introdução

Desde milênios atrás, o magnetismo é observado, e sua descoberta aconteceu na região da Magnésia (e que deu nome ao fenômeno). O efeito “curioso” que a pedra magnetita ( $\text{Fe}_3\text{SO}_4$ ) tem de atrair certos materiais metálicos chamou atenção de pensadores, entre eles Lucrécio, que foi o primeiro a descrever de forma plausível os efeitos magnéticos em seu livro chamado *A Natureza das coisas*. Os efeitos magnéticos foram tratados no decorrer desse tempo com muita curiosidade e até como algo místico [1]. O fenômeno foi primeiramente conectado como algo científico através das idéias de William Gilbert em seu livro chamado *De Magnete*, que inclusive descreveu a Terra como um grande ímã [1]. No século XIX, finalmente se comprovou a ligação entre campos magnéticos e elétricos onde os mesmos foram unificados na teoria eletromagnética graças aos estudos de físicos como Oersted, Faraday, Ampère e Maxwell. Estes estudos apontavam para a geração de eletricidade a partir de campos magnéticos, quanto o inverso, causando uma explosão tecnológica que culminou na segunda revolução industrial e, logo, uso de efeitos diversos do eletromagnetismo [2]. Porém, com os avanços posteriores e a descoberta do núcleo atômico e dos elétrons, e que eles orbitam ao redor do núcleo atômico, a eletrodinâmica clássica não conseguia explicar a estabilidade nuclear, pois uma partícula carregada em movimento irradia, logo perde estabilidade. Somente no século XX, com a formalização da teoria da mecânica quântica [3], foi vista uma explicação para a estabilidade nuclear e, com isso, explicar o magnetismo inerente a certos materiais, que na época eram amplamente conhecidos e descritos como ferromagnéticos.

Tempos depois, com a formalização da teoria quântica, preocupando-se cada vez mais explicar diversas propriedades de materiais, a física da matéria condensada nasceu. Desde então, os estudos nessa área vêm gerando grandes

avanços na tecnologia. No que se diz respeito a área do estudo do magnetismo, a descoberta do magnetoresistência gigante, ainda na década de 80 [4], gerou uma busca na análise de novas geometrias e posicionamentos inter-atômicos para proporcionar um ganho de eficiência para materiais magnéticos que ajudam particularmente a informática e tecnologia de informação.

Entre as geometrias mais estudadas, atualmente temos os skyrmions. Estes são formações espirais magnéticas que apresentam alta mobilidade sob aplicação de uma corrente, que surge principalmente pelo acoplamento spin-órbita dos átomos dos materiais e a interação de Dzyaloshinskii–Moriya (DM), devido a uma quebra de simetria inversa, sendo esses previstos a mais de 25 anos [5]. Os skyrmions foram recentemente controlados e isolados em materiais [6], o interessante, é que estas formações geométricas possuem uma certa “elasticidade” em como seu magnetismo é dado, o que evita danos a aplicações de memória em computadores.

O estudo proposto neste trabalho de conclusão de curso, é o cálculo de nanoestruturas magnéticas de Pd adsorvidos em uma monocamada de Fe sobre Ir(111) sob um campo magnético e a temperatura no zero, através do método RS-LMTO-ASA (*Real Space - Linear Muffin - Tin Orbital – Atomic Sphere Approximation*) baseado na DFT (*Density functional Theory*). A motivação de estudar estes sistemas está no fato de sistemas compostos por monomacadas de Pd sobre Fe/Ir(111) serem materiais em que já foram observados Skyrmions e serem bastante promissores para aplicações tecnológicas [6]. No entanto, algumas questões básicas referentes as interações magnéticas destes sistemas ainda precisam ser mapeadas em maior detalhe.

Com relação a estrutura desse trabalho, apresentamos no capítulo 2 uma breve descrição do método RS-LMTO-ASA. No capítulo 3, serão apresentados os resultados encontrados neste trabalho. E por fim as conclusões.

# Capítulo 2

## Breve discussão: a teoria quântica em problemas com muitos corpos

### 2.1. O Problema de Muitos Corpos

O elétron pode ser tratado como uma partícula quântica, logo as suas informações podem ser descritas pela função de onda  $\Psi(\vec{r})$  de acordo com a equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (2.1)$$

sendo  $\hat{H}$  o operador Hamiltoniano, e E a energia.

O spin do elétron é uma grandeza quantizada importante. Ele é um fermion e logo pode assumir valores de  $\pm 1/2$  que se acopla ao momento magnético externo  $\mu_s$ . Sendo que o momento magnético é uma grandeza medida em magnetons de Bohr ( $\mu_B$ ) que tem valor de  $\mu_B/4\pi m_e$ . Outra contribuição para o magnetismo atômico é o movimento dos elétrons ao redor do núcleo, logo chamado de momento orbital ( $\mu_o$ ).

Para este caso, portanto o que é visto é um problema com muitos corpos. Este problema, é caracterizado por múltiplas interações do tipo elétron-elétron, elétron-núcleo, núcleo-núcleo, e logo o termo do Hamiltoniano  $H$ , em eletronsvolts, é escrito como segue:

$$H = -\sum_I \left( \frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{R}_I}^2}{2M_I} \right) - \sum_i \left( \frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}_i}^2}{2m_i} \right) + \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \left( \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right) + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \left( \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) - \quad (2.2)$$
$$e^2 \sum_{I,i} \left( \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \right),$$

onde o primeiro e segundo termo dizem respeito a parte nuclear e sua energia cinética e interações coulombianas e o terceiro e quarto item correspondem a parte eletrônica do sistema. E o ultimo termo diz respeito a interação elétron-núcleo. P que neste tipo de situação, a equação de Shrodinger não é trivial, de fato, se torna um problema extremamente complexo a ser resolvido. Se faz necessário fazer aproximações, muitas de base numéricas, que simplifiquem o problema a ponto deste ser solúvel em formalismo da mecânica quântica.

### 2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer [07], também conhecida como adiabática, é uma das primeiras a serem consideradas na resolução de problemas com muitos corpos. Esta refere-se em considerar a posição do núcleo fixo em relação aos átomos, pensamento fundamentado no raciocínio de núcleos serem mais massivos que elétrons, e estes respondem a disposição nuclear de forma relativamente instantânea, ou seja,  $\psi_{ele}(\vec{R}, \vec{r})$ . Isto nos permite desacoplar a parte eletrônica da parte nuclear da equação de Shrödinger e escrever desta forma:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \psi_{nuc}(\vec{R}, t)\psi_{ele}(\vec{R}, \vec{r}), \quad (2.3)$$

onde  $\psi_{nuc}(\vec{R}, t)$  refere-se a parte nuclear e  $\psi_{ele}(\vec{R}, \vec{r})$  a parte eletrônica. Com isto, é possível estudar o problema como o cálculo de estados estacionários de um sistema de elétrons se movendo em um campo eletrostático. Sendo sua Hamiltoniana descrita agora por:

$$H = -\sum_i \left( \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2M_i} \right) + \sum_{I,i} e^2 \left( \frac{Z_I}{R_I - \vec{R}_i} \right) + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \left( \frac{1}{r_i - r_j} \right), \quad (2.4)$$

Uma das soluções mais difundidas consiste em utilizar a teoria do funcional da densidade (*DFT – density functional theory*), método teórico que é tomado como base para este trabalho.

## 2.1.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A teoria do funcional da densidade (DFT) foi proposta por Hohenberg-Kohn [08], e se baseia no mapeamento sistemático ao problema de muitos corpos, tornando em um único problema de muitas partículas sob ação de um campo médio. A densidade eletrônica  $\eta_0(\vec{r})$  é proposta como variável fundamental do sistema, e através desta é possível encontrar a função de onda do estado fundamental  $\psi_0(\vec{r})$ , que é um funcional de  $\eta_0(\vec{r})$ , e a partir desta todos os observáveis físicos são descritos em termos deste funcional. A teoria se baseia em dois teoremas fundamentais:

- i. O potencial externo  $V_{ext}$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade  $\eta_0(\vec{r})$  a menos de uma constante aditiva.
- ii. O funcional Energia  $E(\eta)$  é mínimo quando  $\eta(\vec{r}) = \eta_0(\vec{r})$ .

Ou seja, para qualquer interação de origem coulombiana, o potencial externo é dependente do tipo de sistema tratado. Em sistemas com potenciais que se diferenciam em mais de uma constante, os potenciais irão produzir a mesma densidade, mas geram funções de onda do estado fundamental diferentes.

A partir destes teoremas foram propostas formulações matemáticas descritas por Kohn e Sham [09] para a resolução auto-consistente para obtenção da densidade eletrônica do estado fundamental  $\eta_0(\vec{r})$ . Considera-se um sistema multieletrônico com elétrons não interagentes, movendo-se imersos a um campo efetivo  $V_{eff}$ , descrito por termos eletroestáticos e de interação quântica descrita pela equação tipo Schrödinger seguir:

$$[-\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = \psi_i E_i(\vec{r}), \quad (2.5)$$

Esta é a equação de Kohn-Sham, sendo  $\psi_i$  a função de onda para cada elétron  $i$  com energia  $E_i$  e  $V_{eff}$  descrito por:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext} + 2 \int \frac{\eta(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + V_{xc}, \quad (2.6)$$

Sendo  $V_{ext}$  o potencial externo e  $V_{xc}$ , o potencial de correlação e troca (*Exchange- correlation*), e o termo a ser integrado é o potencial eletrostático entre os elétrons, também chamado de potencial de Hartree.

