



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
CURSO DE BACHARELADO EM FÍSICA DE MATERIAIS

ALAN DE OLIVEIRA COUTINHO

**Estudo das Propriedades Magnéticas do ZnO dopado
com Co por simulação Monte Carlo com Modelo de
Ising 3D**

Uberlândia

2021

ALAN DE OLIVEIRA COUTINHO

**Estudo das Propriedades Magnéticas do ZnO dopado
com Co por simulação Monte Carlo com Modelo de
Ising 3D**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Programa de Graduação em Física de Materiais do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Física de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Marco Aurélio Boselli

Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Física - INFIS

Uberlândia

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
GRADUAÇÃO EM BACHARELADO EM FÍSICA DE MATERIAIS

ALAN DE OLIVEIRA COUTINHO

**Estudo das Propriedades Magnéticas do ZnO dopado
com Co por simulação Monte Carlo com Modelo de
Ising 3D**

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marco Aurélio Boselli (INFIS - Orientador)

Prof. Dr. Gerson J. Ferreira (INFIS)

Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano (INFIS)

Uberlândia
Novembro de 2021

Dedico este trabalho a Deus, por ter me consolado e me sustentado durante todos os momentos da minha vida e no decorrer desta graduação. Sem Ele, eu teria sucumbido.

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço à minha família, em especial à minha filha Alice que possui uma curiosidade fascinante pelas estrelas do céu e pelas coisas minúsculas, que não podemos ver. Agradeço também à minha esposa Yasmin pela dedicação, companheirismo e incondicional amor ao longo dessa jornada. À minha mãe, Maria Aparecida, ao meu pai, Elias, aos meus irmãos, Alexsander e Gabriela, por terem acreditado no meu desempenho e me incentivado com orações, palavras de ânimo e solicitude.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Marco Aurélio Boselli, que me acolheu como aluno e me orientou ao longo deste trabalho com simpatia, paciência, solicitude, domínio e competência singular.

Agradeço à professora Dra. Catiana Casonatto, da faculdade de matemática (FAMAT) que confiou no meu potencial e me orientou durante a iniciação científica e que foi extremamente simpática e solícita como também contribuiu sobremaneira para a minha formação. Sem dúvida, meu interesse por matemática se deve ao fato de ter sido aluno da Prof^a Catiana.

Agradeço aos demais professores do INFIS. Certamente, todos contribuíram para o meu aprendizado. Em especial, ao professor Dr. Marcel Novaes, pelos sábios ensinamentos e valiosas lições de Mecânica Clássica e Física Matemática. E também agradeço aos professores Dr. Gerson J. Ferreira e Dr. Raimundo Serrano, membros da banca examinadora, pelas sugestões que enriqueceram o presente trabalho. Agradeço também às servidoras da coordenação do curso de Física de Materiais, Flávia e Silvana, que são verdadeiras protagonistas na história dos alunos do INFIS, pois não medem esforços para nos auxiliarem em todos os procedimentos administrativos que se fazem necessários.

Por último, agradeço aos amigos que fiz durante a graduação, especialmente àqueles que passaram horas discutindo física e as possibilidades que a vida nos apresentaria após nossa trajetória acadêmica. Ao Douglas pela parceria nos laboratórios. Ao Hércules por

compartilharmos conhecimento e respostas de listas. Ao Gustavo pelas discussões sobre matemática. Ao João Vitor pela ajuda com Python. Ao Osvaldo, Felipe e Otávio pelo projeto que fizemos juntos no “Brincando e Aprendendo” de 2019.

*“Um único sonho é mais poderoso do que
mil realidades.” J.R.R. Tolkien*

Resumo

Nesta monografia estudaram-se as propriedades magnéticas do composto ZnO dopado com íons de Co. Os modelos teóricos empregados foram Modelo de Ising 3D para um sistema de spin $S = \frac{3}{2}$, e o modelo de Heisenberg Clássico, a partir dos quais os resultados puderam ser obtidos por simulação computacional via Método de Monte Carlo. A caracterização de fases magnéticas do material foi possível a partir da análise quantitativa dos resultados obtidos para o parâmetro de ordem, magnetização, calor específico e susceptibilidade magnética. Esses resultados foram avaliados para interações de curto alcance entre os íons magnéticos, considerando-se primeiros e segundos vizinhos, diferentes concentrações de dopantes, variadas temperaturas e diferentes intensidades nas constantes de interação magnética, J_{ij} .

Palavras-chave: Modelo de Ising, Modelo de Heisenberg Clássico, Método de Monte Carlo, Óxido de Zinco.

Abstract

In this monograph the magnetic properties of the ZnO compound doped with Co ions were studied. The theoretical models used were the 3D Ising model for a spin system $S = \frac{3}{2}$, and the Classical Heisenberg model, from which the results could be searched by computer simulation via the Monte Carlo Method. The characterization of the material's magnetic phases was possible from the quantitative analysis of the results obtained for the order parameter, magnetization, specific heat and magnetic susceptibility. These results were extracted for short-range interactions between the magnetic ions, considering first and second neighbors, different dopant sites, varied installed and different intensities in the magnetic interaction constants, J_{ij} .

Keywords: Ising Model, Classic Heisenberg Model, Monte Carlo Method, Zinc Oxid.

Lista de Figuras

1.1	Representação dos vários tipos de semicondutores. A figura A trata-se de um semicondutor dopado com alta concentração de íons magnéticos. O lado B ilustra um semicondutor dopado com íons que não são magnéticos. A figura C representa um semicondutor dopado com íons magnéticos em baixas concentrações. <i>Fonte:</i> obtido em [6].	1
1.2	(a) Estrutura cristalina característica do ZnO - <i>wurtzita</i> . (b) Estrutura de bandas do ZnO. <i>Fonte:</i> adaptado de [11].	3
1.3	Padrão de Difração de Raios X de uma amostra do tipo $Zn_{1-x}Co_xO$ para várias concentrações x diferentes e para o ZnO puro. <i>Fonte:</i> Obito em [9].	4
2.1	Representação dos momentos magnéticos orbital e de <i>spin</i> de um elétron. <i>Fonte:</i> obtido em [17].	8
2.2	Representação esquemática do preenchimento dos subníveis eletrônicos de átomos cujos orbitais d estão parcialmente preenchidos. <i>Fonte:</i> obtido de [16]	12
2.3	Momentos magnéticos permanentes de um material paramagnético. <i>Fonte:</i> obtido em [23].	13
2.4	Ordenamento ferromagnético de <i>spins</i> . <i>Fonte:</i> obtido em [23].	16
2.5	Curva de histerese de um material ferromagnético. <i>Fonte:</i> obtido em [22]. .	17
2.6	Ordenamento antiferromagnético de duas subredes A e B . <i>Fonte:</i> obtido em [20].	18
2.7	Susceptibilidade magnética e o inverso desta em função da temperatura para um material antiferromagnético. Abaixo da temperatura crítica T_N , o material exhibe o comportamento de um antiferromagnético (AF) e acima desta, paramagnético (P). <i>Fonte:</i> obtido em [20].	19

2.8	Interações entre momentos magnéticos de <i>spin</i> em uma cadeia linear de átomos. Os termos J_{ij} são as interações entre <i>spins</i> situados nos sítios i e j . <i>Fonte:</i> obtido em [19].	20
2.9	interação magnética de supertroca entre íons de Mn^{2+} , mediadas por um íon de O^{2-} . <i>Fonte:</i> obtido em [19].	26
2.10	Ilustração do estado fundamental e acoplamento anriferromagnético entre os orbitais $2p$ e $3d$ da cadeia Mn-O-Mn. <i>Fonte:</i> obtido em [26].	27
2.11	Representação esquemática das regras de Kanamori-Goodenough-Anderson. O lado esquerdo da figura ilustra um acoplamento ferromagnético originado das interações de Supertroca entre orbitais ligados com um ângulo de 90 graus, e a figura da direita é o acoplamento antiferromagnético. <i>Fonte:</i> obtido em [28]	28
3.1	Rede unidimensional contendo N sítios com interação entre primeiros vizinhos dada por J_i . <i>Fonte:</i> Obtido em [19].	30
3.2	Magnetização média por sítios em função do campo magnético no modelo de Ising 1D considerando duas temperaturas diferentes $T_1 < T_2$. A saturação ocorre para campos intensos. <i>Fonte:</i> Obtido em [19].	34
4.1	Parâmetro de ordem de Edwards-Anderson em função da temperatura. Os <i>spins</i> estão completamente desordenados em altas temperaturas, devido a agitação térmica. O parâmetro de ordem aumenta continuamente, indicando que há uma predominância da fase paramagnética no sistema com acoplamento antiferromagnético entre os íons (maiores concentrações). Além disso, a presença de campo magnético externo faz com que o alinhamento entre os <i>spins</i> com o campo aumente o parâmetro de ordem.	42
4.2	Ampliação da Figura 4.1 na região de $0K < T < 10K$. Pode-se observar os resultados de $Q_{EA} \times T$ no regime de baixas temperaturas, o qual aumenta continuamente na presença de campo magnético externo. Em altas temperaturas, a fase paramagnética é dominante.	43

- 4.3 Resultados obtidos para a Energia total em função da temperatura para várias concentrações de íons dopantes. Em altas temperaturas a energia total é quase nula, o que significa que não há correlação entre os *spins*. No regime de baixas temperaturas, o ordenamento de *spins* é caracterizado pela minimização de energia, indicando acoplamento entre os *spins* presentes nos íons das cadeias Co-O-Co. As curvas apresentam pontos de inflexão, onde a curvatura muda de sinal. 44
- 4.4 Magnetização média em função da temperatura. No regime de altas temperaturas, a influência do campo magnético externo e das interações antiferromagnéticas são superadas pela agitação térmica do sistema e a magnetização se mantém próximo de zero. Para baixas temperaturas, a magnetização se mantém constante devido às interações antiferromagnéticas entre os *spins*. Somente quando o campo magnético é aplicado que o valor de magnetização aumenta. 45
- 4.5 À esquerda: magnetização em função da temperatura para várias concentrações de dopantes e campo nulo. À direita: magnetização em função da temperatura (caso em que $H_z = 0.1$). A magnetização aumenta continuamente devido ao fato de haver *spins* livres para se orientarem na direção do campo. No regime de altas temperaturas, a magnetização tende a se anular devido à agitação térmica do sistema (fase paramagnética). 46
- 4.6 Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. O comportamento linear previsto pela lei de Curie é observado para altas temperaturas. 47
- 4.7 Susceptibilidade magnética em função da temperatura. O sistema apresenta comportamento paramagnético. A altas concentrações de íons dopantes os valores de χ para $T \rightarrow 0$ indicam que as interações AF ficam mais pronunciadas. 48
- 4.8 Calor específico em função da temperatura para várias concentrações de dopantes. A evolução das curvas mostra picos para cada concentração, situados em regiões de temperaturas em $10K$ 49

- 4.9 Parâmetro de ordem em função de temperatura. As duas figuras são idênticas pois apresentam os mesmos resultados para Q_{EA} . À esquerda: a figura permite visualizar os resultados obtidos para o parâmetro de ordem na ausência e presença de campo externo. À direita: percebe-se a tendência suave das curvas, característica de um sistema paramagnético no qual não ocorre transição de fase. 51
- 4.10 Energia em função da temperatura. A derivada não muda de sinal, isto é, não há ponto de inflexão característico de mudança de fase do sistema. Os valores de energia em $T = 0K$ para as diferentes concentrações indicam acoplamento antiferromagnético entre os íons. 52
- 4.11 Magnetização em função da temperatura. Para concentrações maiores, o valor de magnetização é mais próximo de zero. 53
- 4.12 Calor específico em função de temperatura. Ao contrário dos resultados obtidos para o modelo de Ising, não há picos nas curvas de C_m , não foi observada transição de fase. 54
- 4.13 $1/\chi$ em função da temperatura. As curvas são características de um material paramagnético, devido ao comportamento aproximadamente linear em altas temperaturas. 55
- 4.14 Susceptibilidade magnética versus temperatura para campo nulo e campo aplicado. Os picos na susceptibilidade, esperados de um sistema que sofre transição de fase, não são observados. 55

Sumário

Agradecimentos	ii
Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Figuras	vii
1 Introdução Geral	1
1.1 Os Semicondutores Magnéticos Diluídos	1
1.2 Propriedades Gerais do Óxido de Zinco	3
1.3 Objetivos Gerais	5
1.4 Objetivos Específicos	6
2 Fundamentação Teórica	7
2.1 Magnetismo na Matéria	7
2.1.1 Função de Partição e Energia Livre de Helmholtz	7
2.1.2 Momento de Dipolo Magnético	8
2.1.3 Magnetização e Susceptibilidade Magnética	10
2.2 Regras de Hund	10
2.3 Classificação dos Materiais Magnéticos	12
2.3.1 Diamagnetismo	12
2.3.2 Paramagnetismo	13
2.3.3 Ferromagnetismo	15
2.3.4 Antiferromagnetismo	17
2.4 Interações de Troca	19
2.4.1 Interação de Troca Direta	20

2.4.2	Interação de <i>Supertroca</i>	26
3	Metodologia Empregada	29
3.1	O Modelo de Ising	29
3.2	O Método de Monte Carlo	35
3.2.1	Algoritmo de Metropolis	37
3.2.2	Médias	38
4	Resultados e Discussões	40
4.1	Resultados para o Modelo de Ising 3D	41
4.1.1	Parâmetro de Ordem	41
4.1.2	Energia	43
4.1.3	Magnetização	44
4.1.4	Susceptibilidade Magnética	47
4.1.5	Calor Específico	48
4.2	Resultados para o Modelo de Heisenberg	50
4.2.1	Parâmetro de Ordem	50
4.2.2	Energia	51
4.2.3	Magnetização	52
4.2.4	Calor Específico	53
4.2.5	Susceptibilidade Magnética	54
4.3	Discussão e Comparação dos Resultados Obtidos	56
5	Considerações Finais	58

Capítulo 1

Introdução Geral

1.1 Os Semicondutores Magnéticos Diluídos

Os semicondutores magnéticos diluídos (SMD) são materiais semicondutores aos quais se incorporam íons magnéticos dopantes, a baixas concentrações (Figura 1.1), o que viabiliza a coexistência de propriedades intrínsecas dos semicondutores (ex.: transporte óptico e eletrônico) e de propriedades magnéticas (ex.: ferromagnetismo) [1, 2, 3]. Essa classe de materiais emergiu com o advento da spintrônica juntamente com a possibilidade de elevar a capacidade e poder no processamento de dados, densidade de memória e armazenamento de informações e miniaturizar ainda mais os dispositivos eletrônicos, óticos e magnéticos, aproveitando-se dos graus de liberdade da carga elétrica e do *spin* eletrônico [4, 5].

Esses materiais são sintetizados em laboratório, o que significa que para além do

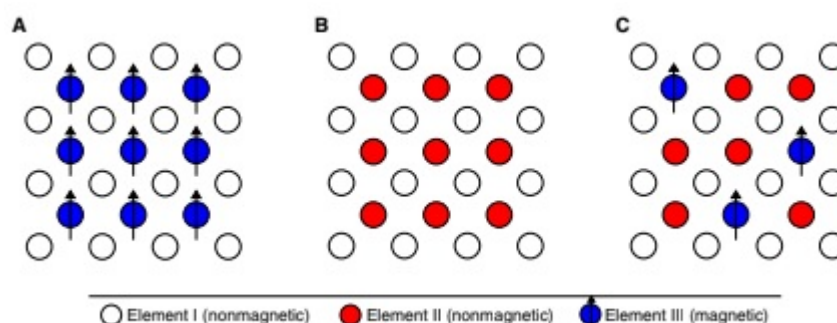


Figura 1.1: Representação dos vários tipos de semicondutores. A figura A trata-se de um semicondutor dopado com alta concentração de íons magnéticos. O lado B ilustra um semicondutor dopado com íons que não são magnéticos. A figura C representa um semicondutor dopado com íons magnéticos em baixas concentrações. *Fonte:* obtido em [6].

domínio das técnicas de controle e detecção de *spin*, a obtenção de SMDs também é um desafio na consolidação desse tipo de tecnologia (spintrônica). Os resultados mostram que a síntese dos SMDs influencia diretamente as propriedades finais do material, de modo que sistemas de composições similares possam apresentar propriedades distintas [6, 7].

Os semicondutores mais usados (Si, Ge, GaAs e ZnO) não possuem caráter magnético intrínseco, devido a falta de íons com momento magnético permanente na sua composição. Sendo assim, é necessário inserir íons magnéticos na rede cristalina semicondutora. Os íons usados são metais de transição (Fe, Cr, V, Co, Mn, Ni) e terras raras (Eu, Gd, Nd). Esses íons possuem subníveis eletrônicos parcialmente preenchidos, o que dá origem a momentos magnéticos resultantes e não nulos em sua estrutura atômica. A pesquisa de materiais nessa área é extensa, e diversas matrizes semicondutoras adequadas já são conhecidas, tais como: óxido de titânio (TiO_2), sulfeto de zinco (ZnS), óxido de zinco (ZnO), e mais amplamente, compostos dos grupos III-V e II-VI [6].

Certamente, um dos materiais mais pesquisados como matriz de SMD é o Óxido de Zinco (ZnO). No ano de 2000 *Dietl et al* apresentou um modelo teórico no qual propôs que o ferromagnetismo desejado poderia ocorrer nessa estrutura, mediado por portadores livres, com temperatura crítica igual ou acima da temperatura ambiente [8]. Esse fenômeno, segundo o *Dietl et al* ocorreria devido às interações do tipo RKKY, em que há uma polarização de *spin* dos íons magnéticos devido à superposição das funções de onda dos orbitais *d* dos íons magnéticos e dos portadores presentes no material. Desde então diversos trabalhos tratando da dopagem do Óxido de Zinco com metais de transição foram realizados, tendo já sido observado experimentalmente o ferromagnetismo quando dopado com Mn e Co [3, 9].

A dificuldade em desenvolver SMDs ou materiais spintrônicos para dispositivos de uso comercial e circuitos integrados, decorre de vários fatores, dentre os quais: principalmente nos SMDs cuja matriz semicondutora seja de óxidos, os limites de solubilidade dos íons magnéticos são baixos, as diferenças na estrutura cristalina, parâmetros de rede e propriedades físicas e químicas do material magnético a ser introduzido na matriz semicondutora desses compostos são incompatíveis entre si e as baixas temperaturas de Curie de cerca de $100K$ também são limitantes para a produção comercial desses dispositivos [1, 2, 3, 10].

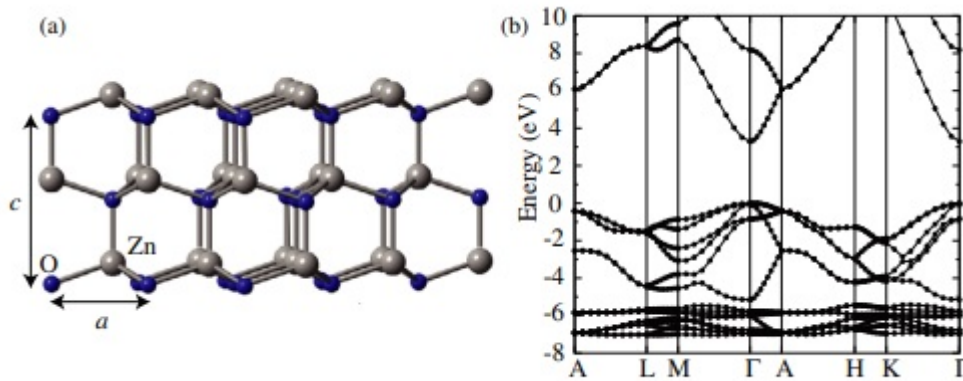


Figura 1.2: (a) Estrutura cristalina característica do ZnO - *wurtzita*. (b) Estrutura de bandas do ZnO. Fonte: adaptado de [11].