Podemos sintetizar desta forma o processo auto-consistente:

- Inicialmente é dado um valor inicial para a densidade eletrônica  $\eta_k(\vec{r})$
- A partir deste valor encontramos o potencial de Hartree,
- Adicionando os valores do potencial de troca e a contribuição nuclear obtemos o valor inicial do potencial efetivo ( $V_{eff}$ )
- A equação de Kohn-Sham é resolvida e determinamos a função de onda  $\psi_{i,k}(\vec{r})$  assim, obtém-se a uma nova densidade eletrônica:

$$\eta_{k+1}(\vec{r}) = \sum_i |\psi_{i,k}(\vec{r})|^2, \quad (2.6)$$

- É feita a média ponderada entre os valores  $\eta_k(\vec{r})$  e  $\eta_{k+1}(\vec{r})$ , estimando novo potencial efetivo e novas funções de onda.

O processo segue até que a densidade eletrônica de saída seja apenas de uma quantidade pré-estabelecida da densidade de entrada, neste momento teremos o cálculo convergido e autoconsistente

### 2.1.3 Aproximação de Densidade Local (LDA)

A DFT é bastante eficaz para o trato de sistemas eletrônicos, e todas as informações contidas sobre interações múltiplas entre corpos são concentradas no termo  $V_{xc}$ . Porém, em materiais reais, o termo de correlação e troca ( $V_{xc}$ ) não é conhecido a forma exata, sendo a modelagem necessária para que de alguma forma possamos conhecer o termo no sistema a ser estudado.

Os metais são sistemas não homogêneos de muitos elétrons, uma boa aproximação para estes é tomar o potencial  $V_{xc}$  como grandeza local, de forma a ser dependente da densidade eletrônica  $\eta(\vec{r})$  de ponto a ponto, variando com certa suavidade em cada ponto  $\vec{r}$ . para Kohn e Sham [09], isto se dá a equivalência sistemas homogêneos de gás de elétrons, e para estes conhecido



que os efeitos de correlação de troca são características locais. Assim a energia de correlação e troca é dada por uma integral no espaço:

$$E_{xc}[\eta] = \int \eta(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\eta(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.7)$$

Onde  $\epsilon_{xc}$  é a energia de correlação e troca por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade  $\eta(\vec{r})$ . Diante disto, o potencial de correlação e troca  $V_{xc}$  será:

$$V_{xc}[\eta] = \frac{d}{d\eta(\vec{r})} \{ \eta(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\eta(\vec{r})) \}, \quad (2.8)$$

Para esta aproximação chamamos de aproximação de densidade local (LDA – *Local Density Approximation*).

#### 2.1.4 Sistemas Spin – Polarizados

No tratamento de sistemas com polarização de spin, temos que projeções de spin diferentes possuem potenciais diferentes, podendo serem resolvidos de forma independente. Estes sistemas possuem densidade de magnetização definida pela diferença entre as densidades eletrônicas de spin up (bandas majoritárias,  $\eta^\uparrow(\vec{r})$ ) e spin down (bandas minoritárias,  $\eta^\downarrow(\vec{r})$ ). Logo de forma análoga a LDA, fazemos a aproximação de densidade local por spin (LDSA – *Local Spin Density Approximation*), a energia de correlação e troca na LDSA é:

$$E_{xc}[\eta] = \int \eta(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\eta^\uparrow(\vec{r}), \eta^\downarrow(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.9)$$

sendo  $\eta(\vec{r})$  a densidade total e as densidades de magnetização  $\eta^\uparrow(\vec{r})$  e  $\eta^\downarrow(\vec{r})$  independentes e potenciais de correlação e troca diferentes dados por:

$$V_{xc}^k = \frac{\partial}{\partial \eta^k} \{ \eta(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\eta^\uparrow(\vec{r}), \eta^\downarrow(\vec{r})) \}, \quad (2.10)$$

onde k corresponde  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ .

A fim de facilitar a obtenção do potencial de correlação e troca  $V_{xc}$ , podemos parametrizar o termo  $\epsilon_{xc}$ , e uma parametrização bastante utilizada nas circunstâncias de cálculos *ab initio*, é parametrização de Barth-Hedin [10].

Substituindo a densidade  $\eta(\vec{r})$  por uma matriz densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  temos:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{\eta(\vec{r})}{2} \mathbf{1} + \frac{m(\vec{r})}{2} \boldsymbol{\sigma}, \quad (2.11)$$

onde  $\boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\sigma}_x, \boldsymbol{\sigma}_y, \boldsymbol{\sigma}_z)$  representa a matriz de Spin de Pauli e  $\mathbf{1}$  uma matriz unitária 2x2. Desta forma a função de onda é representada por Spinors do tipo:

$$\psi_i(\vec{r}) = \begin{bmatrix} \alpha_i(\vec{r}) \\ \beta_i(\vec{r}) \end{bmatrix} \quad (2.12)$$

$\alpha_i(\vec{r})$  e  $\beta_i(\vec{r})$  são projeções de spin. A matriz densidade eletrônica, logo, é dada em função de spinors, temos:

$$\rho(\vec{r}) = \begin{pmatrix} |\alpha_i(\vec{r})|^2 & \alpha_i(\vec{r})\beta_i^*(\vec{r}) \\ \alpha_i^*(\vec{r})\beta_i(\vec{r}) & |\beta_i(\vec{r})|^2 \end{pmatrix}, \quad (2.13)$$

E as densidades de magnetização  $m(\vec{r})$  e carga  $\eta(\vec{r})$ , são expressas em relação a  $\psi_i(\vec{r})$

$$\eta(\vec{r}) = Tr[\rho(\vec{r})] = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.14)$$

$$m(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^\dagger(\vec{r}) \boldsymbol{\sigma}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}), \quad (2.15)$$

A eq. de Kohn-Sham, pode ser generalizada para um sistema de spin polarizados, através da expansão do  $V_{ext}$  como uma matriz 2x2.

$$[-\nabla^2 + V_{eff}^\sigma(\vec{r})] \psi_i(\vec{r}) = E_i^\sigma \psi_i^\sigma(\vec{r}), \quad (2.16)$$

decompondo o potencial efetivo  $V_{eff}$  em uma parte magnética,  $\mathbf{b}$ , e outra parte não magnética,  $V_{nm}$ , o Hamiltoniano de Kohn-Sham na aproximação LSDA é

$$H = (-\nabla^2 + V_{nm})\mathbf{1} + \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (2.17)$$

Um estudo adicional sobre o alinhamento dos spins desse sistema, é feito através da análise da energia de troca de troca  $J_{ij}$ . E além disso o acoplamento spin-órbita. A aproximação do tipo LSDA (*Local Spin Density of States*) é escalar relativística. Para se calcular anisotropias magnéticas e momentos orbitais, o acoplamento spin-órbita deve ser considerado para uma aproximação mais fiel a realidade. A forma mais simples feita pelo método que utilizamos, o RS-LMTO-ASA, é adicionar um termo spin-órbita a Hamiltoniana escalar relativística do sistema, sendo igualmente tratada de forma auto-consistente:

### 2.1.5 Acoplamento Spin-Órbita

Todas as considerações anteriores para a aproximação LSDA, incorporam apenas efeitos escalares relativísticos. Porém, para a obtenção de dados sobre momentos orbitais e anisotropia é necessário que o acoplamento spin-órbita seja incluso. Modela-se o problema através da equação de Dirac, porém para evitar toda a reformulação do problema estudado, é adicionado um termo de spin-órbita a Hamiltoniana escalar relativística [11-14]:

$$H = H_{sr} + \gamma L \cdot S, \quad (2.18)$$

onde  $H_{sr}$  é o termo escalar relativístico da Hamiltoniana,  $L \cdot S$  o fator auto-consistente e  $\gamma$  é o parâmetro de acoplamento spin-orbita que é escrito como:

$$\gamma \propto \frac{1}{R} \frac{\partial V}{\partial r}, \quad (2.18)$$

e tendo dependência no número atômico, sendo mais perceptível para núcleos mais pesados [11].

## 2.2 O Método RS-LMTO-ASA

Este trabalho consiste em utilizar o método autoconsistente de primeiros princípios (*ab initio*), fundamentado pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT), chamado RS-LMTO-ASA (*Real Space Linear Muffin-Tin Orbital Atomic Sphere Approximation*), o qual é baseado no formalismo LMTO-ASA (*Linear Muffin-Tin Orbital Atomic Sphere Approximation*) e calcula a estrutura eletrônica direto no espaço real, usando o método de recorrência [15-16].

O método RS-LMTO-ASA não requer simetria, devido a abordagem direta no espaço real. Por isso, é uma ótima alternativa para tratar sistemas de baixa simetria, como ligas, defeitos e impurezas em superfícies como os que serão apresentados neste trabalho.

O RS-LMTO-ASA é também linear, utiliza os orbitais muffin-tin e a aproximação de esfera atômica (ASA), em que a célula de Wigner- Seitz (WS) de cada região atômica é aproximada por uma esfera de WS com o mesmo volume daquela. Via o RS-LMTO-ASA a eq. de Kohn-Sham é mais precisa em torno de uma dada energia  $E_v$  que é geralmente tomada como centro de gravidade das bandas ocupadas *s*, *p* e *d*, onde se despreza termos de ordem  $(E - E_v)^2$  para que a eq. Kohn-Sham seja resolvida por meio da autoconsistência.

Escrevendo a matriz Hamiltoniana em termos da base ortogonal do LMTO-ASA na representação *tight-binding* (TB) temos:

$$H = \bar{h}(1 + \delta\bar{h})^{-1} + E_v, \quad (2.19)$$

Para  $\delta\bar{h}$  muito pequeno, pode-se expandir o termo  $(1 + \delta\bar{h})^{-1}$  em séries de potência como:

$$H = E_v + \bar{h} - \bar{h}\delta\bar{h} - \bar{h}\delta\bar{h}\delta\bar{h} - \dots, \quad (2.20)$$

Onde  $\bar{h}$  é uma matriz hermitiana dada por:

$$\bar{h} = \bar{C} - E_v + \bar{\Delta}^{\frac{1}{2}}\bar{S}\bar{\Delta}^{\frac{1}{2}},$$

e,  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$  são parâmetros de potencial, e  $\bar{S}$  é a matriz de estrutura do material, ambos na base TB. Para cálculos de primeira ordem, já se obtém a precisão

necessária para a descrição de bandas  $s$ ,  $p$  e  $d$  ocupadas e momento magnético. Reescrevemos então o Hamiltoniano considerando a primeira ordem como:

$$H = H^{(1)} = \bar{h} + E_v = \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2}, \quad (2.21)$$

Sabendo a matriz Hamiltoniana, podemos resolver o problema de autovalores dado por

$$(\bar{H} - E)u = 0, \quad (2.22)$$

Resta-nos agora resolver o problema de autovalores (equação 2.22), que é resolvido no espaço real usando o método de recorrência [16,17].