1.2 Propriedades Gerais do Óxido de Zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um semiconductor II-VI com *gap* de banda direto (Figura 1.2(b)) de energia aproximadamente igual a $3,4\text{eV}$ (a temperatura ambiente)[6]. Normalmente é encontrado na natureza na forma de um mineral denominado *zincita* e se cristaliza na forma hexagonal, mais conhecida como *wurtzita* (Figura 1.2(a)).

No arranjo cristalino, átomos de oxigênio são dispostos por toda a estrutura hexagonal enquanto os átomos de zinco ocupam posições intersticiais. Cada átomo de oxigênio é rodeado por quatro átomos de zinco e vice-versa, formando um tetraedro. As ligações entre os átomos, são covalente, porém, um caráter iônico substancial é observado, devido às diferenças de cargas entre os elementos que formam o composto (Zn e O), o que explica o elevado valor do *gap* de energia uma vez que a mobilidade de portadores livres e a transição entre as bandas de valência e condução, são menos intensas.

Os semicondutores ZnO são de tipo n e os portadores livres originam-se, sobretudo, de impurezas e defeitos intersticiais, porém, com a incorporação de íons dopantes, a densidade de portadores livres pode aumentar significativamente e os efeitos dessa dopagem refletem na condutividade do material. Talvez a vantagem mais relevante que este material apresenta do ponto de vista de aplicações em dispositivos eletrônicos seja o seu *gap* de energia direto de $3,4\text{eV}$, que em princípio permite aplicações optoeletrônicas nas regiões do azul e UV do espectro [11]. As aplicações são amplas, desde optoeletrônica, incluindo diodos emissores de luz, diodos de laser a fotodetectores [12]. Quando dopado com íons magnéticos o ZnO pode ser sintetizado na forma de um SMD, sendo os metais

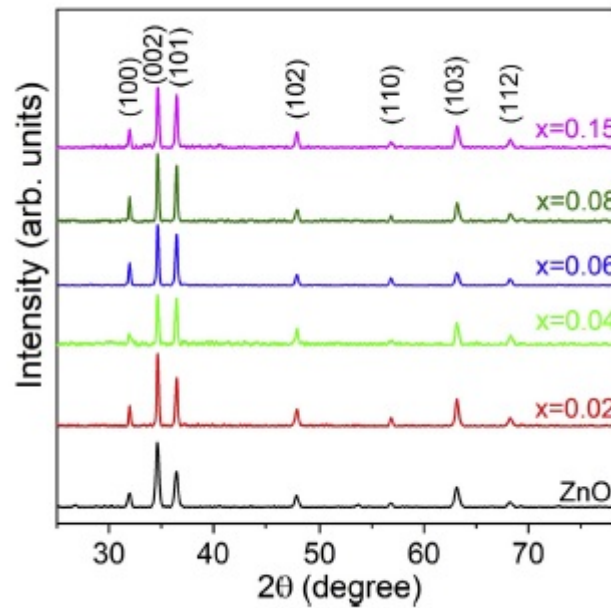


Figura 1.3: Padrão de Difração de Raios X de uma amostra do tipo $Zn_{1-x}Co_xO$ para várias concentrações x diferentes e para o ZnO puro. *Fonte:* Obito em [9].

de transição mais comumente utilizados para essa finalidade.

A dopagem, com átomos de Co ou Mn, por exemplo, ocorre de modo substitucional, isto é, um átomo dopante substitui um átomo de zinco na rede original. Isso decorre do fato de que a valência do Zn é $2+$, perfeitamente compatível com a maioria dos íons magnéticos de subníveis $3d$. Essa substituição provoca pequenas perturbações relacionadas à estabilidade das ligações, porém, não chega a modificar a estrutura cristalina original - o que pode ser verificado através dos padrões da Difração de Raios X (Figura 1.3) [9]. Além disso, a substituição dos ânions da matriz semicondutora pelos íons dopantes, favorece o aumento na concentração de portadores livres, que é o caso do Mn introduzido na estrutura GaAs [6, 8].

O que se torna relevante é que os íons magnéticos utilizados como dopantes, agregam não apenas às propriedades semicondutoras do ZnO, o que seria equivalente a afirmar que a estrutura de bandas e o *gap* de energia são eventualmente modificados. Mas, sobretudo, o semicondutor passa a apresentar propriedades magnéticas de interesse, como ordenamento ferro ou antiferromagnético. Os SMDs baseados em ZnO podem ser facilmente depositados na forma de filmes finos e tem amplas aplicações em dispositivos eletrônicos, como condutores transparentes, sensores de gás, guias de onda ópticos e fontes de LASER ultravioleta [13].

A solubilidade dos íons magnéticos dentro de filmes finos de ZnO depende dos raios atômicos e do estado de valência dessas impurezas [6]. Os íons Co^{2+} apresentam limites de solubilidade muito altos entre todas as espécies de íons de transição, porém, alguns trabalhos mostraram que existe uma dependência da solubilidade com a concentração de dopantes, devido às diferenças nos processos de crescimento de filmes finos [7].

Com base na previsão teórica de ferromagnetismo em ZnO dopado, foram testadas composições do tipo $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$, ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ e Cu). Os resultados sugerem que o ordenamento ferromagnético de Mn é favorecido quando mediado por portadores livres, especialmente buracos, introduzidos na matriz [1, 6, 7, 8]. Entretanto, a reprodução dos resultados experimentais tem sugerido que há uma forte dependência do método de síntese e crescimento da amostra no ferromagnetismo observado. O crescimento de filmes por meio da técnica MBE a laser apresenta resultados completamente opostos, de modo que nenhum acoplamento ferromagnético pôde ser detectado [7].

O acoplamento antiferromagnético é dominante nesses materiais, e ocorre principalmente devido às cadeias de íons magnéticos mediados por ânions de oxigênio, os quais dão origem ao acoplamento antiparalelo dos momentos magnéticos de *spin*.

1.3 Objetivos Gerais

Discorridas as motivações para o presente trabalho, o objetivo geral é estudar, do ponto de vista teórico, as propriedades gerais de um semiconductor magnético diluído, cuja matriz principal é o ZnO, incorporado com íons magnéticos de Co^{2+} , formando um sistema do tipo $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, onde x é a concentração de dopantes. Para isso, buscou-se compreender a origem e natureza das interações microscópicas que resultam no ordenamento magnético da matéria. Em seguida, foi utilizado um modelo teórico para descrever quantitativamente o sistema de interesse, sendo este o Modelo de Ising 3D. A partir disso, o problema foi abordado através de simulação de Monte Carlo para obtenção de resultados quantitativos que possibilitaram a caracterização do sistema e de suas propriedades magnéticas e avaliar a viabilidade de tal modelo. Tais resultados de interesse são: magnetização (M), calor específico (C_m), susceptibilidade magnética (χ) e parâmetro de ordem de Edwards-Anderson (Q_{EA}). Finalmente, as simulações computacionais baseadas no modelo de Heisenberg, com *spins* clássicos, foram realizadas para comparação dos resultados

obtidos com o modelo de Ising.

1.4 Objetivos Específicos

- Estudar as interações magnéticas na cadeia Co-O-Co à luz da Mecânica Quântica (Interações de Supertroca).
- Descrever o sistema de interesse ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$) utilizando o modelo de Ising 3D com spins discretos $\left(S = \frac{3}{2}\right)$, verificando a viabilidade do modelo em descrever um sistema quântico.
- Obter resultados aproximados e caracterizar o sistema a partir do Método de Monte Carlo via algoritmo de Metrópolis e comparar os resultados do modelo de Ising-3D com aqueles obtidos para o modelo de Heisenberg.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Magnetismo na Matéria

Nas seções a seguir, foram estudados os conceitos teóricos fundamentais para compreender o magnetismo na matéria, sobretudo, nos sólidos. As propriedades termodinâmicas de sistemas magnéticos também foram revisitadas para compreensão e descrição quantitativa de grandezas como o momento de dipolo magnético, magnetização e susceptibilidade magnética. Em seguida, uma breve revisão dos diferentes aspectos que o magnetismo pode apresentar nos materiais, sendo estes: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo e antiferromagnetismo. Finalmente, as interações de troca foram descritas com mais detalhes.

2.1.1 Função de Partição e Energia Livre de Helmholtz

A função de partição contém toda informação sobre o sistema de interesse, descrevendo as propriedades estatísticas deste no equilíbrio termodinâmico. Obter a função de partição significa determinar todas as propriedades termodinâmicas do sistema estudado, tais como a Energia Livre, Entropia, Calor Específico, Magnetização, dentre outras. No *ensemble canônico*, no qual o sistema pode trocar calor com o ambiente a temperatura, volume e número de partículas fixos, a função de partição é dada por [14]:

$$Z_N = \sum e^{-\beta E_i} \quad (2.1)$$

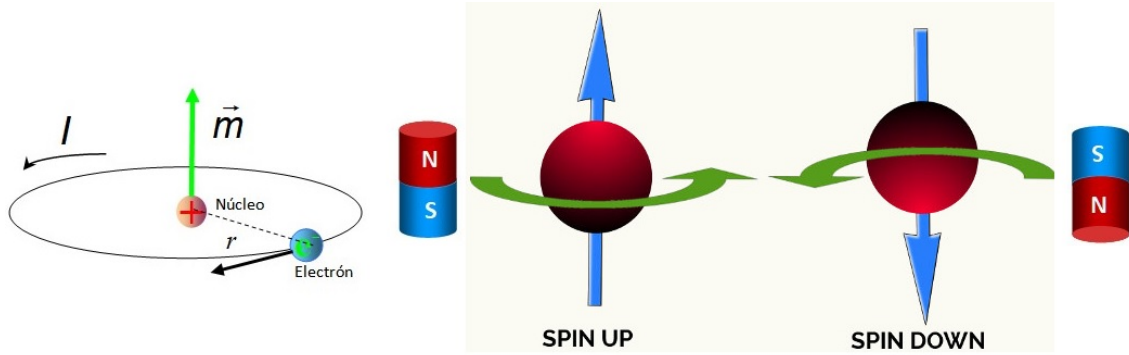


Figura 2.1: Representação dos momentos magnéticos orbital e de *spin* de um elétron. *Fonte:* obtido em [17].

em que $\beta = 1/kT$ é a constante de Boltzmann e E_i os possíveis valores de energia que o sistema pode assumir para cada um dos estados acessíveis. O fator exponencial da equação 2.1 é denominado *fator de Boltzmann* e dá a probabilidade de o sistema se encontrar no estado i .

A energia livre de Helmholtz é a energia interna de um sistema que pode ser transformada em trabalho. Em termos quantitativos a energia livre é definida por [14, 15, 16]:

$$F = - \lim_{N \rightarrow \infty} \ln Z_N \quad (2.2)$$

onde Z_N é a função de partição do sistema e N é o número de partículas. A partir da energia livre de Helmholtz é possível determinar grandezas termodinâmicas do sistema como a Entropia, Magnetização, Susceptibilidade Magnética, Calor Específico, entre outras.

2.1.2 Momento de Dipolo Magnético

As propriedades magnéticas da matéria tem origem na estrutura eletrônica dos átomos. Essas propriedades são regidas pela Mecânica Quântica e correspondem diretamente ao momento magnético das partículas elementares. O momento de dipolo magnético está associado aos momentos angulares orbital e de *spin* dos elétrons presentes em um átomo (Figura 2.1).

- Momento magnético orbital.

O momento magnético relacionado ao movimento orbital do elétron em torno do núcleo é semelhante àquele obtido por uma corrente i ao longo de uma espira circular

de área A , dado por $\mu = iA$. A associação ao momento angular orbital \vec{L} do elétron é dada pela equação 2.3 [18]:

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m}\vec{L} \quad (2.3)$$

em que m é a massa do elétron. Os momentos angular e magnético tem mesma orientação e sentidos opostos. Em termos da razão giromagnética (ou fator de Landé) g_e , o momento magnético orbital pode ser escrito como:

$$\vec{\mu}_L = g_e\vec{L} \quad (2.4)$$

O momento angular é uma grandeza quantizada, que assume valores específicos dentro de uma estrutura atômica e o menor valor que um momento magnético orbital pode assumir é dado por $\mu_B = 9,274 \times 10^{-24} Am^2$, denominado magnetón de Bohr. Em conjunto com a constante de Planck (\hbar), o momento magnético orbital é expresso por:

$$\vec{\mu}_L = \frac{1}{\hbar}\mu_B\vec{L} \quad (2.5)$$

- Momento magnético de *spin*.

O elétron tem um momento angular intrínseco denominado *spin*, o qual origina um momento magnético dado por [19]:

$$\vec{\mu}_S = -\frac{e}{m}\vec{S} = -\frac{1}{\hbar}\mu_B g_e \vec{S} \quad (2.6)$$

onde \vec{S} é o *spin* do elétron.

A interação entre os momentos angular orbital e de *spin* é chamada de acoplamento spin-órbita, da qual surge o momento angular eletrônico total que é dado pela soma dos momentos orbital e de spin [16, 19]:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.7)$$

o momento magnético total de um átomo devido ao momento angular total é dado por

[20]:

$$\vec{\mu}_J = g_e \mu_B \vec{J} \quad (2.8)$$

2.1.3 Magnetização e Susceptibilidade Magnética

O magnetismo da matéria é consequência da existência de momentos magnéticos dipolares e de *spin* presentes nos átomos, estes, por sua vez, podem interagir com um campo magnético aplicado, ou podem interagir entre si, dando origem ao acoplamento de *spins*. A magnetização do material ocorre quando a soma dos momentos magnéticos é diferente de zero. Isso acontece, por exemplo, quando um átomo, possuindo orbitais semipreenchidos nos quais os elétrons possuem *spins* desemparelhados, experimenta a influência de um campo magnético externo H . Nesse caso, os momentos magnéticos permanentes tendem a se orientar na direção do campo. Em termos quantitativos, a magnetização é a média local do ordenamento dos momentos magnéticos e pode ser expressa em termos da energia livre, por unidade de volume V [16]:

$$M = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial H} \quad (2.9)$$

A susceptibilidade magnética (χ) também é uma função resposta, referente à variação da magnetização em relação ao campo externo, ou segunda derivada da energia em relação ao campo. Em termos gerais, a susceptibilidade magnética é um tensor, cuja definição pode levar em consideração a anisotropia e inhomogeneidade do sistema [19].

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \quad (2.10)$$

Para classificar os materiais com base nas propriedades magnéticas que apresentam, usa-se a susceptibilidade magnética como parâmetro, pois de acordo com o comportamento das curvas de $\chi \times T$, por exemplo, é possível compreender a resposta magnética de cada material. Se $\chi < 0$ o material é diamagnético; para $\chi > 0$ tem-se um paramagneto.

2.2 Regras de Hund

Em um átomo, momentos de dipolo magnéticos permanentes originam-se quando os subníveis eletrônicos estão parcialmente preenchidos. Estes são responsáveis pelas

propriedades magnéticas observadas nos diferentes materiais quando submetidos a um campo magnético externo.

Para um íon livre contendo n elétrons, os níveis eletrônicos são caracterizados pelo momento angular orbital (L), de modo que para um dado valor de L , L_z pode assumir $2L + 1$ valores distintos, cada qual com duas orientações possíveis de *spin* (*up* ou *down*). Assim, um único orbital eletrônico L possui $2(2L + 1)$ estados possíveis; segue que $0 < n < 2(2L + 1)$. Se as interações entre os elétrons é desprezível, então o estado fundamental do íon é degenerado devido às várias possibilidades de ocupação dos elétrons. A quebra de degenerescência ocorre, principalmente, pela interação Coulombiana e, nesse caso, os estados de mais baixa energia são descritos pelas Regras de Hund.

O Hamiltoniano atômico (H) é independente de *spin* e invariante por translação e rotação, o que significa, em boa aproximação, que os operadores de momento angular orbital e momento angular de *spin* comutam com H . Portanto, o momento angular total \mathbf{J} também comuta e assim existe um conjunto completo de autoestados para os operadores H , J^2 , J_z , L^2 , L_z , S^2 e S_z , o que significa que os estados são rotulados pelos números quânticos M_J , M_S , M_L cujos autovalores são dados, respectivamente, por $J(J + 1)$ e J_z , $L(L + 1)$ e L_z , $S(S + 1)$ e S_z . As regras de Hund são [16, 19, 21]:

- **Primeira Regra de Hund:** obedecendo o Princípio de Exclusão de Pauli, o estado fundamental de um átomo com subníveis parcialmente preenchidos assume o valor máximo de *spin* S . No caso em que o número de ocupação é menor que metade dos orbitais disponíveis ($n \leq 2L + 1$) os elétrons serão alocados de modo que os *spins* estarão paralelos $S = \frac{1}{2}n$. Após o preenchimento de todos os orbitais com pelo menos um elétron, a ocupação múltipla de orbitais obriga o *spin* a se alinhar antiparalelamente, o que significa que para cada elétron os níveis de energia são reduzidos em $\frac{1}{2}$.
- **Segunda Regra de Hund:** o estado fundamental assume o valor máximo de momento angular orbital L , o que decorre do Princípio de Exclusão de Pauli e da Primeira Regra de Hund. Quando os subníveis estão preenchidos com menos que a metade, os elétrons estarão posicionados de modo que os *spins* são paralelos, logo, L_z assume valores distintos entre L e $(L - (n - 1))$. Para um átomo cujos níveis eletrônicos estão preenchidos exatamente pela metade, $L = 0$.

<i>d</i> -shell (<i>l</i> = 2)					<i>S</i>	<i>L</i> = Σ <i>l_z</i>	<i>J</i>	SYMBOL
<i>n</i>	<i>l_z</i> = 2,	1,	0,	-1, -2				
1	↓				1/2	2	} <i>J</i> = <i>L</i> - <i>S</i>	² <i>D</i> _{3/2}
2	↓	↓			1	3		³ <i>F</i> ₂
3	↓	↓	↓		3/2	3		⁴ <i>F</i> _{3/2}
4	↓	↓	↓	↓	2	2		⁵ <i>D</i> ₀
5	↓	↓	↓	↓	5/2	0	⁶ <i>S</i> _{5/2}	
6	↑↓	↑	↑	↑	2	2	} <i>J</i> = <i>L</i> + <i>S</i>	⁵ <i>D</i> ₄
7	↑↓	↑↓	↑	↑	3/2	3		⁴ <i>F</i> _{9/2}
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1	3		³ <i>F</i> ₄
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	1/2	2		² <i>D</i> _{5/2}
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	¹ <i>S</i> ₀	

Figura 2.2: Representação esquemática do preenchimento dos subníveis eletrônicos de átomos cujos orbitais *d* estão parcialmente preenchidos. *Fonte*: obtido de [16]

- **Terceira Regra de Hund:** o momento angular total *J* pode assumir qualquer valor inteiro entre $|L - S|$ e $L + S$. *J* assume o valor mínimo se o átomo estiver com os níveis preenchidos até a metade e o valor máximo se o número de ocupação é maior que metade dos níveis permitidos. Ou seja: $\mathbf{J} = |\mathbf{L} - \mathbf{S}|$ se $n \leq (2L + 1)$ e $\mathbf{J} = (\mathbf{L} + \mathbf{S})$ se $n \geq (2L + 1)$.