### 2.2.1 Processo Autoconsistente Generalizado no RS-LMTO-ASA

O método RS-LMTO-ASA utiliza-se de dois processos autoconsistentes interdependentes chamados de “parte geral” e “parte atômica”. Na parte atômica são calculados o potencial e os parâmetros de potencial ( $C_l$ ,  $\Delta_l$  e  $Q_l$ ). Resolve-se as equações *tipo-Schrodinger* no domínio das esferas *muffin-tin*, determinando assim sítios equivalentes que possuem mesmos parâmetros de potencial e quantidades dependentes como densidade de estado, ocupações, entre outros. Na parte geral é resolvido o problema de autovalores utilizando a Hamiltoniana de primeira ordem da eq. 2.22, fazendo uso dos parâmetros obtidos na parte atômica, assim solucionamos equações *tipo-Schrodinger* no material de estudo e obtemos as densidades de estados.

As convenções para resolução da parte geral e atômica são vistas em [16,17]. Serão apresentadas aqui somente as implementações para se utilizar o método para cálculo de sistemas específicos.

## 2.3 RS-LMTO-ASA para o estudo de sistemas específicos

As regras anteriores são gerais para o processo autoconsistente, que é comum a todos os sistemas metálicos, porém, com diferenças no nível de Fermi,  $E_F$ , e no potencial eletrostático,  $V_{mad}$  [15-17] que são determinados para cada tipo de sistema específico. Ou seja, existem diferenças nos procedimentos de cálculo da estrutura eletrônica para bulks, superfícies, impurezas em superfícies, e outros sistemas metálicos que se referem a sistemas com quebra de simetria.

### 2.3.1 Processo autoconsistente para superfícies metálicas

Pelo RS-LMTO-ASA, simulamos um *cluster* com alguns milhares de átomos, cujos sítios são posicionados em planos atômicos paralelos a direção de corte de interesse para o estudo: [001], [110] ou [111], representando assim a estrutura semi-infinita deste sistema metálico, construindo assim a superfície de interesse.

Em nossos cálculos, considera-se a possível transferência de uma pequena quantidade de carga para as zonas externas a esfera de Wigner-Seitz dos átomos desta superfície, e inclui-se uma ou duas camadas de esferas vazias (ESF-1 e ESF-2) com o propósito de simular uma região de vácuo, de forma auto-consistente, conseguimos encontrar a densidade de cargas na vizinhança da superfície.

Levando em conta a conservação de carga, e a transferência de cargas para a área de vácuo, a superfície fica carregada de forma positiva, levando a indução de um efeito capacitivo, que modifica o potencial eletrostático em regiões mais distantes e desloca o nível de Fermi, onde o mesmo é dependente do valor de transferência de carga na superfície [32,33]. Evitando este deslocamento do nível de Fermi, redefine-se a escala de energia, de forma que o potencial em sítios distantes seja nulo.

Fixa-se o nível de Fermi ( $E_F$ ) no valor encontrado no cálculo autoconsistente para o *bulk* do material ligado a parte semi-infinita do sistema metálico, subtraindo o potencial de todas as camadas pelo potencial  $V_{bulk}$ , evitando o deslocamento do nível de Fermi.

A energia de Fermi  $E_F$  para o material *bulk*, é determinada pela equação abaixo:

$$\sum_{RL} \int^{E_F} N_{RL}(E) dE = Q_V, \quad (2.23)$$

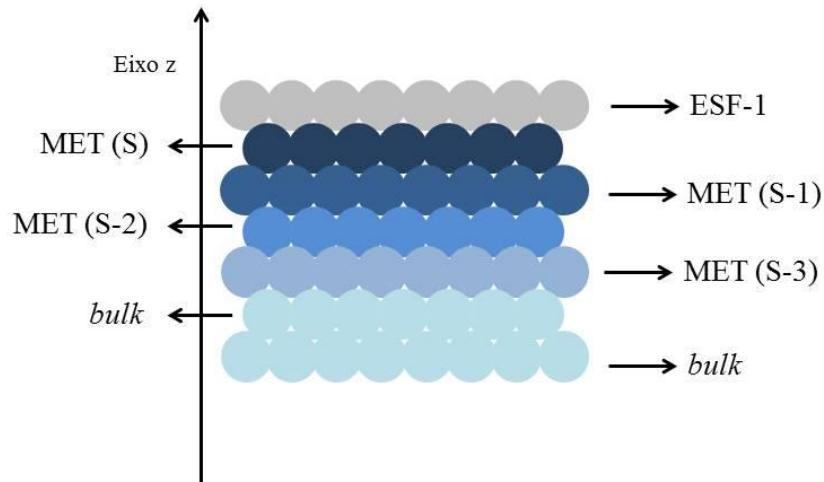
sendo  $Q_V$  a carga de valência.

Fixado o nível de Fermi, dentro do processo autoconsistente, podemos calcular as densidade de estados locais (LDOS) e determinar a transferência de carga em cada sítio, inclusive nas esferas vazias.

Para sistemas cristalinos deve-se considerar o potencial de Madelung, que é determinado pela soma de Ewald[18], onde considera-se as contribuições de multipolares de potencial mais a carga em cada esfera. Em sistemas bidimensionais, cada camada possui um potencial eletrostático diferente, então o potencial de Madelung  $V_{mad}$  será determinado considerando as transferências de carga na soma de Ewald bidimensional de Skriver [18-19].

Espera-se que camadas mais afastadas da superfície (no interior do material) não sintam os efeitos de superfície, assim mantenham as propriedades inerentes ao material *Bulk*, logo os parâmetros  $\Delta$  e  $C$ , para camadas mais afastadas serão os mesmos do *bulk*. Inclui-se ao cálculo autoconsistente as camadas mais próximas da superfície.

Estrutura-se o sistema com camadas de esferas vazias, para simular uma região de vácuo, abaixo delas a superfície metálica (S) e as  $n$  camadas metálicas (S-1, S-2, S-3 ... S-n),  $n$  é dado pelo numero de camadas que se diferenciam em LDOS do parâmetro de *Bulk*. A figura 2.1 ilustra este sistema.



**Figura 2.1** – Representação esquemática de uma superfície genérica perfeita

### 2.3.2 Processo autoconsistente para uma impureza isolada em superfícies metálicas

Insere-se então esse parâmetro ao cálculo convergido anteriormente. em pormenores, para cálculo de impurezas na superfície é importante ter o cálculo da superfície sem defeito convergido, calculando a partir dessas as mudanças de distribuição eletrônica.

Tomando o nível de Fermi do material *bulk*, que não será alterado para a inserção da impureza, define-se os valores dos potenciais eletrostáticos, das transferências de cargas e dos parâmetros de potencial para os sítios distantes da impureza, que não serão afetados pela presença deste.

Tendo incluído a impureza na superfície, determina-se as transferências de carga  $\Delta Q$  e os potenciais  $V_E$  relativos a impureza , por:

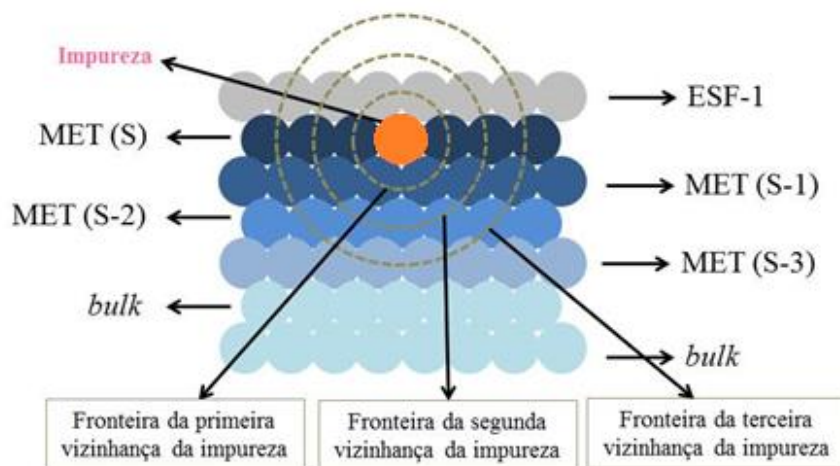
$$\Delta Q = \Delta Q_{sup} + \Delta Q_{local}, \quad (2.24)$$

$$V_E = V_{Esup} + V_{Elocal}, \quad (2.25)$$

$\Delta Q_{sup}$  e  $V_{Esup}$  referem-se as transferências de cargas e os potenciais eletrostáticos obtidos para a superfície livre, respectivamente, e  $\Delta Q$  e  $V_E$  reprehensive sobre às transferências de cargas e os potenciais correspondentes a impureza.



O sistema ilustrado na figura 2.2 é uma impureza em uma superfície com uma camada de esferas vazias, onde o defeito é colocado no centro da superfície MET(S).



**Figura 2.2** – Representação esquemática de uma superfície com a inclusão de uma impureza substitucional na camada MET (S). Cálculo autoconsistente de *single site* no RS-LMTO-ASA.

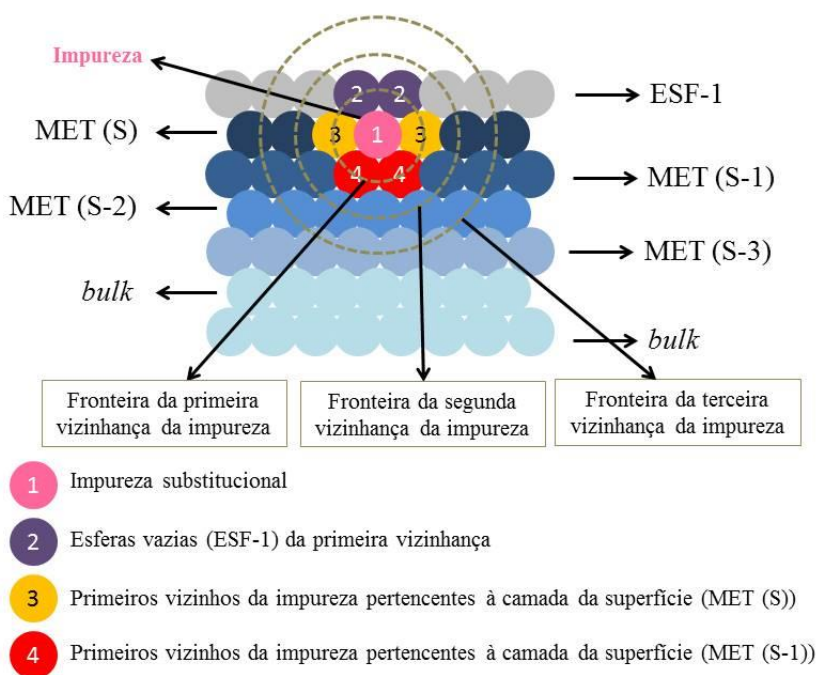
Inicia-se fixando o valor do nível de Fermi relativo ao sistema *bulk*. Tomando uma superfície sem defeitos e convergida e substituímos um átomo da camada MET(S) por outro átomo de uma espécie atômica diferente. Em seguida estima-se um valor inicial para o potencial no sítio da impureza e assim construímos a Hamiltoniana. Chamamos este de *sítio único* ou *single site*, pois potenciais relativos a demais átomos das outras camadas são os mesmos da superfície convergida sem defeitos.

Em seguida, processa-se a parte geral e atômica do processo autoconsistente e determina-se a LDOS,  $N_{RL}(E)$ , e assim a transferência de carga  $\Delta Q$  é calculada integrando  $N_{RL}(E)$  até o nível de Fermi como descreve a equação. 2.23.

Continuando o processo, determina-se a transferência de carga  $\Delta Q_{local}$  no sítio da impureza substituindo  $\Delta Q_{sub}$  na equação 2.24. Logo o excesso de cargas é distribuído na primeira vizinhança da impureza, obedecendo à lei de conservação da carga, o potencial eletrostático  $V_{Elocal}$  no sítio da impureza será determinado pela forma da transferência de cargas. Obtido  $V_{Elocal}$ , adicionando  $V_{Esup}$  e determina-se  $V_E$  (equação. 2.25). Com este resultado, calcula-se os

novos parâmetros de potencial para uma nova Hamiltoniana, repetindo o processo até o cálculo convergir.

Tendo-se o processo *single site* convergido, obtém-se as propriedades para a impureza estudada. E para efeitos melhores de resultado, pode-se incluir os primeiros vizinhos não equivalentes da impureza, usando agora potenciais convergidos para o *single site*, recalcula-se os parâmetros de potencial dos primeiros vizinhos até a zona onde não teremos o efeito de transferência.



**Figura 2.3** – Representação esquemática de uma superfície onde há inclusão de uma impureza substitucional na camada MET(S) e seus primeiros vizinhos que estão inclusos no cálculo autoconsistente do RS-LMTO-ASA.

### 2.3.3 Jij – Acoplamento de troca via método RS-LMTO-ASA

Certos sistemas magnéticos nem sempre podem ser descritas somente pela suscetibilidade, analisando que há outras duas interações com certa relevância e que influenciam fortemente nessas configurações. Escreveremos a Hamiltoniana efetiva clássica recorrendo ao modelo de Heisenberg [21], para calcular a interação magnética entre dois sítios na configuração magnética, descrita por:

$$H = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{s}_i \cdot \hat{s}_j, \quad (2.26)$$

sendo  $\hat{s}_i$  o vetor unitário que indica a direção e o sentido do momento magnético de *spin* no sítio  $i$  e  $J_{ij}$  a interação de troca entre os momentos localizados entre  $i$  e  $j$ . O modelo de Heisenberg é apropriado para tratar sistemas cujo os momentos magnéticos são localizados e que tem certas flutuações de spin de elétrons itinerantes.

Aqui a interação de troca  $J_{ij}$  será determinada pelas equações de Liechtenstein-Katsnelson [22], que calculam as rotações infinitesimais dos sítio  $i$  e  $j$  aplicando o teorema da força.

Na abordagem do método RS-LMTO-ASA, a interação de troca será tratada de forma similar, entretanto, será escrita em termos das funções de Green, as que possuem dimensão de inverso de energia [23]. Pela representação ortogonal do LMTO-ASA, utiliza-se a relação entre as funções de Green verdadeiras e auxiliares [24-25], na qual a segunda derivada da função potencial é zero, assim determinando:

$$J_{ij} = \frac{ImTr}{4\pi} \int_{-\infty}^{E_F} dE [\delta_i(E) G_{ij}^{\uparrow\uparrow}(E) \delta_j(E) G_{ij}^{\downarrow\downarrow}(E)], \quad (2.27)$$

sendo  $Tr$  o traço sobre os índices do orbital ( $l = 0, 1$  e  $2$  ou  $s, p$  e  $d$ , respectivamente),  $G_{ij}^{\sigma\sigma}$  o propagador do spin  $\sigma$  entre os sítios  $i$  e  $j$  de uma configuração ferromagnética e  $\delta_{ii}$  a matriz diagonal dos índices orbital com os elementos definidos por

$$\delta_{ii}(E) = \frac{C_{ii}^{\uparrow} \Delta_{ii}^{\uparrow} - C_{ii}^{\downarrow} \Delta_{ii}^{\downarrow} + (\Delta_{ii}^{\downarrow} - \Delta_{ii}^{\uparrow}) E}{(\Delta_{ii}^{\uparrow} \Delta_{ii}^{\downarrow})^{1/2}}, \quad (2.28)$$

onde  $C_{ii}^{\sigma}$  e  $\Delta_{ii}^{\sigma}$  são parâmetros de potencial do sítio  $i$  na base ortogonal. É importante observar que se  $\Delta_{ii}^{\downarrow} = \Delta_{ii}^{\uparrow}$ ,  $\delta_{ii}$  torna-se independente da energia, conseqüentemente ficando em função apenas da diferença entre os centros de bandas spin-up e spin-down.

Logo classifica-se a configuração magnética como ferromagnética (FM), para  $J_{ij} > 0$ , e como antiferromagnética (AF), para  $J_{ij} < 0$ , independente de qual tenha sido a configuração inicial, FM ou AF.

#### **2.3.4 Magnetismo não colinear via método RS-LMTO-ASA**

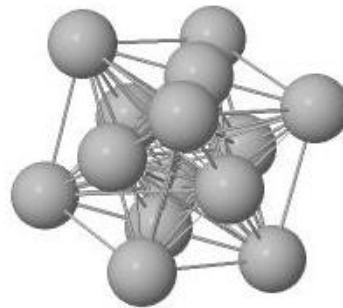
O magnetismo não colinear ocorre quando os vários momentos magnéticos não se alinham a um eixo principal de magnetização observa-se experimentalmente por meio da técnica SP-STM[6] de estruturas magnéticas não colineares. Teoricamente existem diferentes métodos capazes de tratar o magnetismo não colinear de sistemas periódicos e átomos livres, porém, poucos são os métodos capazes de tratar o magnetismo não colinear de sistemas com quebra de simetria. Das abordagens que tratam o magnetismo não colinear, uma permite a não colinearidade inter-atômica, outra permite a magnetização não-colinear inter-atômica esta usualmente aplicada para sistemas periódicos, utilizaremos esta última abordagem.

O RS-LMTO-ASA é um dos poucos métodos capazes de tratar o magnetismo não colinear em materiais com quebra de simetria, ele trata da magnetização interatômica, isto é, considera um único eixo de quantização para cada sítio atômico. Esta descrição específica pode ser lida em [26].

# Capítulo 3

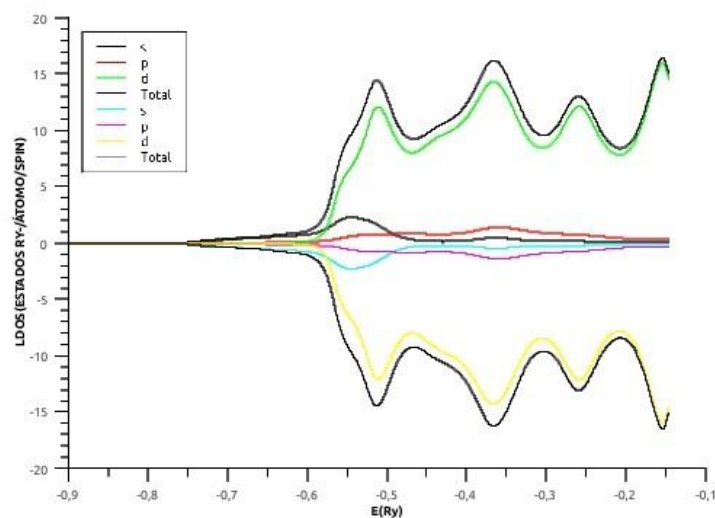
## Resultados e Discussões

Primeiramente a critério de modelagem, fizemos os *bulks* para Pd, Fe e Ir. Para o Pd simulamos uma rede cúbica de faces centradas com aproximadamente 7400 átomos e parâmetro de rede experimental de 3,89 Å.