A figura 2.2 ilustra esquematicamente como se dá o preenchimento das camadas atômicas para o caso de íons contendo $1 \leq n \leq 10$ elétrons. Como esperado, no caso em que o átomo possui todas as camadas preenchidas, os momentos angulares orbital e de spin são nulos.

2.3 Classificação dos Materiais Magnéticos

2.3.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo é classicamente atribuído a um efeito de indução magnética. Em síntese, a precessão do momento angular orbital atômico em torno da direção do campo magnético externo resulta em um campo magnético cuja orientação é oposta à do campo aplicado, o que satisfaz a lei de Lenz [18]. Porém, esse resultado é inconsistente com a Mecânica Estatística de Equilíbrio, pois de acordo com o Teorema de Bohr von-Leeuwen um sistema composto de *N* momentos de dipolos magnéticos é descrito por uma função de partição completamente independente da influência que um campo magnético

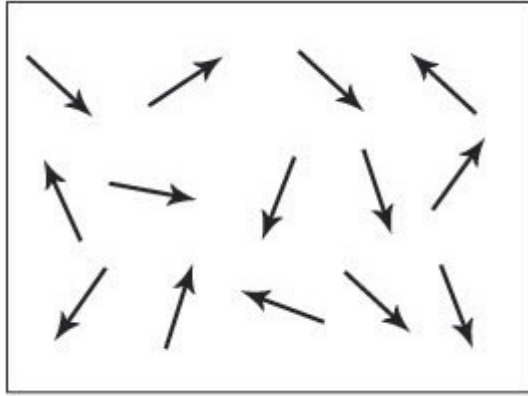


Figura 2.3: Momentos magnéticos permanentes de um material paramagnético. *Fonte:* obtido em [23].

externo pode exercer [19]. Disso decorre que, não apenas o diamagnetismo, mas todos os fenômenos magnéticos na matéria tem origem nas interações microscópicas regidas pela Mecânica Quântica.

Toda a matéria apresenta comportamento diamagnético, porém, este se manifesta de forma significativa nos materiais compostos de átomos cujos orbitais estejam completamente preenchidos. Nesse caso, de acordo com as regras de Hund os momentos angulares orbital e de *spin* são ambos nulos para o estado fundamental [19]:

$$\mathbf{J}|0\rangle = \mathbf{L}|0\rangle = \mathbf{S}|0\rangle = 0 \quad (2.11)$$

A susceptibilidade magnética de um material diamagnético é negativa ($\chi < 0$), o que indica que na presença de um campo magnético externo, os momentos magnéticos induzidos se orientam em sentido oposto ao do campo aplicado [22].

2.3.2 Paramagnetismo

Em uma substância contendo N átomos por unidade de volume V , cujos orbitais atômicos estejam parcialmente preenchidos, momentos magnéticos dipolares permanentes se originam devido ao desemparelhamento de *spins* de elétrons localizados (Figura 2.3). A consequência direta desse fato é que na presença de um campo magnético externo, esses momentos magnéticos tendem a se ordenar na direção do campo o que produz uma magnetização resultante não nula.

A caracterização sistemática da susceptibilidade de um grande número de substâncias ao longo de uma ampla faixa de temperaturas, foi feita por Pierre Curie (1859-1906). Seus

métodos empíricos revelaram que a susceptibilidade χ é independente da temperatura para diamagnéticos, mas varia com o inverso desta para paramagnéticos. Tal comportamento é descrito pela famosa *Lei de Curie*:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.12)$$

onde C é denominada constante de Curie. A lei de Curie sugere que há uma competição entre o ordenamento dos momentos magnéticos na direção do campo com a aleatoriedade na direção dos mesmos produzida pela agitação térmica. Posteriormente, foi verificado que a equação 2.12 é um caso particular de uma relação mais geral, conhecida como *Lei de Curie-Weiss* cujos conceitos fundamentais serão apresentados mais adiante.

Devido à quantização dos momentos angulares orbital e de *spin* e, consequentemente, do momento angular total J , os valores permitidos para as direções dos momentos magnéticos atômicos são dados pelos números quânticos L_z , S_z e J_z . Nesse caso, para um átomo com momento angular total J os $(2J + 1)$ valores possíveis para J_z são:

$$J, J - 1, J - 2, \dots, -(J - 2), -(J - 1), -J \quad (2.13)$$

Na presença do campo magnético H , a contribuição de cada momento magnético atômico para a energia potencial é dada por:

$$E_p = -g_e J_z \mu_B H \quad (2.14)$$

onde o fator de Landé é definido por [20]:

$$g_e = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)} \quad (2.15)$$

Para n átomos por unidade de volume, a Mecânica Estatística de Equilíbrio permite calcular a magnetização total M em termos da função de partição [22]:

$$M = n g_e \mu_B \frac{\partial}{\partial \gamma} \ln Z_N \quad (2.16)$$

onde $\gamma = \beta g_e \mu_B H$. A manipulação algébrica da equação 2.16 fornece a magnetização do sistema paramagnético em termos de uma função de Brillouin ($B(J, x)$) [16, 19, 22].

$$M = n g_e J \mu_B \left[\frac{2J + 1}{2J} \coth \left(\frac{2J + 1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{J} \right] \quad (2.17)$$

onde $x = g_e J \mu_B H / kT$ e $ng_e J \mu_B$ é o produto do número de átomos por unidade de volume e o momento magnético de cada átomo na direção do campo. Portanto há um valor máximo para a magnetização, dado por $M_S = g_e \mu_B n J$, denominado magnetização de saturação e ocorre quando todos os momentos magnéticos estão perfeitamente alinhados na direção do campo. Se $J \rightarrow \infty$, J_z assume um número tão grande de possibilidades que as direções dos momentos magnéticos são tratadas com uma variação contínua em relação à direção do campo externo então aproxima-se da distribuição clássica e a função de Brillouin ($B(J, x)$) na equação 2.17 se reduz à função de Langevin [20, 22]:

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad (2.18)$$

A susceptibilidade magnética para um paramagneto de momento angular total J é dada por

$$\chi = \frac{N_A \mu_{eff}^2}{3AkT} \quad (2.19)$$

onde N_A é o número de Avogadro e A é a massa atômica do composto (podendo ser substituída pela massa molar) e $\mu_{eff} = g_e \mu_B \sqrt{J(J+1)}$ é o momento magnético atômico efetivo. Fazendo $\frac{N_A \mu_{eff}^2}{3Ak} = C$, recupera-se a lei de Curie.

2.3.3 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos são aqueles que possuem momentos magnéticos permanentes originados de orbitais atômicos semipreenchidos, porém, estes momentos se mantêm alinhados em uma direção preferencial mesmo na ausência de campo magnético externo (Figura 2.4)

Acima de uma temperatura crítica T_C , o material se encontra em uma fase completamente desordenada e se comporta como um paramagneto. A compreensão desse fenômeno se dá ao considerar uma interação entre os *spins* desemparelhados dos átomos presentes no material, a qual tende a manter o ordenamento em uma orientação específica. Essa interação foi primeiramente explicada por Pierre Ernest Weiss (1865-1940) ao considerar um tratamento clássico no qual assumiu que um campo magnético interno ao material, proporcional à magnetização deste, era responsável pela interação entre os momentos magnéticos [20]. Na chamada aproximação de Campo Médio, o campo magnético interno (ou campo molecular) é dado por

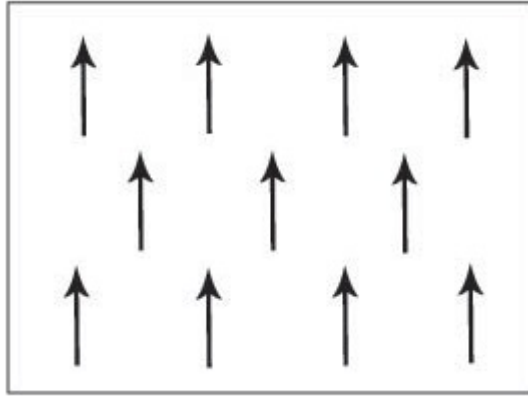


Figura 2.4: Ordenamento ferromagnético de *spins*. Fonte: obtido em [23].

$$H_M = \lambda M \quad (2.20)$$

em que λ é chamado parâmetro molecular. Quando submetido a um campo externo, o campo efetivo sentido por um *spin* localizado num sítio qualquer da rede será a soma do campo aplicado com o campo molecular

$$H_{eff} = H + \lambda M(T, H) \quad (2.21)$$

A magnetização de um material ferromagnético na teoria de Curie-Weiss é expressa por :

$$M = \frac{CH}{T - \lambda C} \quad (2.22)$$

em que C é a constante de Curie e o parâmetro $\lambda C = T_{CW} = T_C$ é conhecido como temperatura de Curie-Weiss, acima da qual os momentos magnéticos perdem a magnetização espontânea. A susceptibilidade para o caso de materiais ferromagnéticos é dada por

$$\chi(T) = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.23)$$

Em temperaturas inferiores à temperatura de Curie-Weiss, a magnetização de um material ferromagnético pode ser muito menor do que o valor de saturação. Esse fato ocorre em razão dos domínios magnéticos que são regiões do material nas quais todos os átomos possuem momentos magnéticos alinhados entre si, mas a orientação resultante de cada domínio pode variar, resultando em uma magnetização diferente de seu valor de saturação. As curvas de histerese apresentam um aumento na magnetização quando o

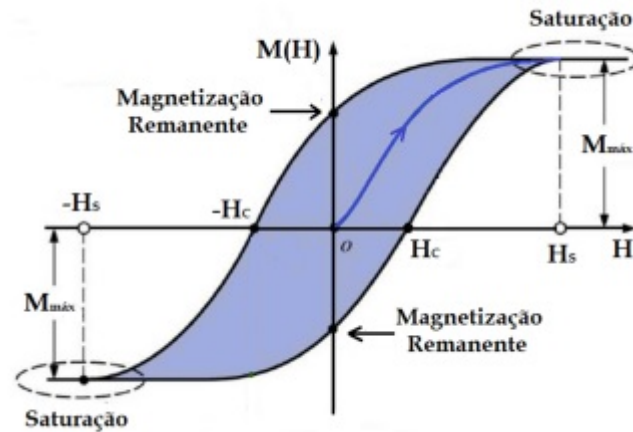


Figura 2.5: Curva de histerese de um material ferromagnético. *Fonte:* obtido em [22].

campo magnético externo é aplicado, de modo que ao atingir a magnetização de saturação, o material fica magnetizado. Invertendo a orientação do campo aplicado, cada momento magnético no interior dos domínios será submetido a um torque cuja ação tende a inverter a orientação do momento magnético. Porém, os domínios exercem forças coercitivas dificultando essa inversão, resultando em uma magnetização diferente de zero a campo nulo. A Figura 2.5 mostra uma curva de histerese característica, onde H_C é denominado campo coercitivo.

2.3.4 Antiferromagnetismo

Os materiais antiferromagnéticos são compostos de átomos cujos momentos magnéticos permanentes se alinham em direções antiparalelas, de modo que o sistema apresente magnetização resultante nula na ausência de campo magnético externo, devido ao cancelamento da contribuição de cada *spin* presente na rede do material. Esses materiais podem ser caracterizados experimentalmente por meio de técnicas como difração de nêutrons, onde o momento magnético dos nêutrons espalhados carrega informações sobre os momentos magnéticos permanentes dos átomos do material [20, 22].

O tratamento clássico de Curie-Weiss pode ser aplicado ao antiferromagnetismo. Em termos gerais, considera-se o fato de que uma rede de sítios atômicos pode ser subdivida em duas subredes, A e B de *spins* cujo ordenamento é ferromagnético, porém, em cada subrede a orientação dos *spins* é antiparalela com relação aos *spins* presentes na outra (Figura 2.6).

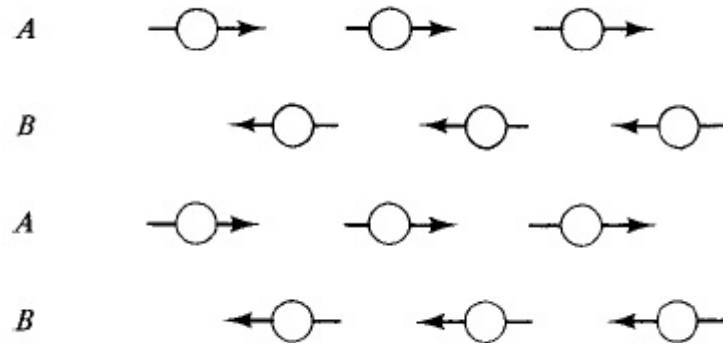


Figura 2.6: Ordenamento antiferromagnético de duas subredes A e B . Fonte: obtido em [20].

O campo molecular de cada uma das subredes na presença de um campo externo, é dado por:

$$H_A = \Lambda_A M_B + \Lambda_B M_A + H_{ext} \quad (2.24)$$

$$H_B = \Lambda_A M_A + \Lambda_B M_B + H_{ext} \quad (2.25)$$

onde M_A e M_B são, respectivamente, as magnetizações das subredes A e B , H_{ext} o campo externo e $\Lambda_{A,B}$ são os parâmetros moleculares. Na fase paramagnética, onde a temperatura $T > T_N$ (T_N é a temperatura de Neél), a magnetização de cada subrede tende a zero e o ordenamento espontâneo de cada subrede é dado de forma equivalente ao caso ferromagnético. A magnetização de saturação para cada subrede, na presença de um campo aplicado, é dada por $\frac{n}{2}g_e\mu_B J$, onde $n/2$ é o número de íons magnéticos (por unidade de volume) presentes em cada subrede. Assumindo que $H = H_M + H_{ext}$ seja o campo magnético total, tem-se que para cada uma das subredes a magnetização é dada pela Lei de Curie: $M = \chi H$, logo:

$$M_A = \frac{C'}{T_N}(H + \Lambda_A M_B + \Lambda_B M_A) \quad (2.26)$$

$$M_B = \frac{C'}{T}(H + \Lambda_A M_A + \Lambda_B M_B) \quad (2.27)$$

em que C' é a constante de Curie para cada uma das subredes. A magnetização total pode ser obtida solucionando-se as equações 2.26 e 2.27, para isso basta fazer $M_A = -M_B$. A susceptibilidade magnética, no caso em que $T > T_N$ é derivada considerando-se as magnetizações das duas subredes, $\chi = \frac{M_A + M_B}{H}$, e é dada por [22]:

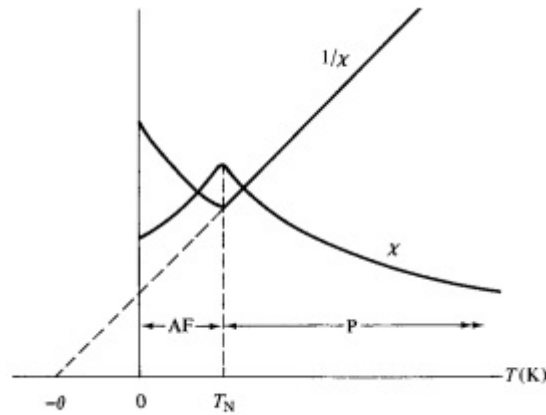


Figura 2.7: Susceptibilidade magnética e o inverso desta em função da temperatura para um material antiferromagnético. Abaixo da temperatura crítica T_N , o material exibe o comportamento de um antiferromagnético (AF) e acima desta, paramagnético (P). *Fonte:* obtido em [20].

$$\chi(T) = \frac{C}{T + T_N} \quad (2.28)$$

onde $C = 2C'$. A Figura 2.7 mostra a variação típica da susceptibilidade de um antiferromagneto com a temperatura. Com a diminuição de T , χ aumenta, mas tem um máximo local para a temperatura de Néel T_N .

2.4 Interações de Troca

A Teoria do Campo Médio é capaz de descrever em boa aproximação as propriedades macroscópicas dos materiais ferromagnéticos, porém, não fornece uma explicação para a origem do ordenamento espontâneo dos *spins*, atribuindo este ao campo molecular. A princípio, a maior contribuição para a origem do campo molecular, seriam as interações magnéticas dipolares que ocorrem entre os momentos de dipolo magnético. Entretanto, a intensidade dessas interações é substancialmente pequena, da ordem de $0,1 \text{ meV}$, cerca de três ordens de grandeza menores que a energia proveniente das interações eletrostáticas entre os elétrons [16, 19, 20, 24]. A origem do magnetismo espontâneo na matéria só pode ser compreendida à luz da Mecânica Quântica. O principal mecanismo do ordenamento de *spins* é a competição entre as restrições impostas pelo princípio de exclusão de Pauli e as interações eletrostáticas entre os elétrons.

Quando átomos se aproximam para formarem um sólido, as funções de onda eletrônicas se superpõem de tal modo que as coordenadas espaciais e de *spin* passam

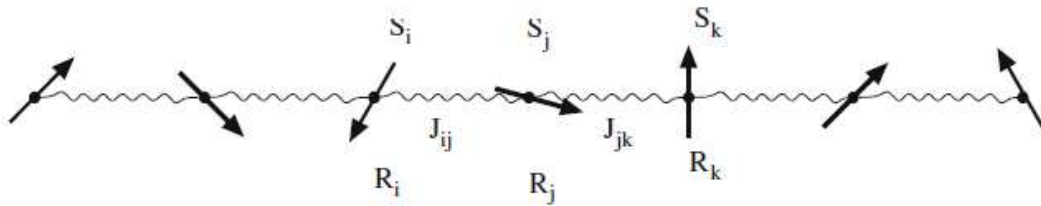


Figura 2.8: Interações entre momentos magnéticos de *spin* em uma cadeia linear de átomos. Os termos J_{ij} são as interações entre *spins* situados nos sítios i e j . Fonte: obtido em [19].

a estar correlacionadas e a consequência direta desse fato é que a contribuição dos *spins* na minimização da energia de repulsão eletrostática se torna cada vez mais efetiva, resultando no ordenamento paralelo ou antiparalelo dos mesmos (Figura 2.8). Tal mecanismo é denominado *interação de troca*, e pode ocorrer diretamente entre elétrons próximos, através de íons diamagnéticos ou por elétrons de condução.

2.4.1 Interação de Troca Direta

Considerando um sólido contendo N átomos cujos núcleos estão centrados em posições \vec{R}_i e cujos elétrons estão situados em posições \vec{r}_i , o Hamiltoniano desse sistema é dado por:

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_i V(\vec{r}_i) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.29)$$

onde o primeiro termo se refere à energia cinética dos elétrons, $V(r_i)$ é o termo de interação elétron-núcleo e o último termo corresponde às interações elétron-elétron [24]. Em geral, a equação 2.29 pode ser escrita na forma:

$$H = H_0 + H_i \quad (2.30)$$

onde H_0 é o Hamiltoniano de um elétron e H_i é a energia de interações elétron-elétron. Neste caso, a equação de Schrödinger $H\Psi = \epsilon\Psi$, onde Ψ é a função de onda total do sistema, é extremamente difícil de se resolver analiticamente devido ao termo que envolve a interação elétron-elétron. Porém, em uma primeira aproximação, considera-se que o problema de muitos corpos seja reduzido ao problema de um elétron sujeito apenas a um potencial efetivo devido à distribuição uniforme de cargas, ao invés de se considerar a interação deste elétron com todos os demais. Nesse caso, a função de onda total pode ser

separada em funções de onda de um elétron

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_N(\vec{r}_N) \quad (2.31)$$

onde ψ_i representa os orbitais atômicos aos quais estão relacionadas as posições dos elétrons (\vec{r}_i). A solução da equação de Schrödinger de um elétron é dada por $H_i\psi_i(\vec{r}_i) = E_i\psi_i(\vec{r}_i)$, resultando nos autovalores E_i tais que

$$E = \sum_i E_i \quad (2.32)$$

Introduzindo o Princípio de Exclusão de Pauli, a equação 2.31 deve satisfazer o fato de que a função de onda total é antissimétrica com respeito à troca de índices. Logo, seja $\psi_j(\vec{q}_i)$ a função de onda para o j -ésimo elétron com coordenadas \vec{q}_i (espacial e de *spin*), a condição de antissimetria é garantida pelo determinante de Slater [15, 25]:

$$\Psi(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{q}_1) & \dots & \psi_N(\vec{q}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\vec{q}_N) & \dots & \psi_N(\vec{q}_N) \end{vmatrix} \quad (2.33)$$

onde o fator N no denominador é devido à normalização. Se dois elétrons trocam de posições (troca de índices), duas colunas do determinante 2.33 são trocadas e a função de onda total tem o sinal trocado. Novamente, se dois elétrons têm as mesmas coordenadas \vec{q}_i , duas colunas são idênticas e a função de onda total se anula.

Para compreender como se dão as interações entre os *spins* originadas pela força de Coulomb, inicialmente considere o caso envolvendo dois átomos de hidrogênio. Esse sistema foi resolvido por Heitler e London em 1928 [19]. No caso em que os átomos estão infinitamente separados, os dois elétrons só podem interagir com os seus respectivos núcleos. Assim, o Hamiltoniano dado pela equação 2.30 pode ser separado na soma de Hamiltonianos de um elétron, envolvendo somente a coordenada espacial deste:

$$H_0\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = (h_1 + h_2)\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E_0\Psi(r_1, r_2) \quad (2.34)$$

sendo que

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_i|} \quad (2.35)$$

As massas dos núcleos atômicos são substancialmente maiores que as massas dos elétrons, logo, a aproximação adiabática [16] permite assumir que os núcleos estão fixos com respeito ao movimento dos elétrons. No estado fundamental, as funções de onda para um elétron satisfazem

$$h_i \psi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_0 \psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.36)$$

O Hamiltoniano é independente de *spin* e, portanto, o autovalor de energia do estado fundamental é quatro vezes degenerado, uma vez que os elétrons podem assumir duas orientações possíveis para o *spin* (*up* e *down*). Para elétrons não interagentes, os autovalores de energia são a soma das energias individuais:

$$H_0 \Psi = E_0 \Psi \rightarrow E_0 = E_1 + E_2 = 2\epsilon_0 \quad (2.37)$$

Dado que a construção da função de onda total obedece a equação 2.33, tem-se que:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)) \quad (2.38)$$

No limite em que os átomos estão infinitamente afastados, o Princípio de Exclusão de Pauli na função de onda é irrelevante, pois o termo de sobreposição (índices trocados) na equação 2.38 é extremamente pequeno. Em boa aproximação, a função de onda pode ser escrita como

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \quad (2.39)$$

A medida que $|\vec{R}_2 - \vec{R}_1| \rightarrow 0$, a superposição das funções de onda começa a aumentar e é necessário que se leve em consideração a interação elétron-elétron. O Hamiltoniano do sistema é dado pela equação 2.30 e há uma quebra de degenerescência do estado fundamental, devido a interação mútua entre os núcleos. Porém, essa interação é pequena e sob essas condições utiliza-se a teoria de perturbação ordinária para calcular a correção nos valores de energia.

$$E = E_0 + \int \Psi^* H \Psi \quad (2.40)$$

isto é, a correção na energia é o valor médio do termo de interação entre os estados não perturbados. Em primeira análise, substituindo a equação 2.39 (elétrons não interagentes)

no cálculo da correção de energia, tem-se que:

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \int [\psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2^*(\vec{r}_2)]H_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2)[\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)]d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \quad (2.41)$$

que é o termo médio referente à interação coulombiana entre os átomos. Para calcular a correção na energia no caso em que os elétrons interagem mutuamente (átomos próximos) é necessário introduzir o Princípio de Exclusão de Pauli levando em consideração as coordenadas de *spin* na função de onda. Uma vez que o Hamiltoniano é independente de *spin*, Ψ pode ser decomposta em um produto envolvendo as partes espacial e de *spin*. Os autoestados de *spin* podem ser singleto ($S = 0$ e $S_z = 0$) ou tripleto ($S = 1$ e $S_z = -1, 0, 1$) ou, respectivamente, antissimétrico e simétrico:

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_\uparrow(\sigma_1)\chi_\downarrow(\sigma_2) - \chi_\downarrow(\sigma_1)\chi_\uparrow(\sigma_2)), \quad (2.42)$$

$$\chi_S = \begin{cases} \chi_\uparrow(\sigma_1)\chi_\uparrow(\sigma_2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_\uparrow(\sigma_1)\chi_\downarrow(\sigma_2) + \chi_\downarrow(\sigma_1)\chi_\uparrow(\sigma_2)) \\ \chi_\downarrow(\sigma_1)\chi_\downarrow(\sigma_2) \end{cases} \quad (2.43)$$

As funções de onda espacial antissimétrica e simétrica são dadas por:

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2 + 2L^2}}(\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)) \quad (2.44)$$

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2 - 2L^2}}(\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) + \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)) \quad (2.45)$$

em que

$$L^2 = \int \int (\psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2^*(\vec{r}_2)) \cdot (\psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1))d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \quad (2.46)$$

é a integral de superposição das funções de onda e vale zero para o caso em que os átomos estão afastados. Agora combinando as funções de onda espacial e de *spin*, as possíveis associações que resultam em uma função de onda total antissimétrica são:

$$\Psi_0 = \Psi_A\chi_S \quad (2.47)$$

$$\Psi_1 = \Psi_S\chi_A \quad (2.48)$$

as quais possuem soluções com autovalores de energia degenerados, porém, avaliando a

correção na energia com a teoria de perturbação de primeira ordem, as autoenergias que o sistema de *spins* assume nos estados singleto e tripleto respectivamente, são [19, 24]:

$$E^{(0)} = 2\epsilon_0 + \frac{U + V}{1 + L^2} \quad (2.49)$$

$$E^{(1)} = 2\epsilon_0 + \frac{U - V}{1 - L^2} \quad (2.50)$$

onde a integral de troca V é dada pela equação 2.51 e corresponde à energia de troca entre os elétrons nos dois átomos. Essa energia de interação corresponde ao elemento de matriz da interação coulombiana no qual o elétron em ψ_1 está acoplado com o núcleo \vec{R}_2 e o elétron em ψ_2 com o núcleo \vec{R}_1 . Comparado com o termo de interação coulombiano dado pela equação 2.41, a intensidade da interação de troca decresce rapidamente com o aumento da distância entre os átomos.

$$V = \int [\psi_1^*(\vec{r}_1)\psi_2^*(\vec{r}_2)]H_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2)[\psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)]d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \quad (2.51)$$

O estado fundamental (singleto ou tripleto) define o ordenamento dos *spins* dos elétrons (antiparalelo ou paralelo). Sendo assim, o estado que apresentar energia mais baixa, tem a interação dominante. A diferença nos valores de energia dos dois estados é dada por

$$E^{(0)} - E^{(1)} = \frac{2L^2U - 2V}{1 - L^4} = -J \quad (2.52)$$

sendo J o *parâmetro de troca*. Se $J > 0$ o estado fundamental será singleto e o ordenamento é antisimétrico, ou seja, os *spins* se alinham antiparalelos uns aos outros. No caso em que $J < 0$, o ordenamento dos *spins* tem caráter ferromagnético, pois o estado fundamental é tripleto.

Devido ao Princípio de Exclusão de Pauli, as funções de onda espacial e de *spin* estão correlacionadas. Assim, determinar a função de onda espacial significa, ao mesmo tempo, determinar a função de onda de *spin*, logo, o Hamiltoniano dependente de *spin* pode ser utilizado para descrever o sistema. A relação de comutação dos operadores de *spin* (ainda no caso de dois elétrons) é dada por [25]:

$$\mathbf{S}_i^2\psi_i = S_i(S_i + 1)\psi_i = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\right) \psi_i = \frac{3}{4}\psi_i \quad (2.53)$$

O operador de dois *spins* satisfaz:

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2) = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{3}{2} + 2(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) \quad (2.54)$$

onde o produto escalar entre os operadores de *spin* ($\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$) resulta em $\frac{3}{4}$ no estado singlete e $\frac{1}{4}$ no estado tripleto [25]. Logo, o Hamiltoniano de *spins* pode ser escrito como [19]:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{4}(E^{(0)} + 3E^{(1)}) - (E^{(0)} - E^{(1)})(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) \quad (2.55)$$

Em termos do parâmetro de troca, a equação 2.55 é dada por:

$$\mathbf{H} = J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) \quad (2.56)$$

Com base na mesma construção do Hamiltoniano de *spins* para o caso de dois átomos, pode-se obter o Hamiltoniano para o caso de N átomos. Quando estes estão infinitamente separados, o estado de mais baixa energia é degenerado $(2S - 1)N$ vezes, mas a quebra da degenerescência ocorre quando os átomos se aproximam e a abertura dos níveis de energia pode ser expressa pelo Hamiltoniano de Heisenberg:

$$\mathbf{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.57)$$

onde J_{ij} é a interação entre os pares de *spin* nos sítios i, j . Um fato importante sobre o Hamiltoniano de Heisenberg é que a interação dos pares de *spin* ocorre apenas quando as funções de onda dos elétrons apresente superposição pequena, isto é, quando os átomos estejam suficientemente distantes. Por outro lado, se não houver sobreposição das funções de onda, não há interação de troca.

Como mencionado anteriormente, no caso do sistema de dois elétrons o sinal da integral de troca indica qual ordenamento os estados de *spin* irão possuir. Quando se tratar de elétrons pertencentes ao mesmo íon a interação é prioritariamente ferromagnética. Já no caso de elétrons pertencentes a átomos diferentes, o ordenamento antiferromagnético é mais provável. Esses exemplos de interação se referem a um tipo específico de interação de troca, denominado *troca direta*.

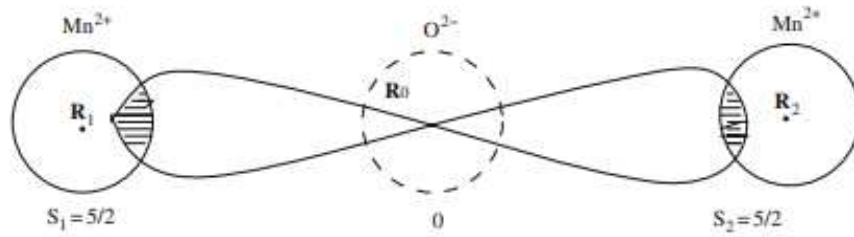


Figura 2.9: interação magnética de supertroca entre íons de Mn^{2+} , mediadas por um íon de O^{2-} . Fonte: obtido em [19].

2.4.2 Interação de *Supertroca*

A interação de supertroca ocorre entre pares de *spins* pertencentes a íons magnéticos não adjacentes. Isso significa que é uma interação indireta, mediada por íons diamagnéticos. A interação de *Supertroca* (ou *Superexchange*) é o principal mecanismo de ordenamento antiferromagnético e ocorre essencialmente nos óxidos de metais de transição, como por exemplo no caso do MnO e no NiO , em que os íons magnéticos estão separados a distâncias significativas um do outro e, portanto, interagem por meio de íons não magnéticos [19].

Na figura 2.9, o acoplamento consiste em dois íons magnéticos Mn^{2+} situados nos sítios \vec{R}_1 e \vec{R}_2 e um íon diamagnético O^{2-} situado no centro em \vec{R}_0 . De acordo com as regras de Hund, os íons magnéticos possuem os orbitais d preenchidos até a metade, por isso os *spins* nesses orbitais se alinham paralelos entre si. Portanto, o acoplamento entre os *spins* é mediado pelo íon O^{2-} que possui orbital p totalmente preenchido com *spins* antiparalelos entre si. Nesse caso ocorre a hibridização dos orbitais p do oxigênio com os orbitais d dos íons magnéticos o que possibilita a transição entre os níveis eletrônicos seguindo o Princípio de Exclusão.

Na figura 2.10 tem-se uma representação esquemática dessa transição eletrônica. Na parte (a) da figura, os orbitais de Mn^{2+} e O^{2-} são ilustrados. Se não fosse pelo íon diamagnético no centro da cadeia, não haveria qualquer orientação preferencial que os *spins* dos átomos de Mn pudessem escolher. No lado (b) da figura, nota-se que o *hopping* dos dois elétrons do orbital $2p$ para os orbitais subjacentes, parcialmente ocupados, deve ocorrer em direção oposta aos *spins* em níveis ocupados, isso porque a transição eletrônica não altera a orientação do *spin*.

A interação de Supertroca depende de vários fatores, como grau de hibridização dos orbitais envolvidos, ângulo de ligação e ocupação dos orbitais. As chamadas regras

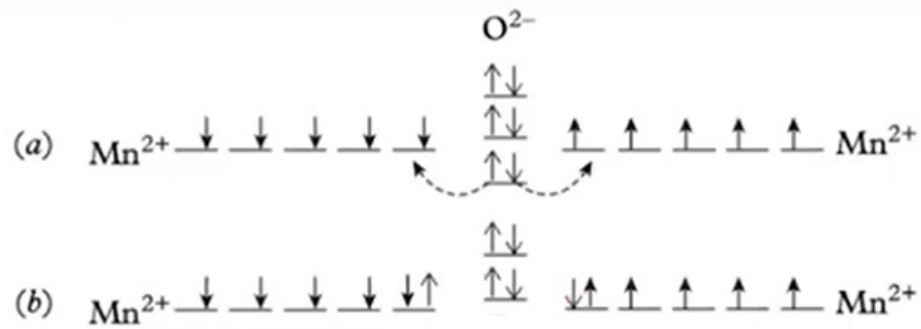


Figura 2.10: Ilustração do estado fundamental e acoplamento anriferromagnético entre os orbitais $2p$ e $3d$ da cadeia Mn-O-Mn. *Fonte:* obtido em [26].

de Kanamori-Goodenough-Anderson são derivadas a partir do modelo de Heisenberg e afirmam que [19, 27]:

- A interação entre orbitais semi-preenchidos formando um ângulo de 180 graus é relativamente forte e AFM. A integral de troca resulta em um valor negativo. Observa-se que é energeticamente favorável ao sistema que os spins se acoplem AFM.
- A interação de troca devida à superposição de orbitais ocupados e vazios, formando um ângulo de 180 graus, apresenta ordenamento relativamente fraco e FM. A integral de troca é positiva, e o acoplamento FM é favorecido.
- A interação entre orbitais semi-preenchidos formando um ângulo de 90 graus é relativamente fraca e FM. A integral de troca é positiva, de modo que o acoplamento FM entre os íons diminui a energia do sistema.

A Figura 2.11 ilustra a primeira e última regras para o acoplamento entre cadeias de Ni-O-Ni.

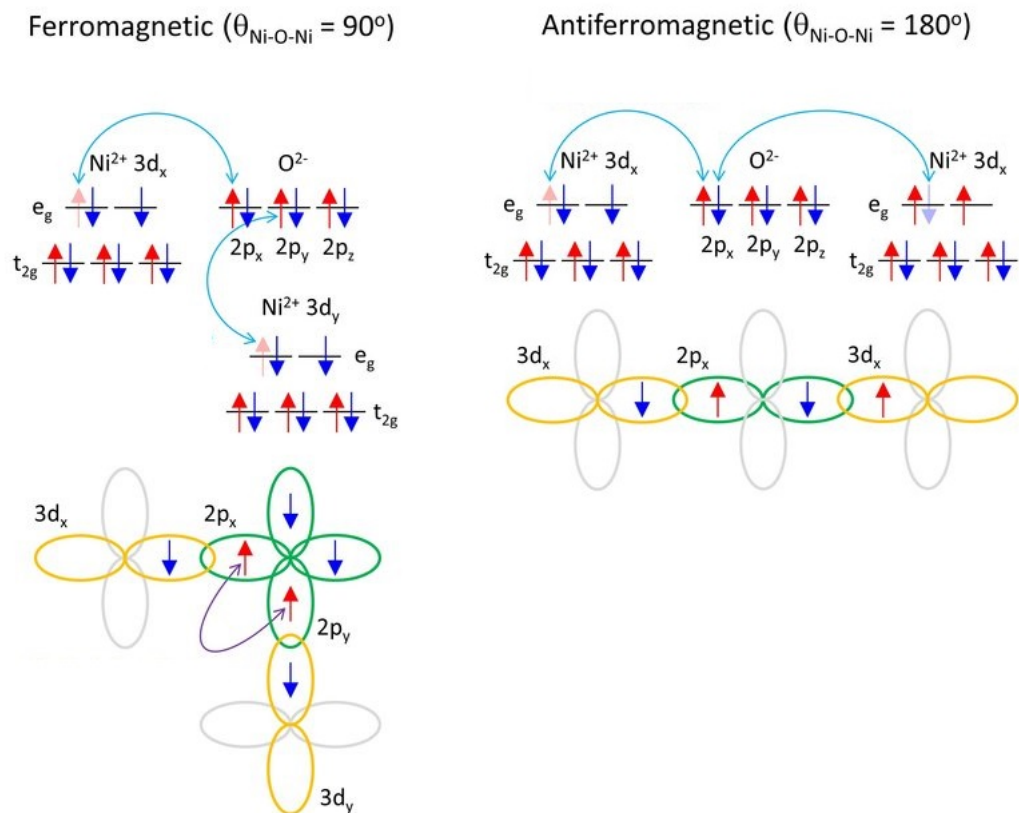


Figura 2.11: Representação esquemática das regras de Kanamori-Goodenough-Anderson. O lado esquerdo da figura ilustra um acoplamento ferromagnético originado das interações de Supertroca entre orbitais ligados com um ângulo de 90 graus, e a figura da direita é o acoplamento antiferromagnético. *Fonte:* obtido em [28]

Capítulo 3

Metodologia Empregada

Neste capítulo apresentaram-se os métodos utilizados para cálculo das propriedades magnéticas da estrutura $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ onde x é a concentração de íons magnéticos dopantes. Inicialmente, apresenta-se o modelo teórico empregado para o cálculo da energia no sistema, o Modelo de Ising. Em seguida, a técnica numérica de cálculo utilizada para se obter os resultados quantitativos de interesse, o Método de Monte Carlo. Finalmente, apresentou-se o Algoritmo de Metrópolis.