**Figura 3.1: Estrutura da célula unitária convencional Fcc do Paládio (Pd).**

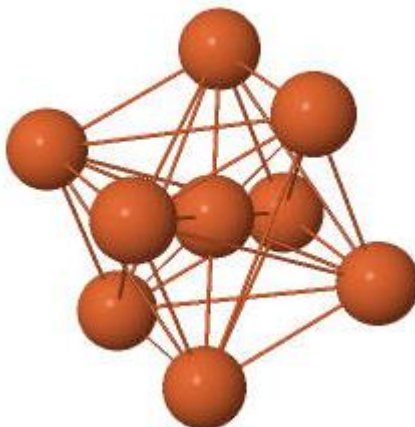
Fazendo o cálculo de estrutura eletrônica, obtivemos a seguinte densidade de estados local:



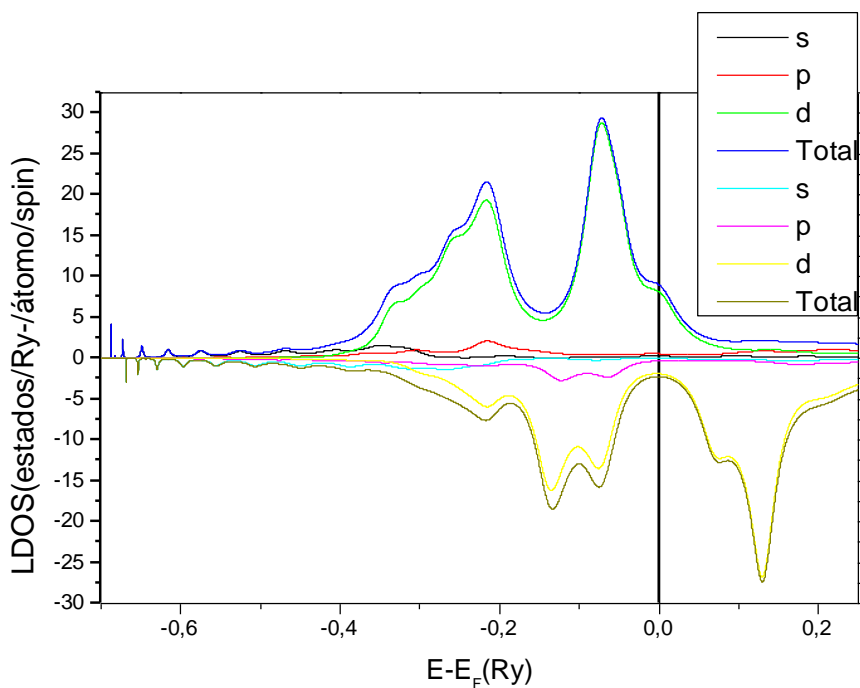
**Figura 3.2: Densidade de estados local (LDOS) para o Pd Bulk.**

Como é esperado o Pd não é magnético, concordando com parâmetros experimentais da literatura [21], pois a LDOS das bandas minoritária (Down) e majoritária (Up) são iguais.

Para o Fe *bulk*, simulamos uma rede cúbica de corpo centrado (bcc) com aproximadamente 7500 átomos e parâmetro de rede experimental de 2,870 Å. (ver figura 3.3)



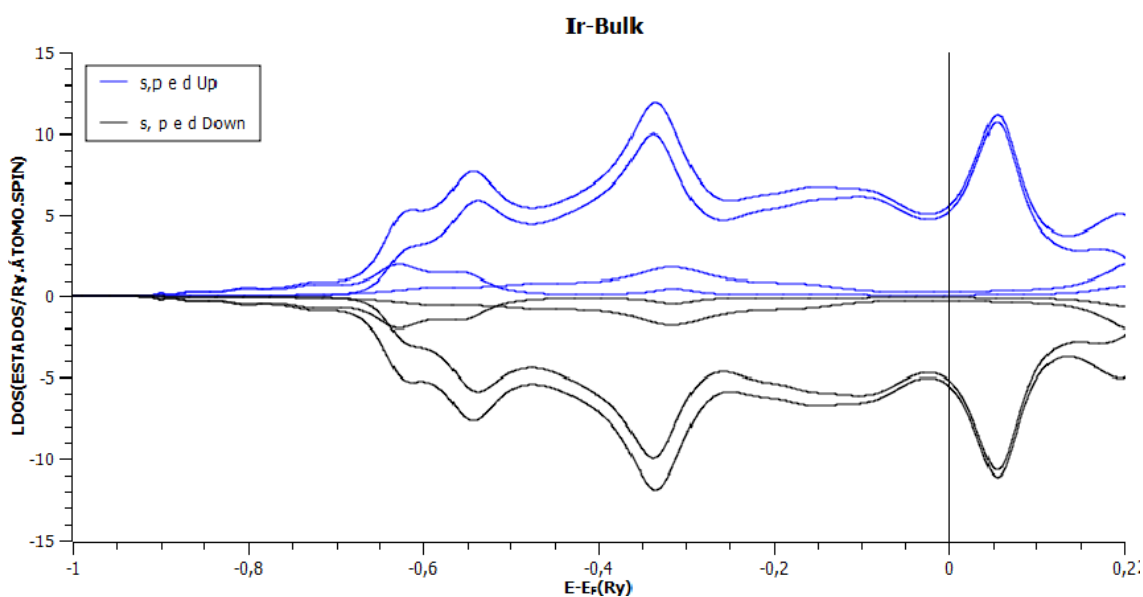
**Figura 3.3: Estrutura da célula unitária convencional Bcc do Ferro (Fe) bulk.**



**Figura 3.4: Densidade de estados local (LDOS) para o Fe Bulk.**

Para o Fe *bulk*, em concordância com os parâmetros experimentais que encontramos na literatura científica [3,21], obtivemos a LDOS mostrada na figura 3.4, onde a LDOS da banda minoritária (*down*) é levemente deslocada para valores mais altos em energia, em comparação com a LDOS da banda majoritária (*Up*), o que leva a um momento magnético de  $2,29 \mu_B$ , uma vez que o momento de spin ( $m_S$ ) é dado pela diferença entre as ocupações das bandas majoritárias ( $n\uparrow$ ) e minoritária ( $n\downarrow$ ),  $m_S = n\uparrow - n\downarrow$ , e a integral da LDOS da banda majoritária é igual a ocupação desta banda  $n\uparrow$ , e analogamente para LDOS da banda minoritária,  $n\downarrow$ .

Finalmente para Ir Bulk, material que adotamos o nível de fermi do *bulk*, utilizou-se um arranjo Fcc de 7386 átomos. Mostramos a seguir a LDOS do Ir:



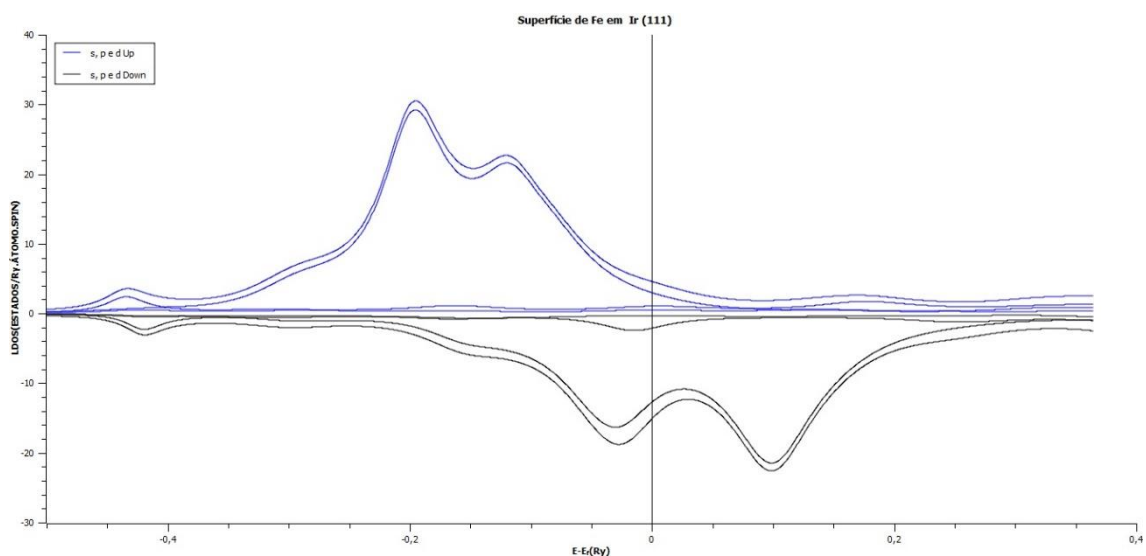
**Figura 3.5: Densidade de estados local (LDOS) para o Ir “bulk”.**

Destacamos agora os resultados do cálculo de estrutura eletrônica para uma monocamada de Fe sobre a superfície de Ir(111).

Começamos a efetuar a realização de cálculos de adátomos de Pd sobre uma monocamada de Fe sobre o Ir(111), pois estes tem um sistema interessante, onde apresenta a  $T=4,2K$  e  $B=0$  uma configuração spin-espiral. Em campos  $1T \leq B \leq 1,4T$  surge a configuração tipo skyrmion nesses materiais, até a saturação FM em  $B=2,0T$  [6].

Primeiramente foi feita uma simulação computacional de uma monocamada de Fe sobre uma superfície de Ir(111) com a proposta de obter a densidade de estados local desse sistema.