3.1 O Modelo de Ising

O Hamiltoniano de Heisenberg, descrito pela equação 2.57 não possui restrições nas direções possíveis dos *spins*, mas esse modelo permite o tratamento de alguns casos particulares, onde o acoplamento de *spins* dado pelo produto escalar $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ é medido por intensidades diferentes. Nesse caso, tem-se que

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} [\alpha(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) + \beta S_i^z S_j^z] \quad (3.1)$$

No caso particular em que $\alpha = 0$ e $\beta = 1$, tem-se o modelo de Ising. Para cada um dos N pontos de uma rede periódica d -dimensional ($d = 1, 2, 3$) é atribuído um *spin* S_i ($i = 1, 2, \dots, N$), cujo valor numérico assume ± 1 . O Hamiltoniano, considerando interação entre primeiros vizinhos, é dado por:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N J_i S_i S_{i+1} - H \sum_{i=1}^N S_i \quad (3.2)$$

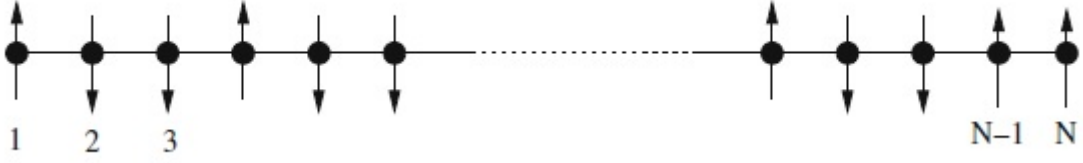


Figura 3.1: Rede unidimensional contendo N sítios com interação entre primeiros vizinhos dada por J_i .
 Fonte: Obtido em [19].

em que H é o campo magnético externo e S_i é o *spin* situado no sítio i ao longo da rede contendo N sítios. Para este modelo, existem soluções analíticas para os casos $1D$ e $2D$. Para o caso unidimensional, a solução exata leva em conta a existência do campo magnético externo e é feita pelo Método da Matriz Transferência [19]. O caso $1D$ não apresenta transição de fase para temperaturas acima de $T = 0$ [19, 29]. Considerando o caso de campo nulo, seja uma cadeia composta de N sítios dispostos ao longo de uma rede unidimensional, como ilustrado na Figura 3.1 a função de partição desse sistema é dada por:

$$Z_N = \sum_{S_i} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (3.3)$$

onde $\beta = 1/kT$ e \mathcal{H} é o Hamiltoniano dado pela equação 3.2. Se $J_i < 0$, os *spins* tendem a manter o ordenamento antiparalelo, ao contrário do caso em que $J_i > 0$ onde o ordenamento é ferromagnético. Na ausência do campo magnético externo, isto é, $H = 0$, ao substituir o Hamiltoniano na equação 3.3, tem-se que [19]:

$$Z_N(T) = \sum_{S_1}^{\pm 1} \sum_{S_2}^{\pm 1} \sum_{S_3}^{\pm 1} \dots \sum_{S_N}^{\pm 1} \exp \left(\sum_{i=1}^{N-1} j_i S_i S_{i+1} \right) \quad (3.4)$$

onde $j_i = \beta J_i$. Dado que cada *spin* tem duas orientações possíveis, o cálculo da função de partição deve levar em conta todos os 2^N estados possíveis. A relação recursiva para a função de partição de um *spin* pode ser obtida adicionando um sítio na posição $N + 1$:

$$Z_{N+1}(T) = \sum_{S_1}^{\pm 1} \sum_{S_2}^{\pm 1} \sum_{S_3}^{\pm 1} \dots \sum_{S_N}^{\pm 1} \exp \left(\sum_{i=1}^{N-1} j_i S_i S_{i+1} \right) \sum_{S_{N+1}}^{\pm 1} \exp(j_N S_N S_{N+1}) \quad (3.5)$$

onde

$$\sum_i^{\pm 1} \exp(ax_i x_{i+1}) = \exp(a) + \exp(-a) = 2 \cosh(a) \quad (3.6)$$

Logo, o último somatório da equação 3.5 pode ser escrito como

$$\sum_{S_{N+1}} \exp(j_N S_N S_{N+1}) = 2 \cosh(j_N) \quad (3.7)$$

e substituindo na equação 3.5:

$$Z_{N+1}(T) = 2Z_N \cosh(j_N) = 2^N Z_1 \prod_{i=1}^N \cosh(j_i) \quad (3.8)$$

Tem-se que $Z_1 = \sum_{S_i}^{\pm 1} e^0 = 2$ é a função de partição de um *spin*. Logo, a equação 3.4 é dada por

$$Z_N(T) = 2^N \prod_{i=1}^{N-1} \cosh\left(\frac{J_i}{kT}\right) \quad (3.9)$$

Se $J_i = J, \forall i \leq N$, então:

$$Z_N(T) = 2^N \cosh^{N-1}(\beta J) \quad (3.10)$$

A magnetização no modelo de Ising pode ser calculada a partir da função de correlação entre os *spins* que é dada por:

$$\langle S_i S_{i+j} \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_{\{S\}} S_i S_{i+j} \exp\left(\sum_{k=1}^{N-1} j_k S_k S_{k+1}\right) \quad (3.11)$$

onde Z_N é a função de partição canônica dada pela equação 3.10. Após manipulação algébrica [19], a função de correlação dos *spins* é dada por:

$$\langle S_i S_{i+j} \rangle = \prod_{k=i}^j \tanh(\beta J_{i+k-1}) \quad (3.12)$$

Se a interação entre os primeiros vizinhos $J_i = J$, tem-se que a correlação entre os *spins* é:

$$\langle S_i S_{i+j} \rangle = \tanh^j(\beta J) \quad (3.13)$$

Se dois *spins* a uma distância infinita ($|i - j| \rightarrow \infty$) não interagem entre si, a

correlação entre os mesmos é dada pelo valor esperado de cada *spin* separadamente:

$$\langle S_i S_{i+j} \rangle = \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle = \langle S \rangle^2 \quad (3.14)$$

onde o valor esperado para cada *spin* é o mesmo, dada a simetria de translação da rede unidimensional. A magnetização pode ser definida em termos do valor esperado de *spin*:

$$M^2(T) = \mu_B^2 \langle S \rangle^2 = \mu_B^2 \lim_{j \rightarrow \infty} \tanh^j(\beta J) = \begin{cases} 0 & \text{se } T \neq 0 \\ 1 & \text{se } T = 0 \end{cases} \quad (3.15)$$

O que indica que para o caso unidimensional, o sistema sofre uma transição de fase em $T = 0$. A transição de fase depende da minimização da energia livre $f = U - TS$. A energia do sistema de *spins* é calculada pelo Hamiltoniano da equação 3.2. Quando os *spins* se alinham paralelamente entre si, a energia interna U é minimizada. Quando, porém, o sistema se encontra em uma fase desordenada, a entropia S é máxima. Esses dois mecanismos devem coexistir para garantir que f seja mínima. O que ocorre no modelo de Ising 1D é que a maximização da entropia tende a sobrepor a minimização de U , o que significa que o sistema vai manter a desordem na orientação dos *spins* para uma temperatura $T > 0$ [19, 29].

Na presença de um campo magnético externo H , o cálculo da função de partição é possível por meio de um método conhecido como Matriz Transferência e, para isso, é imprescindível o uso de condições de contorno especiais, isto é, condições periódicas de contorno. Fazendo a substituição:

$$j = \beta J \quad ; \quad b = \beta \mu_B H \quad (3.16)$$

onde H é o campo externo e a interação entre vizinhos mais próximos é igual, o Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\beta \mathcal{H} = -j \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} - b \sum_{i=1}^N S_i \quad (3.17)$$

As condições periódicas de contorno fornecem $S_{N+1} = S_1$, e define-se a função transferência:

$$f_{i,i+1} = \exp \left(j S_i S_{i+1} + \frac{1}{2} b (S_i + S_{i+1}) \right) \quad (3.18)$$

com a qual o termo exponencial que surge na função de partição (equação 3.4) pode ser escrito como $\exp(-\beta H) = f_{1,2}f_{2,3}\dots f_{N,1}$. Os estados de *spin* originalmente definidos como $S_i = \pm 1$ são dados por:

$$|\mathbf{S}_i = +1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad |\mathbf{S}_i = -1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Assim, define-se uma matriz 2×2 chamada Matriz Transferência, \hat{T} , cujos elementos são dados por $\langle S_i | \hat{T} | S_{i+1} \rangle = f_{i,i+1}$.

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} e^{j+b} & e^{-j} \\ e^{-j} & e^{j-b} \end{pmatrix}$$

O problema se resume em calcular os autovalores associados da matriz \hat{T} resolvendo a equação característica $\det(\hat{T} - E1) = 0$, onde 1 é a matriz identidade 2×2 e E o autovalor de energia. O polinômio característico e os autovalores de energia são, respectivamente:

$$E^2 - 2Ee^j \cosh b + 2 \sinh(2j) = 0 \quad (3.19)$$

$$E_{\pm} = e^j \left(\cosh b \pm \sqrt{\cosh^2 b - 2e^{-2j} \sinh(2j)} \right) \quad (3.20)$$

O cálculo da função de partição agora é feito usando o traço da matriz Transferência:

$$\begin{aligned} Z_N(T, H) &= \sum_{S_1}^{\pm 1} \sum_{S_2}^{\pm 1} \dots \sum_{S_N}^{\pm 1} f_{1,2} f_{2,3} \dots f_{N,1} \\ &= \sum_{S_1}^{\pm 1} \dots \sum_{S_N}^{\pm 1} \langle S_1 | \hat{T} | S_2 \rangle \langle S_2 | \hat{T} | S_3 \rangle \dots \langle S_N | \hat{T} | S_1 \rangle \\ &= \sum_{S_1}^{\pm 1} \langle S_1 | \hat{T}^N | S_1 \rangle = \text{Tr}(\hat{T}^N) = E_+^N + E_-^N \end{aligned} \quad (3.21)$$

onde no último passo da equação 3.21 foi utilizada a relação de completudeza. Dada a equação 3.20 tem-se que $E_+ > E_-$. No limite termodinâmico, a função de partição é dada por:

$$Z_N(T, H) = E_+^N \left(1 + \left(\frac{E_-}{E_+} \right)^N \right) \quad (3.22)$$

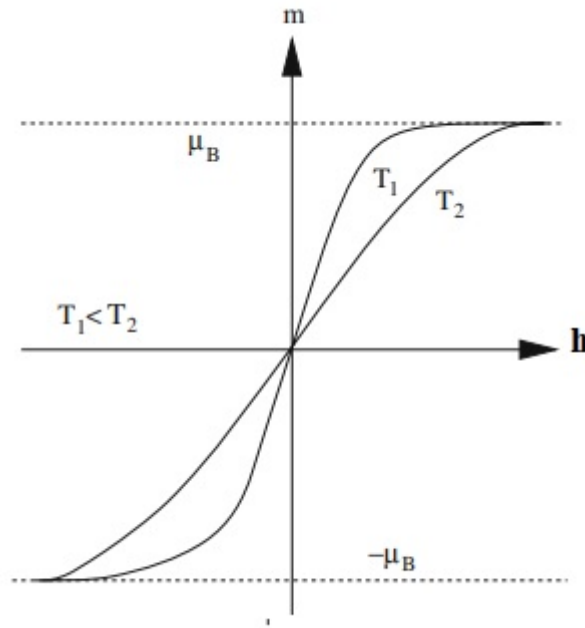


Figura 3.2: Magnetização média por sítios em função do campo magnético no modelo de Ising 1D considerando duas temperaturas diferentes $T_1 < T_2$. A saturação ocorre para campos intensos. *Fonte:* Obtido em [19].

a partir da qual pode-se calcular todas as propriedades de interesse do sistema, como energia livre, magnetização por *spin*, etc. A magnetização é dada pela variação da energia livre com relação ao campo externo:

$$M(T, H) = - \left(\frac{\partial}{\partial H} f(T, H) \right) = \mu_B \frac{\sinh(\beta \mu_B H)}{\sqrt{\cosh^2(\beta \mu_B H) - 2e^{2\beta J} \sinh(2\beta J)}} \quad (3.23)$$

Nota-se que no caso particular em que $T \neq 0$, mas o campo magnético externo é nulo $H = 0$, a magnetização por *spin* se anula, o que corresponde ao caso estudado anteriormente. A magnetização em função do campo magnético externo é ilustrada na figura 3.2. A saturação $m_S = \pm \mu_B$ ocorre para campos intensos.

As quantidades termodinâmicas de interesse no limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$) são dadas por:

$$f = - \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta N} \ln(Z_N) \quad (3.24)$$

$$S = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{h=0} \quad (3.25)$$

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{h=0} \quad (3.26)$$

$$\chi = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial h} \right)_{(T,h) \rightarrow 0} \quad (3.27)$$

Neste trabalho, o Hamiltoniano de Heisenberg, descrito pela equação 2.57 foi substituído pelo Modelo de Ising, pois uma modificação do modelo encontrada na literatura estudada consiste em utilizar o modelo de Ising-3D, com spins discretos [30, 31]. No caso do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, o Co possui 7 elétrons no orbital d , de modo que o valor total de *spin* é $S = \frac{3}{2}$. Assim, os valores possíveis para o momento magnético são $(S_z = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$. Já no modelo de Heisenberg clássico, a aproximação consiste em substituir os operadores de *spin* por vetores contínuos em coordenadas esféricas, então, a orientação dos mesmos pode variar em todas as direções do espaço.

Vale ainda ressaltar que o modelo de Ising nos casos 2D e 3D apresenta transições de fase caracterizadas pela não analiticidade da energia livre [19, 29]. Isso significa que é possível observar magnetização espontânea mesmo para o caso de campo nulo em uma faixa de temperaturas abaixo de uma temperatura crítica T_C . A solução analítica do caso 2D só é possível para campo nulo e foi desenvolvida por Lars Onsager (1903-1976) em 1944.

3.2 O Método de Monte Carlo

Um sólido real trata-se de um problema de muitos corpos interagentes. As propriedades termodinâmicas, obtidas a partir das interações microscópicas, se faz possível por meio da Mecânica Estatística. Para simular as interações magnéticas existentes no ZnO e calcular propriedades gerais como a magnetização ($M(T)$) e a susceptibilidade magnética ($\chi(T)$), o método de Monte Carlo é deveras eficiente. Este consiste na utilização sistemática de métodos probabilísticos, nos quais sorteiam-se configurações aleatórias do espaço de fase do sistema, através de uma técnica de *seleção por importância*, baseada em processos markovianos.

Usando a distribuição de Boltzmann, é possível “transformar” as médias termodinâmicas em médias aritméticas, muito mais simples de serem calculadas, inclusive para variações de parâmetros como a temperatura e campo externo, por exemplo. O Método de Monte Carlo é um método numérico robusto que apresenta excelentes resultados na aproximação de vários tipos de problemas, incluindo o modelo de Ising que se deseja calcular.

Em geral, o método consiste em gerar configurações possíveis de um sistema físico de interesse, associadas a uma certa distribuição de probabilidades. Em seguida, estima-se o valor médio de uma propriedade $\langle A \rangle$ de interesse.

A ideia básica por trás da amostragem por importância é que, se o espaço de configurações possíveis for grande, então o resultado final de $\langle A \rangle$ converge para o resultado exato, sendo que as configurações geradas no método de Monte Carlo são as que apresentam contribuições mais importantes para o valor da média [32].

O ordenamento de *spins* descrito no capítulo anterior, dá origem a uma fase ferro ou antiferromagnética a qual estará sujeita a uma transição para a fase paramagnética a partir de uma temperatura crítica, T_C . A aleatoriedade na distribuição dos momentos magnéticos devido a altas temperaturas, e o ordenamento a baixas temperaturas são consequências dos princípios de minimização da energia livre e maximização da entropia e, como mencionado, a temperatura será a mediadora de qual princípio será o dominante.

Nos cálculos de interesse, utiliza-se a distribuição de Boltzmann:

$$P(\alpha) = \exp(-E(\alpha)/kT) \quad (3.28)$$

sendo k a constante de Boltzmann. No *ensemble canônico*, o valor médio de uma grandeza qualquer A , é dado por:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_{\alpha} A(\alpha) e^{-\beta E(\alpha)} \quad (3.29)$$

onde a soma é sobre todas as configurações possíveis do sistema, Z_N é a função de partição canônica. A média calculada na equação 3.22 é a média térmica, o que significa que o sistema encontra-se em contato com um reservatório térmico a temperatura T . Através da amostragem por importância [32], o método de Monte Carlo permite obter a média térmica da equação 3.22, por uma média aritmética:

$$\langle A \rangle \approx \frac{\sum_{i=1}^M A_i}{M} \quad (3.30)$$

onde M é o número de configurações significativas sorteadas do espaço de fase.

3.2.1 Algoritmo de Metropolis

Essencialmente, o algoritmo de Metropolis [33] consiste em uma técnica para seleção dos estados cujas contribuições são mais significativas. O método é fundamentado na seleção de estados gerados a partir de configurações imediatamente anteriores, utilizando, para isso, probabilidades que dependem apenas da diferença de energia entre os estados, isto é, na transição entre os estados n e m :

$$\Delta E = E_n - E_m \quad (3.31)$$

Num sistema clássico, a probabilidade associada ao estado n no instante de tempo t , é dada por:

$$P_n(t) = \frac{e^{-\frac{E_n}{kT}}}{Z_N} \quad (3.32)$$

Para o modelo de Ising o comportamento do sistema, dependente do tempo (passos de Monte Carlo) é descrito por uma equação mestra que dá a probabilidade de transição dos estados $n \rightarrow m$:

$$\frac{\partial P_n(t)}{\partial t} = - \sum_{n \neq m} [P_n(t)W_{n \rightarrow m} - P_m(t)W_{m \rightarrow n}] \quad (3.33)$$

nesse caso, $P_n(t)$ é a probabilidade de encontrar o sistema em um estado n no instante de tempo t e $W_{n \rightarrow m}$ é a taxa de transição entre os estados $n \rightarrow m$. Quando o sistema está isolado e em equilíbrio, temos que a distribuição de estados acessíveis é tal que nenhum estado seja mais provável do que os demais [15]. Assim, $\frac{\partial P_n(t)}{\partial t} = 0$ e na equação 3.33, os termos do lado direito são ambos iguais. Esse é o princípio de balanço detalhado, o qual afirma que em equilíbrio térmico, cada processo elementar está em equilíbrio com seu processo reverso.

$$P_n(t)W_{n \rightarrow m} = P_m(t)W_{m \rightarrow n} \quad (3.34)$$

Em termos gerais, o algoritmo de Metrópolis aplicado ao modelo de Ising consiste nos seguintes procedimentos:

1. Escolhe-se um estado inicial para o sistema. Normalmente, populando os sítios da rede com *spins* em determinadas direções, a uma temperatura T e submetidos a um

campo externo h .

2. Selecciona-se um sítio da rede onde ocorre o *spin-flip*.
3. A tomada de decisão ocorre através da análise: $\delta H \leq 0$?
 - i) Se sim, então a nova configuração é selecionada (*spin* naquela localização é alterado).
 - ii) Se não, é preciso decidir se o *spin* será alterado ou não. Para tanto, compara-se a probabilidade de o novo estado ocorrer (com base na equação 3.32) com um número aleatório gerado entre 0 e 1. Caso a probabilidade seja maior, o *spin* é invertido e a nova configuração entra no cálculo do observável. Caso contrário, a configuração anterior é recuperada e retorna-se ao item 2.