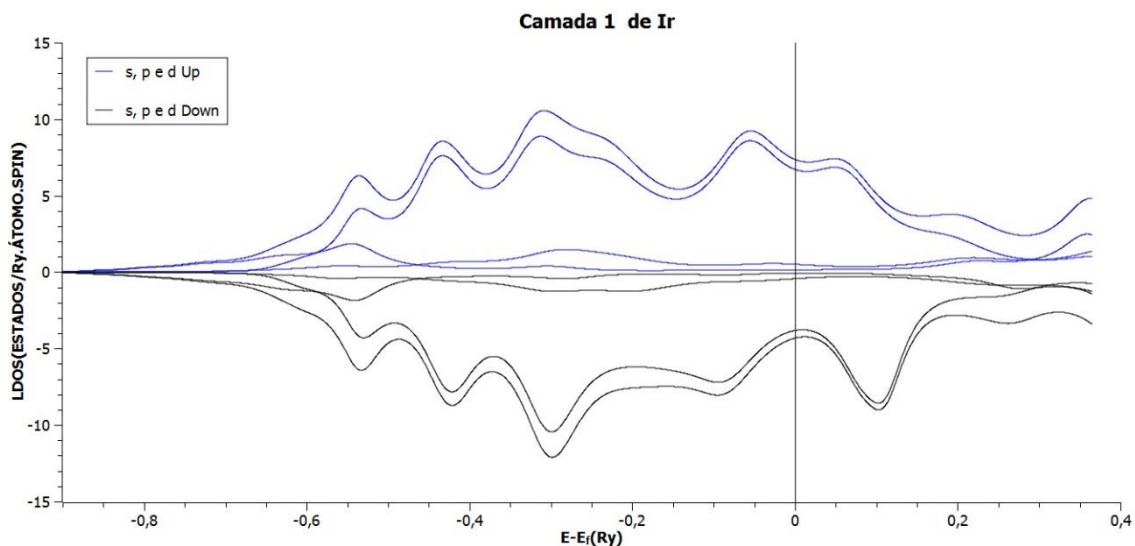
Para a superfície de Fe em Ir(111) foi obtido um momento magnético de spin no valor de  $2,79\mu_B$  nos átomos da camada de Fe. Na fig. 3, mostramos a LDOS para a monocamada de Fe sobre o Ir (111).



**Figura 3.6:LDOS da monocamada de Fe sobre o Ir (111).**

Para as camadas de Ir, calcula-se um momento magnético de spin induzido pequeno, sendo o valor deste momento magnético de  $0,3\mu_B$  para a primeira sub-camada mais próxima a de Fe e valores menores para as outras camadas. Na fig. 4, apresentamos a LDOS para a primeira camada de Ir(111).





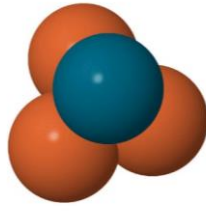
**Figura 3.7 - LDOS da primeira camada Ir adjacente a monocamada de Fe no sistema de Fe-Ir(111).**

Pelas figuras. 3.6 e e 3.7 pode-se observar a pouca influencia da superfície de Fe no Ir tomando como referência a quarta camada que está mais próxima aos valores do material de Ir Bulk.

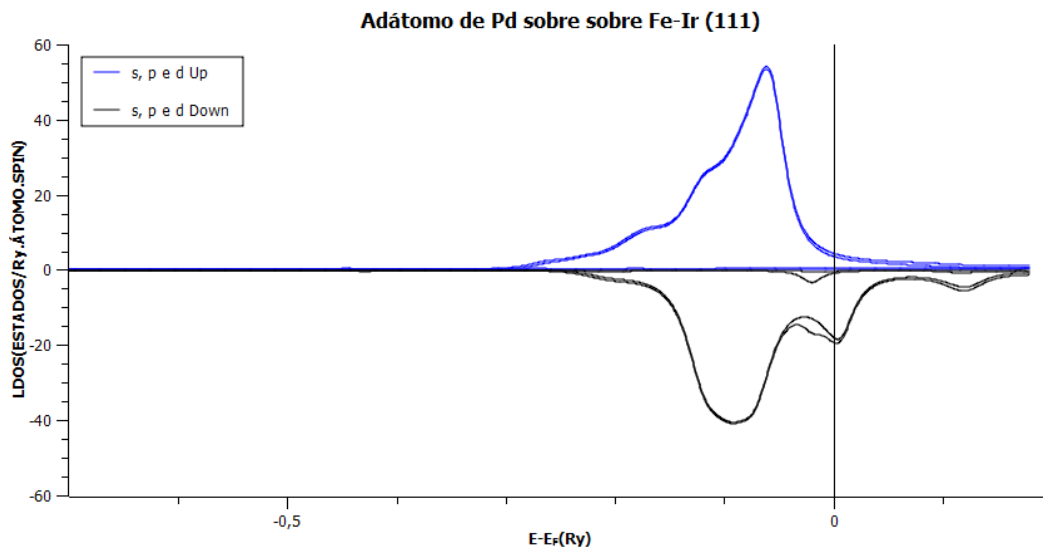
Posteriormente, fizemos mais uma simulação computacional onde adicionamos também átomos de Pd sobre essa superfície Fe/Ir(111).

Adicionamos de 1 até 7 átomos de Pd nesta superfície. Devido a sua alta suscetibilidade magnética (verificada teoricamente pelo valor da LDOS no nível de Fermi) é esperado que o sítio de Pd e seus vizinhos se comportem como uma única entidade magnética que reagirá melhor a um campo externo B [6]. Ao verificarmos a LDOS do Ir vemos que a suscetibilidade do Ir é baixa (avaliado pelo valor da LDOS no nível de Fermi), como consta na literatura. Então para este estudo foram feitos os cálculos só considerando os adátomos e seus vizinhos Fe.

Na figura 3.8 mostramos uma configuração de adátomo de Pd, é possível observar claramente na LDOS (ver fig. 3.9) deste adátomo um momento magnético de spin induzido, onde foi encontrado o valor de  $0,53 \mu_B$ .

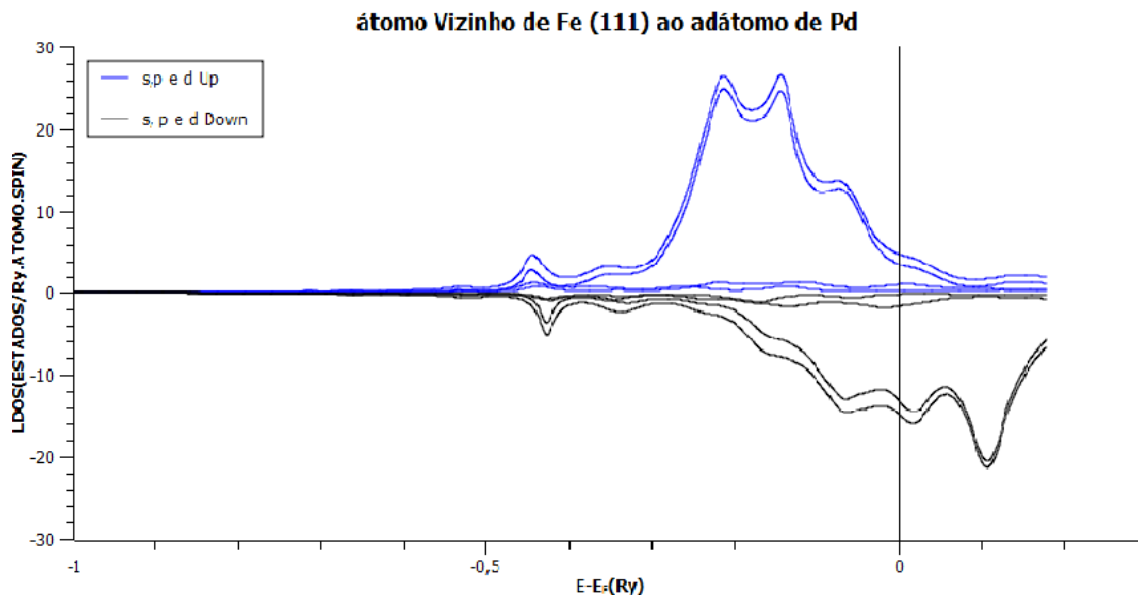


**Figura 3.8 – Representação esquemática para o adátomo de Pd sobre Fe/Ir (111).**



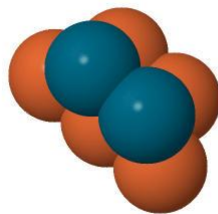
**Figura 3.9 - LDOS para o adátomo de Pd sobre Fe/Ir(111).**

Para os átomos vizinhos de Fe, devido à simetria desse sistema, foi encontrado o valor de  $2,65 \mu_B$  para momento magnético de spin nos 3 átomos. A fig. 3.10 mostra a LDOS para estes átomos de Fe.



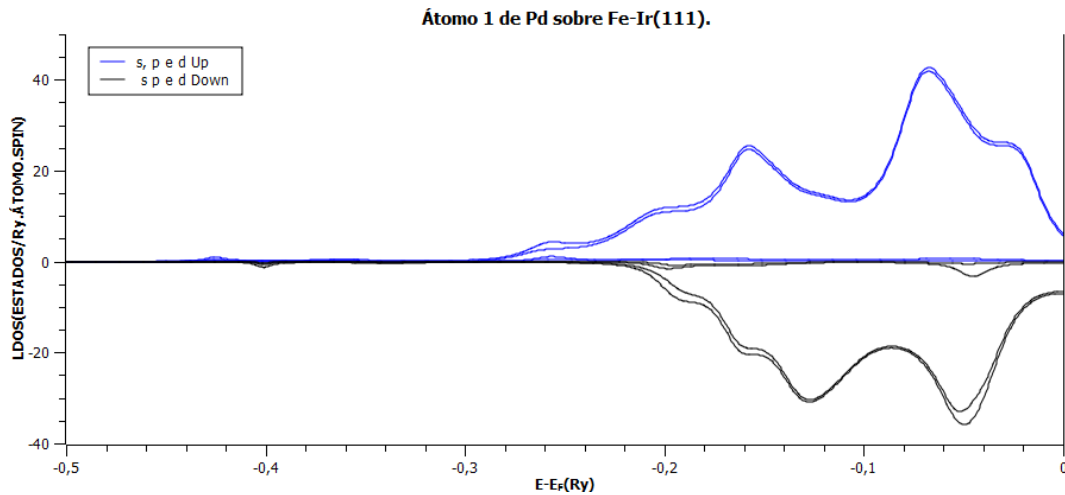
**Figura 3.10 - LDOS para o adátomo de Fe(111).**

O sistema seguinte analisado foi o dímero de Pd sobre a superfície de Fe/ir(111). A fig. 3.11 mostra o arranjo geométrico.



**Figura 3.11 – Arranjo geométrico para o dímero de Pd sobre Fe/Ir (111).**

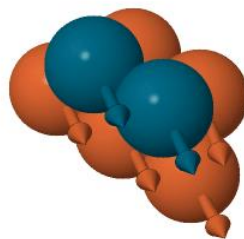
Foram encontrados valores de  $0,57 \mu_B$  para momento de spin e  $0,094 \mu_B$  de momento orbital para os adátomos de Pd. A fig. 3.12 mostra a LDOS para o primeiro átomo do dímero, que tem simetria com o segundo e logo o mesmo valor de momento.



**Figura 3.12 – LDOS do átomo 1 do dímero de Pd em Fe/Ir(111).**

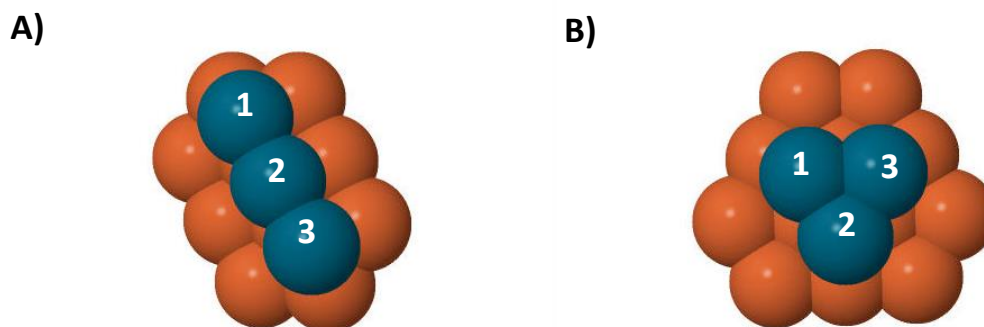
Para seus vizinhos de Fe foram obtidos valores de 2,79 a 2,98  $\mu_B$  para momento de spin e de 0,04  $\mu_B$  em média para o momento orbital.

Para este dímero, obtivemos o  $j_{ij} = 0,173339 \mu_B$ , logo a configuração é estável e ferromagnética, como pode ser visto na fig 3.13.



**Figura 3.13 – Configuração magnética do estado fundamental (Ferromagnética) para o dímero de Pd sobre Fe/Ir(111).**

Para o trímero foram feitos dois cálculos, um em geometria triangular, e outro em geometria linear, como um fio. A fig 3.14 mostra os arranjos geométricos possíveis para o trímero.



**Figura 3.14 – Arranjos geométricos possíveis para trímero de Pd em Fe/Ir(111).**

Para a configuração triangular, os valores de momento de spin para o Pd, devido a simetria foram de  $0,54\mu_B$ . Valores de momento orbital foram de  $0,07\mu_B$ . Para os átomos vizinhos de Fe o valor máximo de momento de spin foi de  $3,21\mu_B$  e momento orbital de  $0,13\mu_B$ .

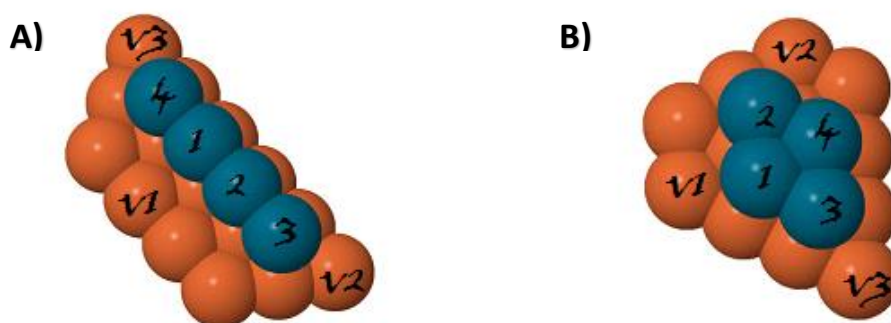
Com a configuração linear, foram obtidos momentos magnéticos maiores para os átomos das bordas no valor de  $0,59\mu_B$  (spin) e  $0,1\mu_B$  (momento orbital). Para o átomo central foram obtidos valores de  $0,54\mu_B$  (spin) e  $0,06\mu_B$  (momento orbital).

Quanto aos seus valores de  $J_{ij}$ , obtivemos os valores seguidos pela tabela 3.1, é possível observar que um dos acoplamentos é negativo no caso do trímero linear, que se refere aos átomos das bordas do trímero, mas de valor inferior ao acoplamento de primeiros vizinhos. Assim, como mostaremos posteriormente nos cálculos não colineares, isto caracteriza uma instabilidade (frustração) magnética no sistema.

Configurações	J1-2 (mRy)	j1-3(mRy)	j2-3(mRy)
Trímero Linear	0.047	-0.014	0.045
Trímero Triangular	0.080	0.081	0.081

**Tabela 3.1 – Valores do acoplamento  $J_{ij}$  para os trimeros. Os números dos átomos (i e j) referem-se aos da Fig.3.14.**

Estruturas com 4 Pd também foram calculadas, da mesma forma que o trímtero, uma estrutura em forma de fio com 4 átomos de Pd, e outra estrutura em forma de um pequeno aglomerado com 4 átomos de Pd em seu meio.



**Figura 3.15 – Arranjos possíveis para 4 átomos Pd em Fe/Ir(111)**

Os momentos de spin e orbital dos átomos seguem na tabela 3.2, que contem 3 valores dos vizinhos Fe, que assumiram valores na ordem de  $2.9\mu_B$  de momento de spin e  $0.04\mu_B$  para momento orbital para o aglomerado e  $3.0\mu_B$  e  $0.05\mu_B$  para o fio.

	Aglomerado		Fio	
	M Spin( $\mu_B$ )	M. Orbital( $\mu_B$ )	M Spin( $\mu_B$ )	M.Orbital( $\mu_B$ )
Átomo 1	0.509	0.072	0.502	0.096
Átomo 2	0.510	0.089	0.223	0.004
Átomo3	0.562	0.088	0.738	0.156
Átomo 4	0.548	0.091	0.102	0.007
Vizinho 1	2.995	0.041	3.037	0.049
Vizinho 2	2.981	0.041	3.006	0.061
Vizinho 3	2.982	0.044	3.086	0.054

**Tabela 3.4 – Valores de momento magnético para estruturas 4Pd em Fe/Ir(111).**

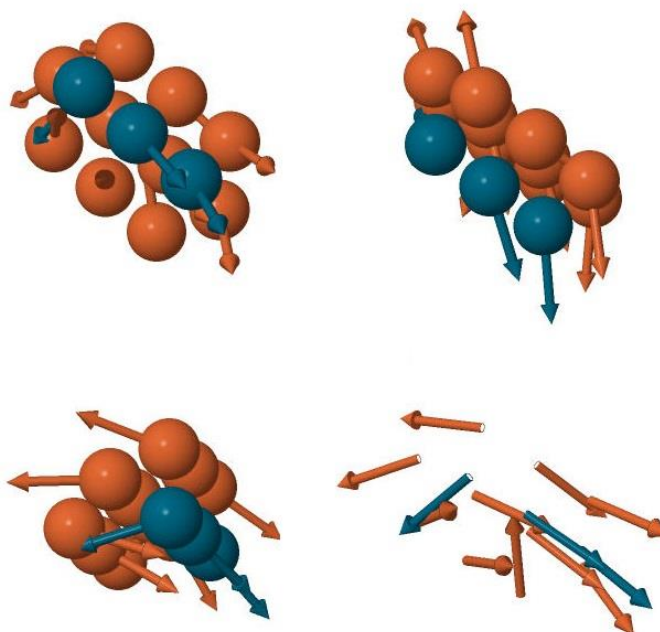
Também foi feita para o sistema os cálculos  $j_{ij}$ , onde pode-se perceber grande estabilidade de configuração FM tanto para o fio quanto o sitio.

Configurações	J1-2(Ry)	j1-3(Ry)	j2-3(Ry)	j1-4(Ry)	j2-4(Ry)	j3-4(Ry)
Pd fio	0.004	-0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
Pd sitio	0.034	0.077	0.079	0.082	0.082	0.012

**Tabela 3.5 – Valores do acoplamento  $J_{ij}$  para as estruturas 4Pd.**

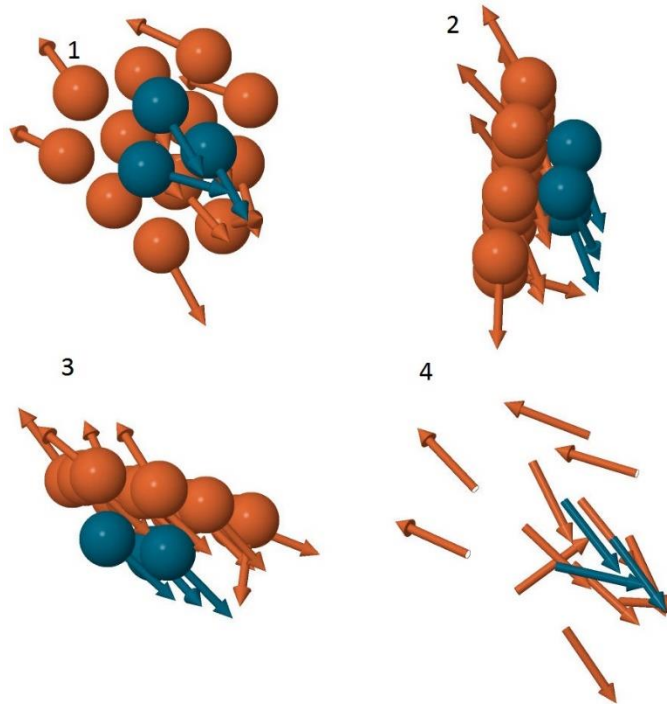
Observa-se através do cálculo dos  $j_{ij}$  que os sistemas aparentemente tendiam ao alinhamento FM com algumas flutuações. Para isso foi feito o cálculo não colinear destes sistemas.