Após percorrer toda a amostra, visitando todos os sítios magnéticos, um por vez, tem-se um *passo de Monte Carlo*. Após N repetições das etapas acima para cada sítio/*spin*, o sistema alcança o equilíbrio térmico e então, para uma dada temperatura, as médias de interesse são calculadas.

3.2.2 Médias

Após atingir o equilíbrio térmico, os passos de Monte Carlos são percorridos para cálculo de médias de observáveis de interesse. Para a caracterização do comportamento magnético do $Zn_{1-x}Co_xO$ foram calculados os valores correspondentes à Energia (E), Magnetização (M), Calor Específico (C_m) e Susceptibilidade Magnética (χ). A energia é dada por

$$\langle E \rangle = -J_1 \left\langle \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j \right\rangle - J_2 \left\langle \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} S_i S_j \right\rangle - H_z \left\langle \sum_i S_i \right\rangle \quad (3.35)$$

onde $\langle ij \rangle$ representa acoplamento entre primeiros vizinhos e $\langle\langle ij \rangle\rangle$, entre segundos vizinhos. A magnetização é dada pela soma de todos os *spins*.

$$\langle M \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i S_i \right\rangle \quad (3.36)$$

Na região de temperatura próximo à T_C existem flutuações que perturbam o estado de equilíbrio do sistema, e por isso o cálculo envolvendo calor específico e susceptibilidade

magnética é dado pela variância da energia e magnetização, respectivamente:

$$C_m = \frac{1}{kT^2} [\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2] \quad (3.37)$$

$$\chi = \frac{1}{kT} [\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2] \quad (3.38)$$

O parâmetro de ordem, que mede o grau de ordenamento dos *spins*, é o parâmetro de ordem de Edwards-Anderson [34] e é dado por:

$$Q_{EA} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{t} \sum_{t=t_0}^{t_0+t} |\vec{S}_i|^2 \right)^{1/2} \quad (3.39)$$

onde t é o tempo, dado em passos de monte carlo.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Os resultados a seguir foram obtidos por meio da implementação do algoritmo de Metrópolis em um código computacional escrito na linguagem Python. Iniciou-se introduzindo uma concentração (x) de íons magnéticos em uma rede do tipo wurtzita, onde cada íon magnético substituiu um átomo de Zn da matriz original em posições randômicas. Para cada íon magnético atribuiu-se, aleatoriamente, um valor discreto de *spin* dentre os possíveis valores de S_z para o Co que são $-3/2, -1/2, 1/2, 3/2$. A interação magnética entre os *spins* foi considerada para primeiros e segundos vizinhos. Condições periódicas de contorno foram implementadas nas direções x e y e o Hamiltoniano, segundo o modelo de Ising-3D é:

$$\mathcal{H} = -J_1 \sum_{ij} S_i \cdot S_j - J_2 \sum_{ij} S_i \cdot S_j - H_z \sum_i S_i \quad (4.1)$$

onde $J_1 = -25.6K$, $J_2 = -8.5K$ são as constantes de troca entre primeiros e segundos vizinhos, respectivamente [35] e H_z é o campo magnético externo aplicado na direção z . Neste caso, as interações de troca foram obtidas em unidades de temperatura, o que significa que a constante de Boltzmann foi tomada como sendo igual a unidade.

O procedimento de cálculo foi realizado para ambos os casos: *Zero Field Cooled* (ZFC) e *Field Cooled* (FC). Inicia-se o sistema em um estado desordenado e a temperatura é reduzida ao longo dos passos de Monte Carlo, considerando ausência de campo externo e a ativação deste, respectivamente. Foram utilizados 40 mil passos de Monte Carlo para termalização da amostra e em seguida, 10 mil passos para cálculo das médias. Para diferentes concentrações, as amostras contém 3 mil sítios magnéticos cada.

O sistema foi submetido à um campo magnético externo cuja intensidade é substancialmente menor que as interações de troca J_1 e J_2 , isto é, $H_z = 0.1$. A caracterização do sistema foi feita a partir dos resultados a seguir.

4.1 Resultados para o Modelo de Ising 3D

4.1.1 Parâmetro de Ordem

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam os resultados do parâmetro de ordem de Edwards-Anderson em função da temperatura na ausência e na presença de um campo magnético externo. O parâmetro de ordem mede o ordenamento dos *spins* em função do tempo, e a partir do mesmo é possível verificar se os *spins* sustentam tal ordenamento em vista do acréscimo de temperatura.

É possível observar nas curvas de $Q_{EA} \times T$ da figura 4.1 que o sistema apresenta um comportamento paramagnético. O parâmetro de ordem é zero em altas temperaturas e a medida que T diminui, Q_{EA} aumenta contínua e suavemente, não apresentando qualquer vestígio de transição de fase [36]. Os valores do parâmetro de ordem em baixas temperaturas aumentam para os casos em que a concentração de íons dopantes é maior, o que é característico das interações antiferromagnéticas entre os íons que, nesse regime de temperaturas, se tornam mais efetivas. Para o caso em que $x = 5\%$, o parâmetro de ordem é relativamente pequeno mesmo em $T = 0K$. Esse fato decorre da interação magnética de curto alcance avaliada. No caso de baixas concentrações, o número de vizinhos é menor e, portanto, a correlação entre os *spins* devido à interação de supertroca é menos intensa, o que diminui o grau de ordenamento do sistema. A medida que a concentração de íons magnéticos aumenta, as interações entre vizinhos mais próximos é mais numerosa.

Nota-se, na figura 4.2, que ao ampliar os resultados do gráfico da Figura 4.1 na região que compreende $0K < T < 10K$, o comportamento dos *spins* na presença de campo magnético externo é semelhante ao caso em que o campo é nulo em altas temperaturas, onde há desordem dos *spins*. Em baixas temperaturas, na presença do campo magnético externo, os *spins* tendem a se orientar na direção do campo e as curvas do parâmetro de ordem são ascendentes enquanto que para campo nulo as curvas se estabilizam em um valor menor, a influência que o campo magnético exerce sobre o sistema é de garantir o ordenamento de *spins* de forma mais intensa em baixas temperaturas, o que significa

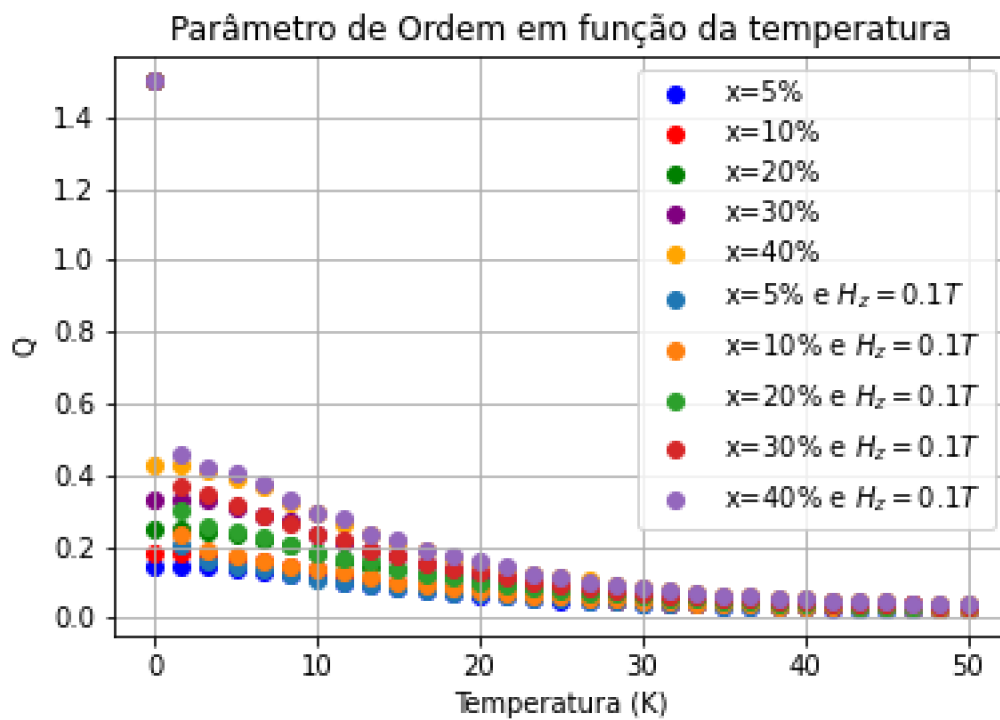


Figura 4.1: Parâmetro de ordem de Edwards-Anderson em função da temperatura. Os *spins* estão completamente desordenados em altas temperaturas, devido a agitação térmica. O parâmetro de ordem aumenta continuamente, indicando que há uma predominância da fase paramagnética no sistema com acoplamento antiferromagnético entre os íons (maiores concentrações). Além disso, a presença de campo magnético externo faz com que o alinhamento entre os *spins* com o campo aumente o parâmetro de ordem.

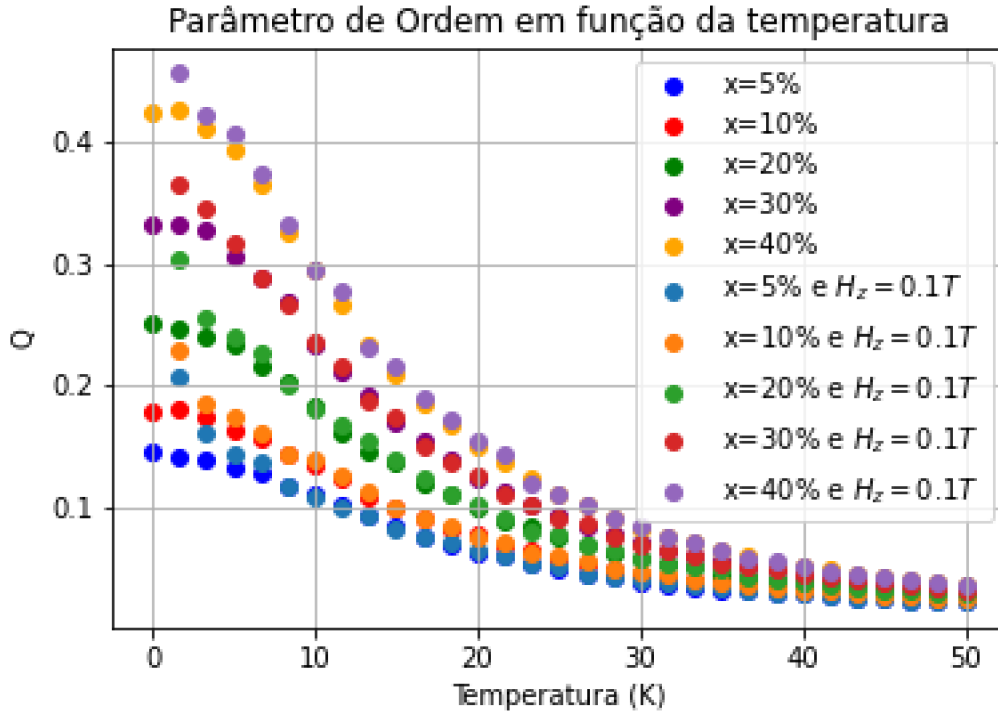


Figura 4.2: Ampliação da Figura 4.1 na região de $0K < T < 10K$. Pode-se observar os resultados de $Q_{EA} \times T$ no regime de baixas temperaturas, o qual aumenta continuamente na presença de campo magnético externo. Em altas temperaturas, a fase paramagnética é dominante.

que existem *spins* livres para se alinharem com o campo, devido ao fato de o sistema ser diluído. Os valores do parâmetro de ordem diminuem ao passo que a temperatura aumenta. Isso significa que a agitação térmica sobrepõe o alinhamento dos *spins*, passando a dominar tanto sobre a influência do campo magnético como das interações entre os íons.

4.1.2 Energia

Na Figura 4.3, tem-se os resultados obtidos para o cálculo da energia média total em função da temperatura em várias concentrações. É possível observar que a energia diminui ao passo que a temperatura do sistema é reduzida, o que significa que o sistema se encontra no estado fundamental. Para $x = 5\%$ a variação na energia é menor, pois o sistema encontra-se com *spins* desacoplados e as interações entre os mesmos são menos intensas. Já no caso em que $x = 40\%$, ocorre a maior variação na energia, indicando forte interação entre os *spins*. No regime de altas temperaturas, a energia total do sistema tende a anular-se, o que significa que a agitação térmica sobrepõe os efeitos da interação magnética entre os íons. O gráfico da Figura 4.3 apresenta curvas de energia que possuem derivadas de primeira ordem contínuas, comportamento característico de um sistema que

sofre transição de fase de segunda ordem [32]. O comportamento das curvas de energia apresentadas é característico do modelo de Ising. Na presença de campo magnético, os valores de energia sofrem pequenas alterações devido a contribuição dos *spins* que se alinham na direção do campo.

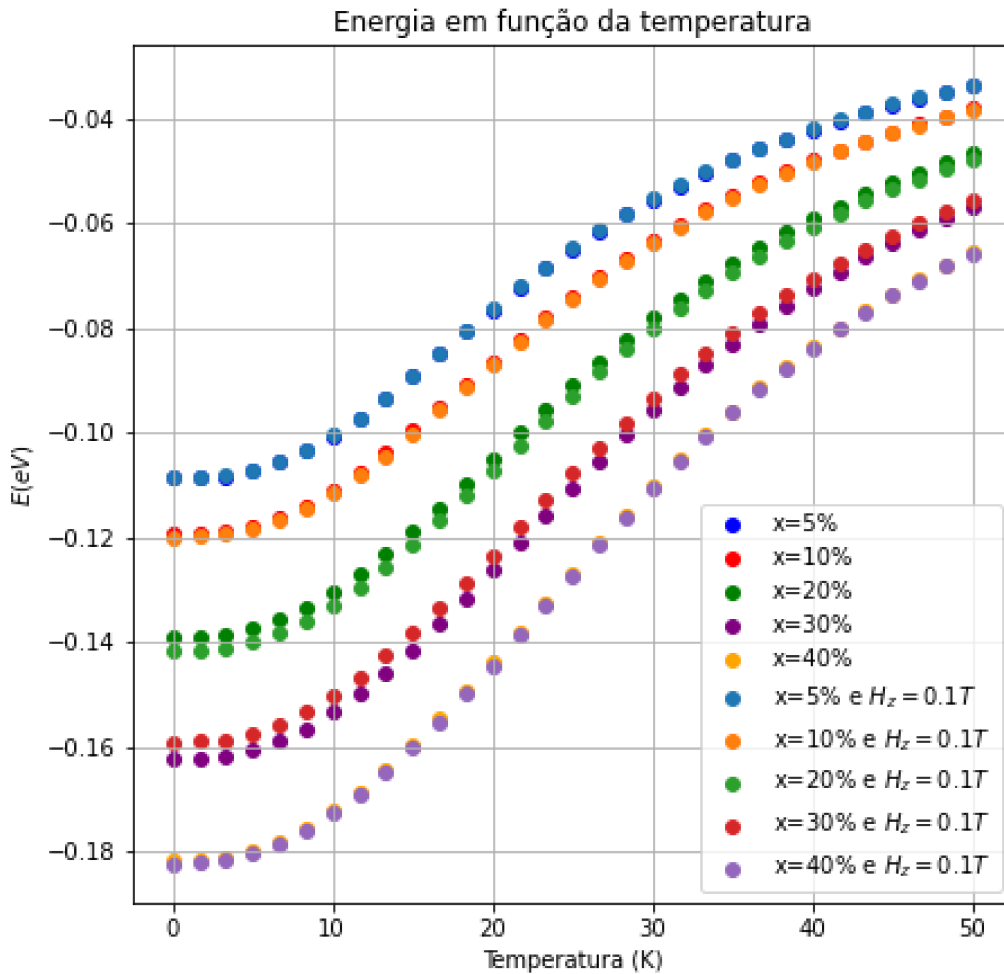


Figura 4.3: Resultados obtidos para a Energia total em função da temperatura para várias concentrações de íons dopantes. Em altas temperaturas a energia total é quase nula, o que significa que não há correlação entre os *spins*. No regime de baixas temperaturas, o ordenamento de *spins* é caracterizado pela minimização de energia, indicando acoplamento entre os *spins* presentes nos íons das cadeias Co-O-Co. As curvas apresentam pontos de inflexão, onde a curvatura muda de sinal.

4.1.3 Magnetização

A magnetização do sistema é apresentada nas Figura 4.4 e 4.5. Observa-se que a magnetização é extremamente pequena (quase nula) em baixas temperaturas no caso em

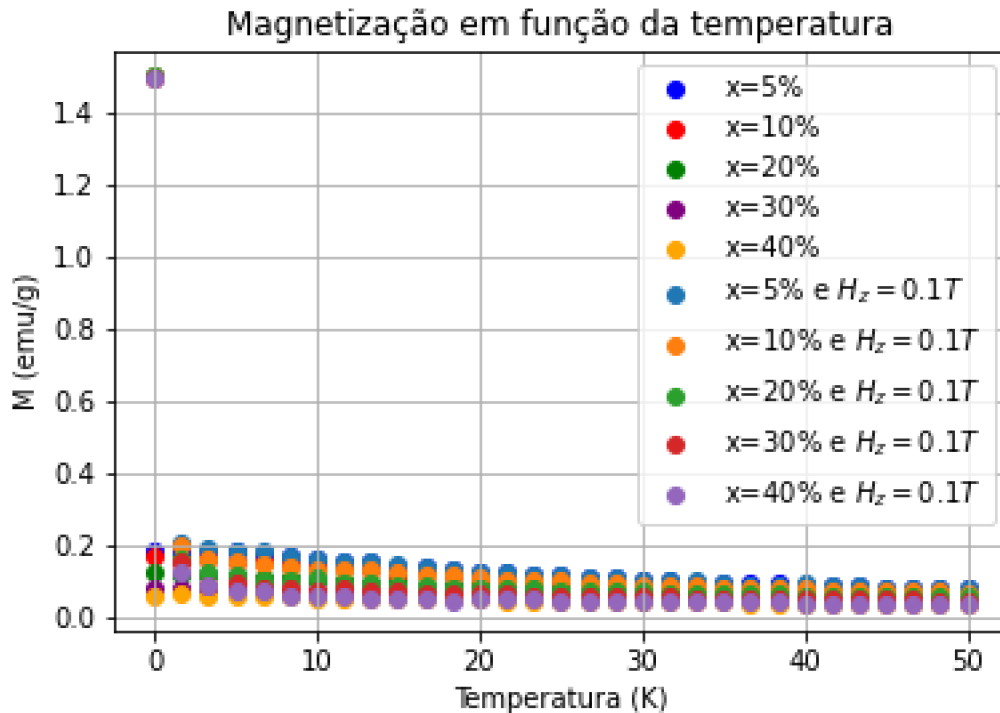


Figura 4.4: Magnetização média em função da temperatura. No regime de altas temperaturas, a influência do campo magnético externo e das interações antiferromagnéticas são superadas pela agitação térmica do sistema e a magnetização se mantém próximo de zero. Para baixas temperaturas, a magnetização se mantém constante devido às interações antiferromagnéticas entre os *spins*. Somente quando o campo magnético é aplicado que o valor de magnetização aumenta.

que o campo magnético é nulo. Esse comportamento é característico de um sistema com acoplamento antiferromagnético entre seus *spins*. Devido às interações de supertroca nas cadeias Co-O-Co, o ordenamento antiparalelo dos *spins* faz com que a magnetização total seja nula.

Contudo, existe uma pequena magnetização residual no sistema, a qual é tão menor quanto mais alta for a concentração de íons dopantes. O aumento na concentração garante o domínio das interações magnéticas, o que significa que mais *spins* se encontram acoplados de forma antiparalela, enquanto que para baixas concentrações de íons magnéticos, um número pequeno de *spins* não interagentes dá origem a uma magnetização não nula.

Além disso, a estrutura geométrica da rede cristalina do ZnO é a wurtzita, que é uma rede hexagonal. Em sistemas como esses, o fenômeno de frustração está presente e se manifesta de forma expressiva. A frustração é um fenômeno que ocorre dada a simetria do sistema. No caso de uma rede hexagonal, o ordenamento antiparalelo entre *spins* nem sempre é completamente possível, de modo que o estado fundamental é altamente

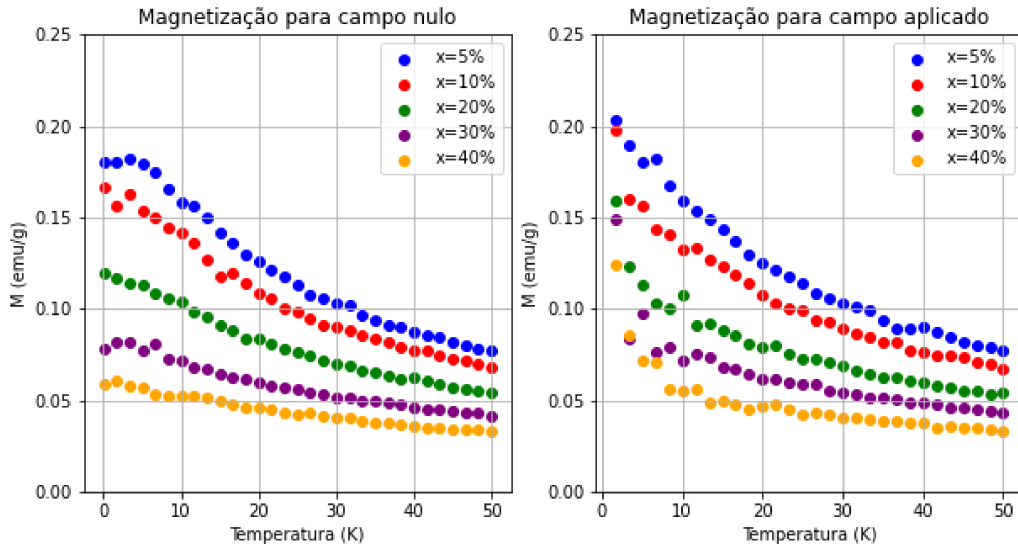


Figura 4.5: À esquerda: magnetização em função da temperatura para várias concentrações de dopantes e campo nulo. À direita: magnetização em função da temperatura (caso em que $H_z = 0.1$). A magnetização aumenta continuamente devido ao fato de haver *spins* livres para se orientarem na direção do campo. No regime de altas temperaturas, a magnetização tende a se anular devido à agitação térmica do sistema (fase paramagnética).

degenerado. Nesses casos em que ocorre a frustração, a interação entre alguns *spins* pode ser caracterizada pelo ordenamento paralelo entre os mesmos, dando origem a regiões do material em que há uma magnetização resultante não nula [34, 39].

Em contraste com os resultados obtidos para campo nulo, a magnetização do sistema quando H_z é aplicado, mantém a tendência em se anular para altas temperaturas, quando a fase paramagnética é dominante em razão da agitação térmica sobre o sistema. Ao passo que a temperatura diminui, as interações de supertroca entre os íons dopantes passam a dominar no sistema, mantendo a magnetização constante e próxima de zero, devido ao acoplamento antiparalelo entre os *spins*. Porém, para temperaturas próximas de $T = 0K$, a presença do campo magnético faz com que alguns *spins* desacoplados se orientem na direção do campo, gerando um aumento contínuo da magnetização no regime de baixas temperaturas, como mostrado na figura 4.5.

Também é importante notar que no modelo de Ising, as direções dos *spins* estão restritas aos valores de S_z . Isso significa que a medida que $T \rightarrow 0$ na presença de campo magnético, os *spins* desacoplados tendem a se alinhar na direção do campo e, se o campo aponta na direção $+\hat{k}$ os *spins* tem liberdade de rotacionar apenas nessa direção e podem assumir somente os valores $+1/2$ ou $+3/2$.

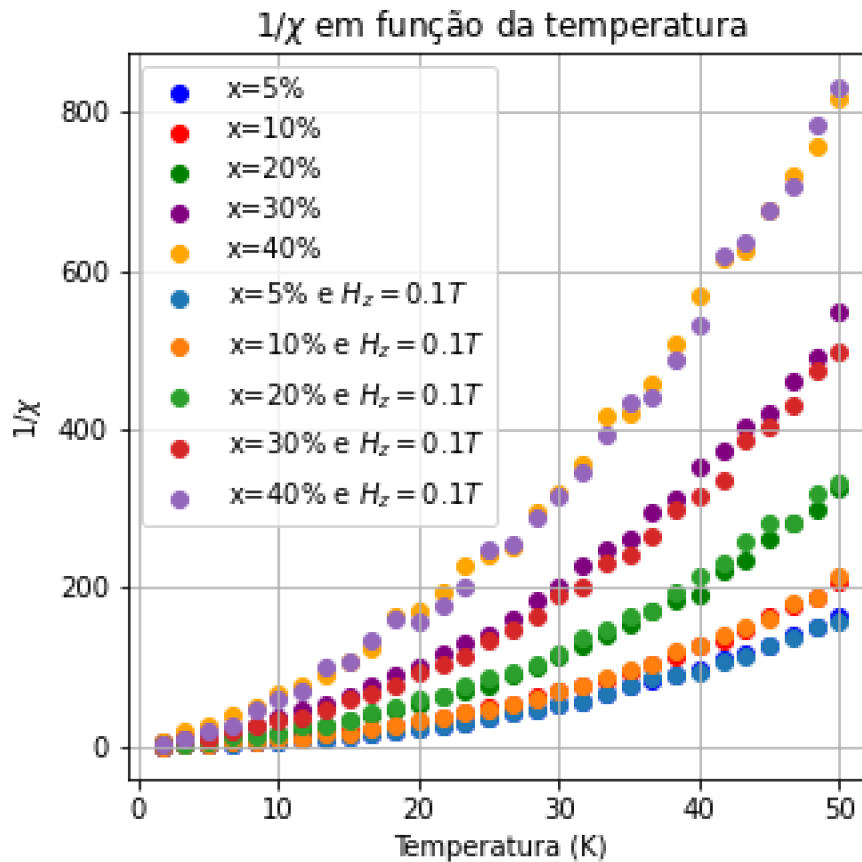


Figura 4.6: Inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura. O comportamento linear previsto pela lei de Curie é observado para altas temperaturas.

4.1.4 Susceptibilidade Magnética

O inverso da susceptibilidade magnética é apresentado na Figura 4.6 e a susceptibilidade como função da temperatura, na Figura 4.7. Observa-se nas curvas de $1/\chi$ uma variação linear com T no regime de altas temperaturas, comportamento típico de um material paramagnético. Para baixas temperaturas há uma divergência da susceptibilidade.

Na Figura 4.7 verifica-se que a medida que a temperatura diminui, a susceptibilidade cresce continuamente, mas não apresenta qualquer pico característico de uma transição de fase. As interações antiferromagnéticas são evidenciadas no fato de que para altas concentrações de íons dopantes ($x = 30\%, 40\%$) os valores de χ são menores comparados ao caso de baixas concentrações. Para os casos de concentrações menores, íons livres ficam mais suscetíveis ao campo magnético externo, por isso os valores de χ são maiores nas curvas de $x = 5\%$ a $x = 20\%$.

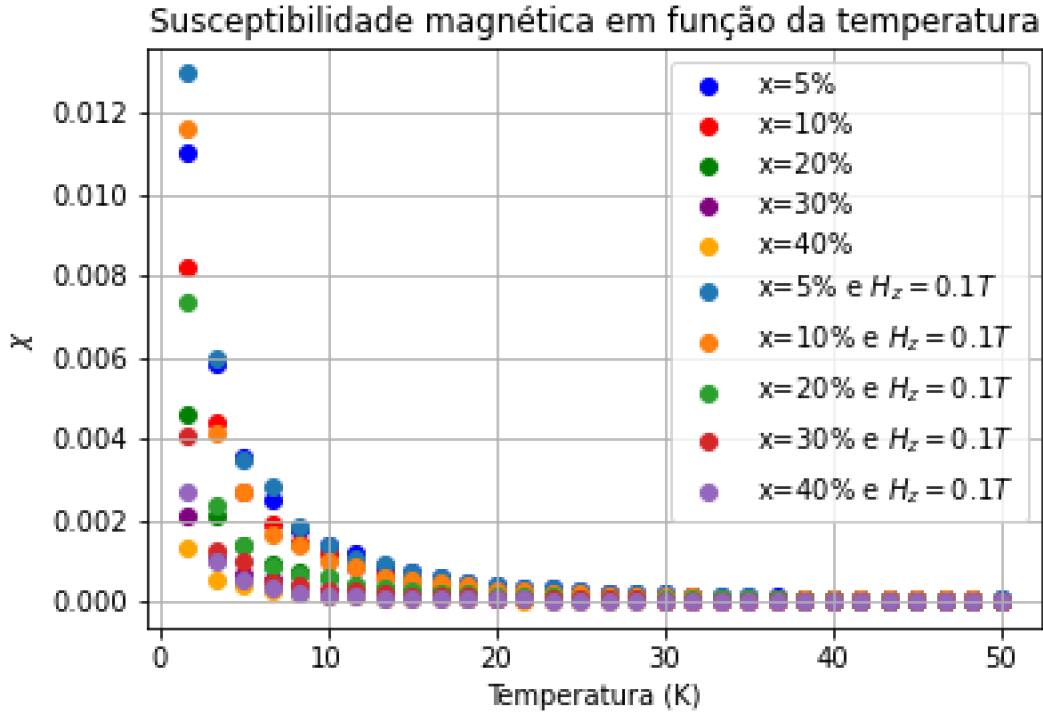


Figura 4.7: Susceptibilidade magnética em função da temperatura. O sistema apresenta comportamento paramagnético. A altas concentrações de íons dopantes os valores de χ para $T \rightarrow 0$ indicam que as interações AF ficam mais pronunciadas.

4.1.5 Calor Específico

As curvas de calor específico são apresentadas na Figura 4.8. A variação no calor específico apresenta um pico em $T = 10K$ para todas as curvas de diferentes concentrações. Esse comportamento é típico de uma transição de fase, também observada nas curvas de energia. Contudo, os resultados observados são característicos do modelo empregado, isto é, o modelo de Ising. Note que para diferentes concentrações, o pico no calor específico ocorre na mesma temperatura. Uma pequena influência do aumento na concentração de íons magnéticos pode ser observada apenas para as curvas onde $x = 40\%$. Em $T = 0K$ somente o estado fundamental está ocupado, e o acoplamento AF é efetivo nesse regime. As flutuações de energia no sistema são próximas de zero. A medida que a temperatura vai aumentando, os níveis de energia mais altos passam a ser populados, então o calor específico aumenta. Após o pico no calor específico, os níveis de energia estão igualmente ocupados, e C_m tende a zero.

No caso em que o campo magnético é aplicado, as curvas de calor específico obtidas possuem o mesmo comportamento que o caso de campo nulo. O calor específico é calculado

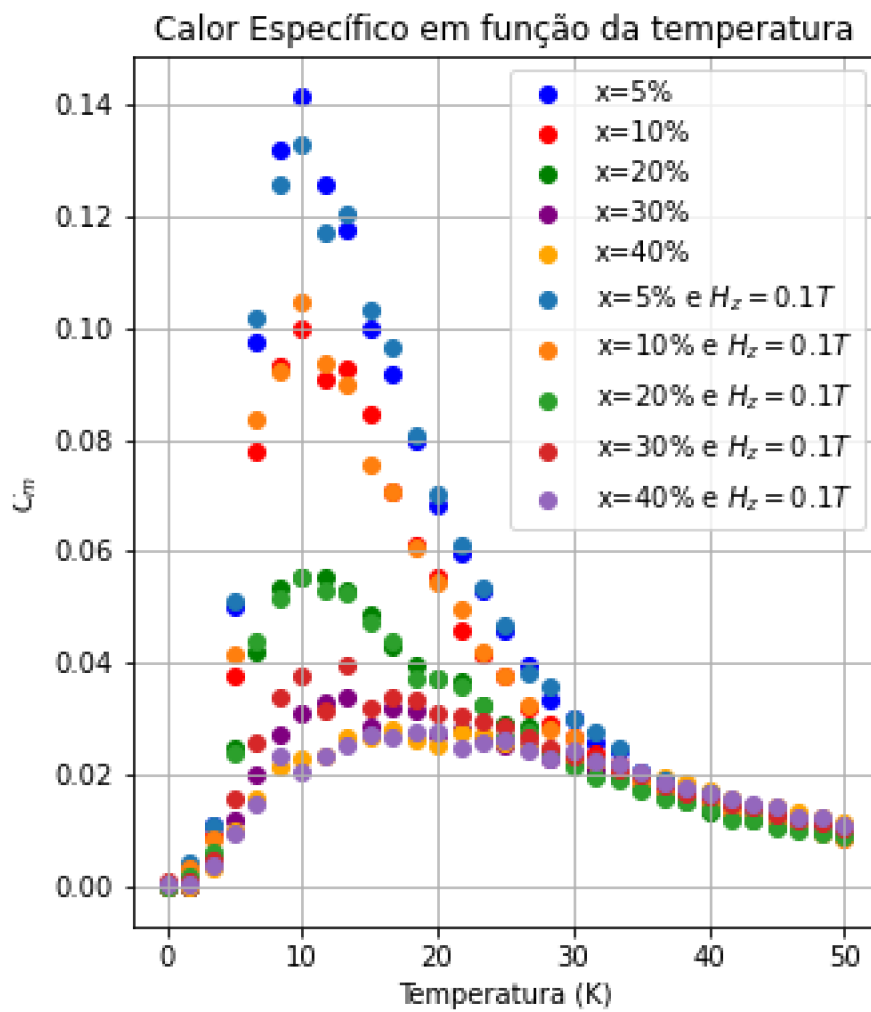


Figura 4.8: Calor específico em função da temperatura para várias concentrações de dopantes. A evolução das curvas mostra picos para cada concentração, situados em regiões de temperaturas em $10K$.

pelas flutuações de energia, portanto há variações nos valores de C_m para os dois casos (campo nulo e campo aplicado).

4.2 Resultados para o Modelo de Heisenberg

Os resultados a seguir são baseados no modelo de Heisenberg clássico, onde os *spins* os operadores de *spin* são substituídos por vetores unitários, em coordenadas esféricas:

$$S_x = S \cos(\theta) \sin(\phi) \quad (4.2)$$

$$S_y = S \sin(\theta) \sin(\phi) \quad (4.3)$$

$$S_z = S \cos(\theta) \quad (4.4)$$

Na implementação do algoritmo, sorteia-se um valor aleatório entre -1 e 1 para S_z e entre 0 e 2π para θ . Dessa forma é possível escrever $\sin(\phi) = \sqrt{1 - S_z^2}$ o que resulta em $S_x = \sqrt{1 - S_z^2} \cos(\theta)$ e $S_y = \sqrt{1 - S_z^2} \sin(\theta)$.

4.2.1 Parâmetro de Ordem

Na Figura 4.9 tem-se o parâmetro de ordem em função da temperatura para várias concentrações na ausência e presença de campo magnético. O comportamento das curvas é típico do parâmetro de ordem de um material paramagnético: zero em altas temperaturas e diferente de zero para $T \rightarrow 0$. Nenhuma transição de fase pode ser observada, pois as curvas apresentam um crescimento contínuo e suave a medida que a temperatura diminui (Figura 4.9 direita). As curvas mostram que para altas concentrações, há uma pequena influência sobre o parâmetro de ordem, devido às interações AF, porém, não há formação de uma fase AF. Esses resultados sugerem que o sistema apresente o acoplamento antiferromagnético de *spins* originados a partir das interações entre os mesmos. A sobreposição das curvas (campo nulo e campo aplicado) mostram que os valores de Q_{EA} são ligeiramente maiores para campo aplicado, isso porque os *spins* desacoplados tendem a se alinhar na direção do campo.

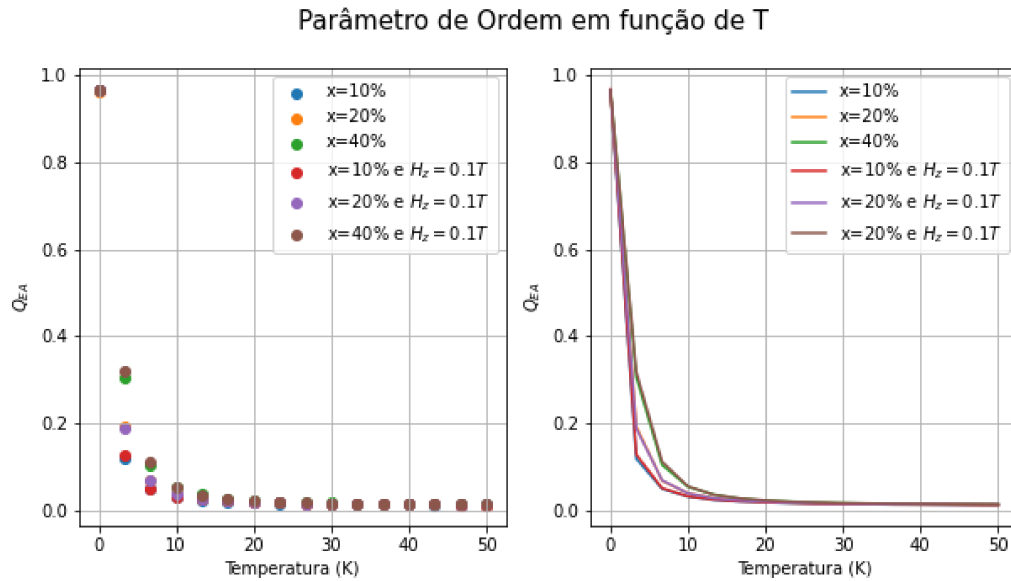


Figura 4.9: Parâmetro de ordem em função de temperatura. As duas figuras são idênticas pois apresentam os mesmos resultados para Q_{EA} . À esquerda: a figura permite visualizar os resultados obtidos para o parâmetro de ordem na ausência e presença de campo externo. À direita: percebe-se a tendência suave das curvas, característica de um sistema paramagnético no qual não ocorre transição de fase.

4.2.2 Energia

As curvas de energia são apresentadas na Figura 4.10. Em baixas temperaturas, o sistema se encontra no estado fundamental. A medida que T aumenta, estados de mais alta energia começam a ser populados e a energia total do sistema aumenta. Para altas temperaturas, o sistema se encontra em uma fase completamente desordenada e a energia total tende a zero. Para concentrações maiores, os valores de energia no estado fundamental são menores, consequência do acoplamento antiferromagnético entre os íons. Em contraste com as curvas de energia obtidas para o modelo de Ising, as curvas na Figura 4.11 não indicam transição de fase do sistema. O aumento contínuo de energia em função de T , e a ausência de pontos de inflexão sem qualquer vestígio de mudança abrupta no sinal da derivada são características de um sistema que não apresenta transição de fase. Em conjunto com a análise dos demais resultados (magnetização, parâmetro de ordem) as curvas de energia da figura 4.10 indicam a predominância de um comportamento paramagnético.