Para o sistema linear com 3 átomos de Pd obtivemos o seguinte resultado, que condiz bem com o resultado obtido pela cálculo do  $j_{ij}$  e considerando flutuações da borda (átomos de Fe externos).



**Figura 3.16 – Direção do momento para o sistema o trímtero Linear Pd3-Fe/Ir(111).**

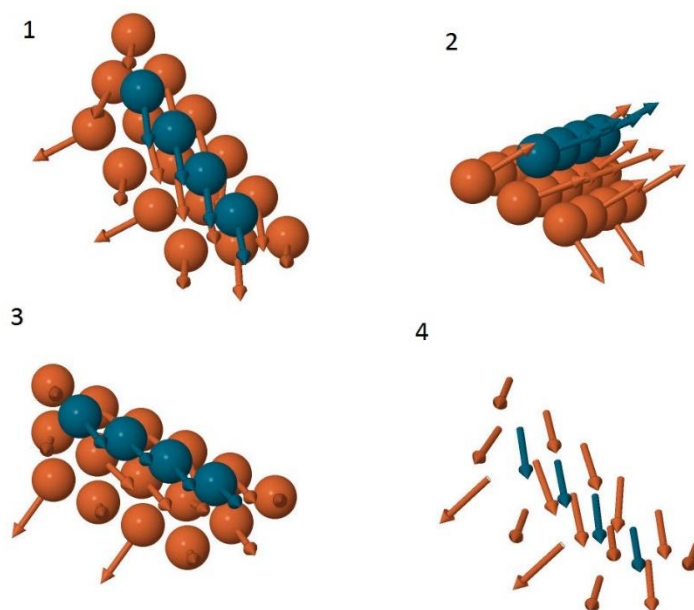
Para o sistema triangular de paládios, o cálculo não colinear revela um eixo fácil de magnetização, onde os átomos de Pd ficam alinhados apenas se diferenciando devido as flutuações de borda desse sistema serem altas (observando o Fe).



**Figura 3.17 – Direção do momento para o sistema 4Pd-Fio-Fe/Ir(111).**

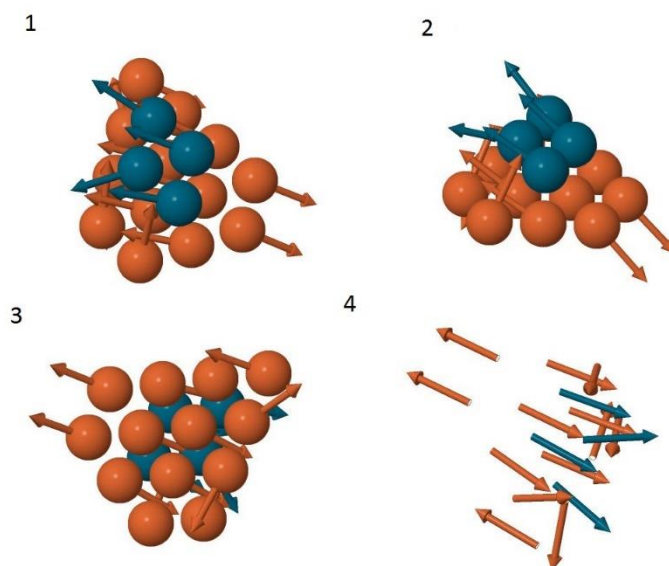
Para o fio com 4 átomos de Pd, observa-se um estado praticamente ferromagnético no Pd, mas os átomos de Fe primeiros vizinhos apresentam um comportamento não colinear.





**Figura 3.18 – Direção do momento para o sistema 4Pd-Fio-Fe/Ir(111).**

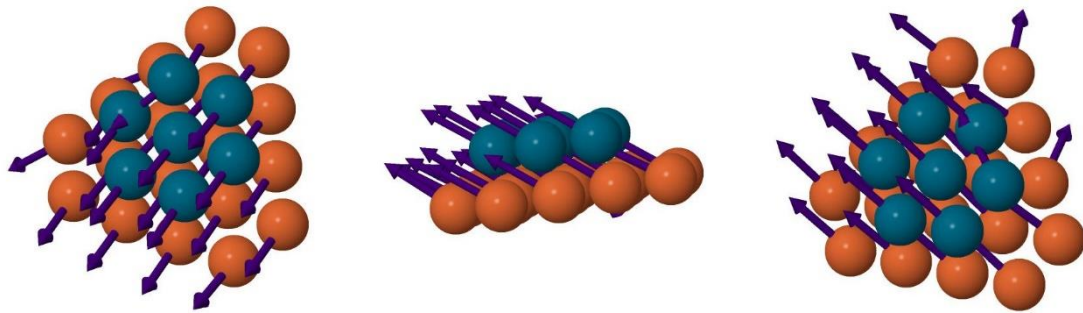
Para o aglomerado com 4 átomos de paládio mais os vizinhos de Fe, temos o seguinte arranjo de momentos



**Figura 3.19 – Direção do momento para o sistema 4Pd-Fe(111).**

É possível observar uma leve rotação dos momentos do Pd, porém ainda seguindo um eixo de magnetização principal.

Foi feito assim uma simulação para 7 átomos de Pd e seus vizinhos. Os valores de momento neste sistema são em torno de  $0,25 \pm 0,05\mu_B$ . Depois foi realizada a simulação não colinear para o sistema. É possível observar que o sistema tende a uma configuração ferromagnética, e tendo suas bordas diferentes devido ao efeito de borda da área de interação eletrônica. Porém em um cálculo posterior, considerando os segundos vizinhos de Ir (que tem acoplamento spin-órbita forte) observou-se a formação de um estado spin espiral.



**Figura 3.20 – Direção do momento para o sistema 7Pd-Fe/Ir(111).**

Para sítios maiores de 9 e de 12 átomos é possível ver maior interação átomo-átomo e com as bordas, favorecendo a estados como vistos no 4 Pd do aglomerado novamente.

## CONCLUSÃO

Foi vista a realização do cálculo computacional de um sistema de Pd-Fe/Ir(111), que possui configuração magnética não colinear [6]. Para a monocamada de Fe sobre a superfície de Ir(111) o momento foi de  $2,79\mu_B$  para o momento de spin. Ao adicionar átomos de Pd nessa estrutura, foram encontrados os valores de momentos induzidos nos sítios de Pd que variam entre  $0,25\mu_B$  até  $0,59\mu_B$  para o momento de spin, tendo-se que sítios com menor número de vizinhos Pd possuem maior valor de momento. Para estes mesmos átomos o momento orbital é em torno de  $0,1\mu_B$  para o momento orbital. Já para os sítios de Fe primeiro vizinhos dos átomos de Pd, os momentos de spin são em torno de  $2,65\mu_B$ . Dependendo da geometria do sistema, verificou-se diferentes configurações magnéticas não colineares, tanto nos átomos de Pd como nos átomos de Fe da monocamada. Note-se que esta configuração não colinear deve-se ao elevado acoplamento spin-órbita advindo do substrato Ir.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] S. Blundell, *Magnetism - A very Short Introduction*, Oxford Press (2012).
- [02] D. Griffiths, *Eletrodinâmica*, 3ª edição, editora Pearson (2011).
- [03] J. D. Vianna, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos – simulação computacional*, livraria da física (2004).
- [04] Royal Swedish Academy, “The discovery of Giant Magnetoresistance”. ([http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2007/advanced-physicsprize2007.pdf](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2007/advanced-physicsprize2007.pdf)).
- [05] A. N. Bogdanov and D. A. Yablonskii, *Sov. Phys. JETP* 68, 101 (1989).
- [06] N. Romming et al, *Science* 341, 636 (2013).
- [07] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. der Phys.* 84, 457 (1927).
- [08] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B 864 (1964).
- [09] L. J. Sham and W. Kohn, *Phys. Rev.* 145, 561 (1966).
- [10] V. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629 (1972).
- [11] O. O. Brovko et al., *Phys. Rev. Lett.* 101, 036809 (2008).
- [12] S. K. Nayak, B. K. Rao, and P. Jena, *J. Phys. Cond. Mat.* 10, 10863(1998).
- [13] V. S. Stepanyuk et al., *Surf. Sci. Lett.* 384, L892 (1997).
- [14] C. F. Hirjibehedin, C. P. Lutz, and A. J. Heinrich, *Science* 312, 1021 (2006).
- [15] J. D. Júnior, *Método Autoconsistente de Primeiros Princípios Spin Polarizado no Espaço Direto* (Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1991).
- [16] R. C. A. de Almeida, *Nanoestrutura de Fe adsorvidas em superfície de Ir(111)* (Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, 2013).

- [17] A. B. Klautau, *Cálculos ab initio da Estrutura Eletrônica e Propriedades Magnéticas de Sistemas Metálicos Bidimensionais* (Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2000).
- [18] N. Beer and D.G. Pettifor, *The Electronic Structure of Complex Systems*, (Plenum Press, NY, 1984).
- [19] H. L. Skriver and N. M. Rosengaard, Phys. Rev. B 43, 9538 (1991).
- [20] M. Alden *et al.*, Phys. Rev. B 46, 6303 (1992).
- [21] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, "*Solid State Physics*" (Holt, Rinehart and Winston, 1976).
- [22] A. I. Liechtenstein *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. 67, 65 (1987).
- [23] S. Frota-Pessôa, R. B. Muniz, and J. Kudrnovský, Phys. Rev. B 62, 5293 (2000).
- [24] M. van Schilfgaarde and V. P. Antropov, J. Appl. Phys. 85, 4827 (1999).
- [25] O. K. Andersen, O. Jepsen, and M. Sob, *Linearized Band Structure Methods* (Springer, New York, 1987).
- [26] M. M. N Bezerra, *Propriedades Magnéticas De Nanoestruturas Adsorvidas Em Superfícies Metálicas* (Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, 2011).