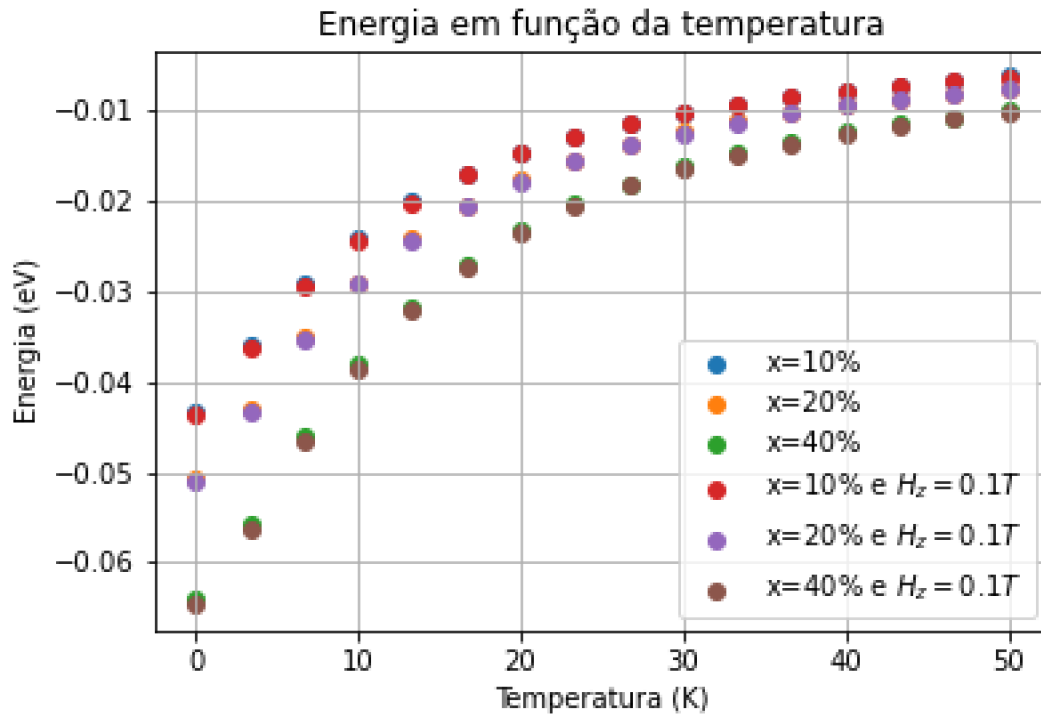


Figura 4.10: Energia em função da temperatura. A derivada não muda de sinal, isto é, não há ponto de inflexão característico de mudança de fase do sistema. Os valores de energia em $T = 0K$ para as diferentes concentrações indicam acoplamento antiferromagnético entre os íons.

4.2.3 Magnetização

Semelhantemente aos resultados obtidos para o Modelo de Ising 3D, a magnetização do sistema (Figura 4.11), apresenta um valor residual muito próximo de zero para temperaturas baixas e decai com o acréscimo da temperatura, indicando um acoplamento antiferromagnético entre os *spins*. Quanto mais elevada é a concentração de íons magnéticos, mais forte o acoplamento antiparalelo entre os *spins* e menor é a magnetização resultante. Ocorre, no entanto, que o acoplamento antiferromagnético não é substancial, e não há uma fase AF. Esse fato também pode ser observado comparando-se as curvas de magnetização para os casos onde o campo magnético é aplicado. As curvas indicam que há uma tendência de os *spins* se alinharem na direção do campo e a magnetização resultante em $T = 0K$ decorre principalmente dos momentos magnéticos desacoplados na rede.

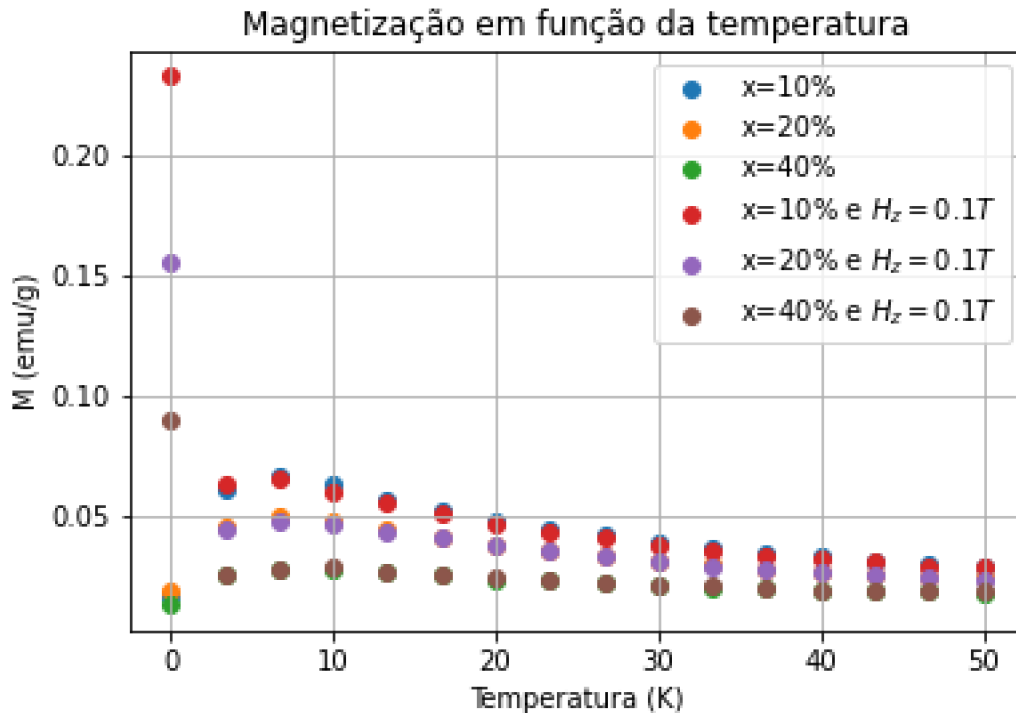


Figura 4.11: Magnetização em função da temperatura. Para concentrações maiores, o valor de magnetização é mais próximo de zero.

4.2.4 Calor Específico

O calor específico apresenta resultados que divergem em $T \rightarrow 0$, sem qualquer pico característico de uma transição de fase, e diminui continuamente para altas temperaturas, onde todos os estados de energia são igualmente ocupados (Figura 4.12). Quando o campo magnético é aplicado, as curvas para as diferentes concentrações se desviam ligeiramente das curvas com campo nulo. Isso acontece porque o calor específico é calculado pelas flutuações estatísticas da energia (equação 3.37) e o campo magnético exerce uma pequena influência sobre o valor total da energia (equação 3.35). O método de cálculo também justifica o comportamento das curvas para $T \rightarrow 0$, isto é, a divergência ocorre devido há um efeito espúrio, instrínseco ao método numérico. Ahn *et. al* e Bhatt *et. al* atribuem o comportamento do calor específico ao modelo de Heisenberg clássico, devido ao fato de o mesmo considerar uma aproximação de vetores contínuos para descrever os *spins*, preservando sua norma. Essa aproximação levaria o sistema a apresentar um comportamento do calor específico cujo valor em $T = 0K$ seja aproximadamente igual ao que é calculado por meio do teorema de equipartição da energia [37, 38].

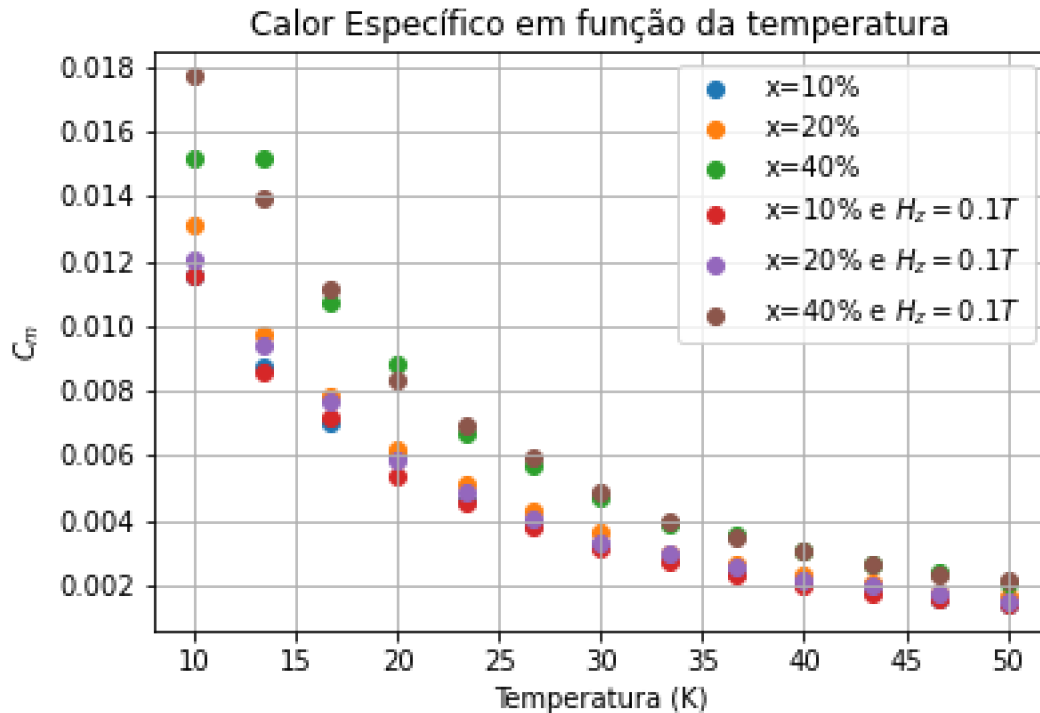


Figura 4.12: Calor específico em função de temperatura. Ao contrário dos resultados obtidos para o modelo de Ising, não há picos nas curvas de C_m , não foi observada transição de fase.

4.2.5 Susceptibilidade Magnética

Na Figura 4.13 as curvas de $1/\chi \times T$ mostram um comportamento semelhante ao caso do modelo de Ising. Para temperaturas maiores que $10K$ o sistema começa a apresentar um comportamento aproximadamente linear de $1/\chi$, revelando uma fase paramagnética do material no regime de altas temperaturas e obedecendo a lei de Curie-Weiss. Para temperaturas abaixo de $10K$ o sistema se torna mais suscetível a magnetizar-se. Porém, como pode ser observado na Figura 4.14, o material é menos suscetível à magnetização quando a concentração de íons magnéticos é alta, devido às interações antiferromagnéticas entre os *spins*. Também é possível observar, quando $T \rightarrow 0$ que para baixas concentrações, na presença de campo magnético externo, a susceptibilidade diminui, pois a interação dos *spins* com o campo faz com que estejam orientados na direção do campo e permaneçam “congelados” nessa configuração. Nas curvas de $\chi \times T$ também é possível notar o comportamento previsto pela lei de Curie-Weiss, uma vez que o acréscimo de temperatura faz reduzir completamente a susceptibilidade do material e em baixas temperaturas, a mesma diverge. Nenhum pico é observado na susceptibilidade, sugerindo fortemente que o sistema não sofre transição de fases.

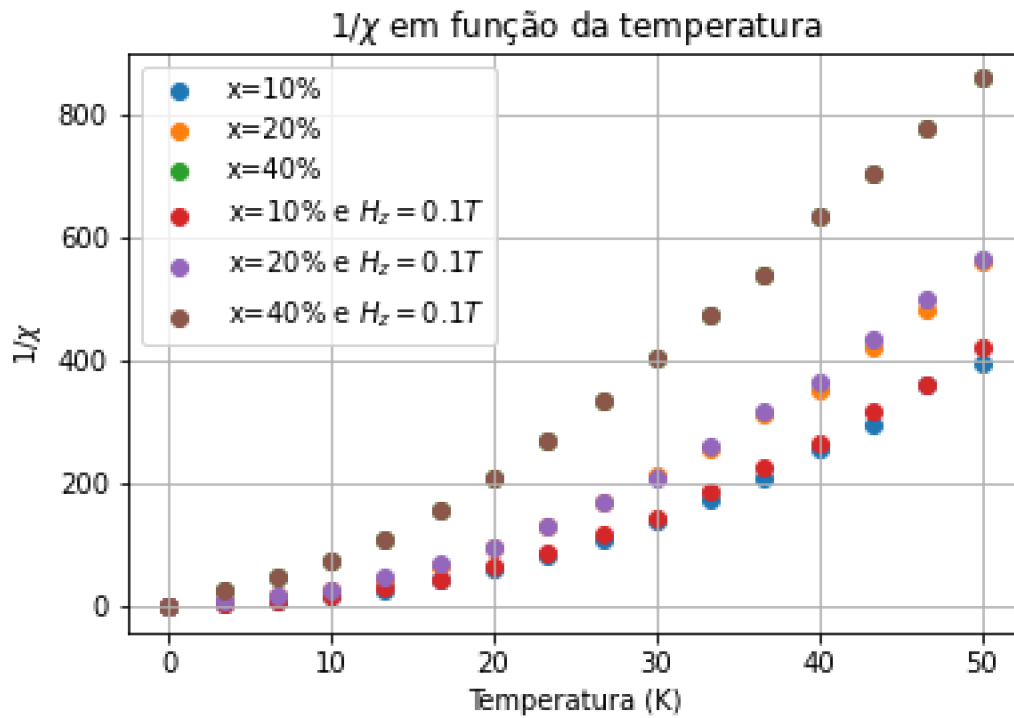


Figura 4.13: $1/\chi$ em função da temperatura. As curvas são características de um material paramagnético, devido ao comportamento aproximadamente linear em altas temperaturas.

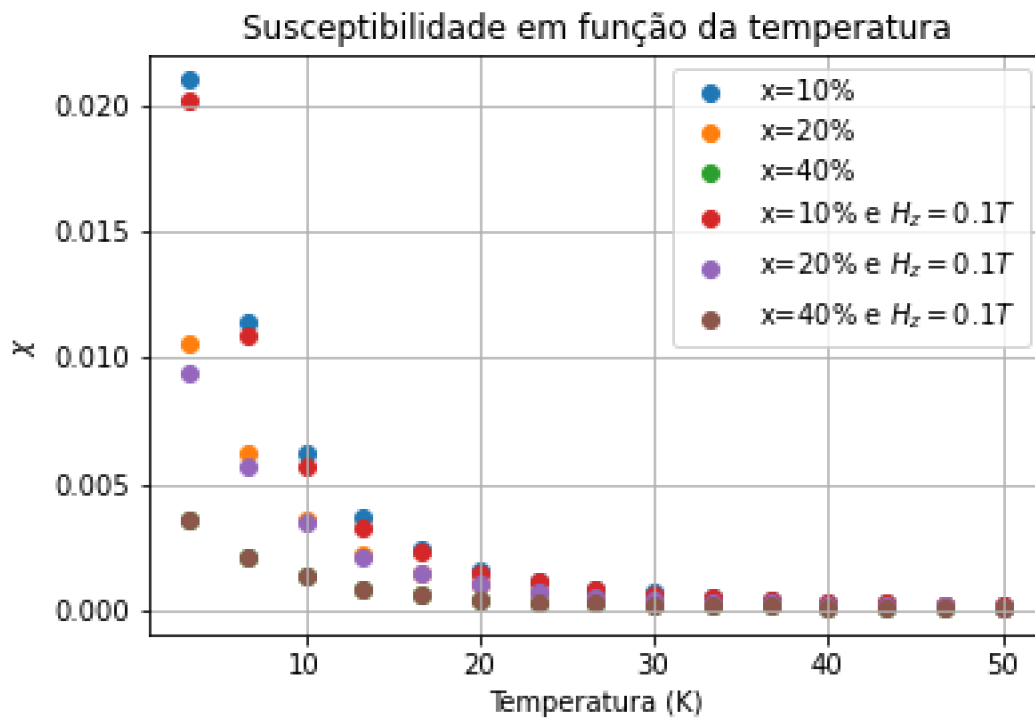


Figura 4.14: Susceptibilidade magnética versus temperatura para campo nulo e campo aplicado. Os picos na susceptibilidade, esperados de um sistema que sofre transição de fase, não são observados.

4.3 Discussão e Comparação dos Resultados Obtidos

A partir do trabalho realizado por Dietl *et. al* no ano de 2000 [8], a comunidade científica passou a realizar inúmeros trabalhos experimentais para obter amostras apresentando ferromagnetismo cuja T_C fosse maior que a temperatura ambiente. O grande interesse era aplicar um SMD cuja matriz fosse ZnO dopado com Co na spintrônica. O presente trabalho teve como objetivo caracterizar o material usando modelos teóricos conhecidos. Os resultados obtidos estimulam a comparação com a caracterização experimental desse material já existente na literatura.

Em um trabalho realizado por Kim *et. al*, de uma estrutura de filme fino cuja matriz é o ZnO dopado com Co, a magnetização na presença de campo magnético para uma amostra contendo $x = 25\%$ de dopantes também apresenta comportamento ascendente em baixas temperaturas e tende a zero no regime de altas temperaturas [40]. De acordo com o referido trabalho, a curva de magnetização indica que a amostra não apresentou ordenamento ferromagnético, o qual era o principal interesse da equipe, sendo predominante uma característica paramagnética. Além disso, Kim *et. al* reporta que a dependência do inverso da magnetização com a temperatura, para a mesma amostra, apresenta um desvio do comportamento paramagnético de Curie-Weiss, e estimou o valor da constante de interação entre primeiros vizinhos como sendo $J_1 = -27K$, atribuindo o valor a uma forte interação antiferromagnética entre os íons de Co^{+2} e, ainda segundo Kim *et.al*, o mecanismo dominante é o de supertroca.

Os trabalhos realizados por Kolesnik *et. al* e Risbud *et. al* [41, 42], em amostras contendo $x = 2\%, 5\%, 10\%, 15\%$ de íons dopantes, crescidas por vários métodos diferentes, reportaram resultados semelhantes aos apresentados no presente trabalho para as curvas de $\chi \times T$, no sentido de que a susceptibilidade diverge para baixas temperaturas e apresentam comportamento típico de Curie-Weiss para altas temperaturas. Risbud *et. al* também atribui o comportamento divergente de χ quando $T \rightarrow 0$ aos momentos magnéticos isolados que não interagem com vizinhos mais próximos, isto é, predominância do comportamento paramagnético.

Mesquita *et. al* [35] sintetizou amostras com concentrações de $x = 15\%$, $x = 20\%$, $x = 25\%$ e $x = 30\%$ e os resultados experimentais apontaram para um material paramagnético apresentando forte acoplamento antiferromagnético entre os íons. Em

concentrações maiores que 25% os resultados sugerem que o material apresente “ilhas” (ou *clusters*) de íons com forte acoplamento antiferromagnético. Porém, a caracterização magnética das amostras revelou comportamento paramagnético convencional.

Os modelos utilizados no presente trabalho para caracterizar o material forneceram resultados compatíveis com àqueles obtidos experimentalmente. Contudo, algumas considerações importantes devem ser ressaltadas.

O modelo de Ising 3D apresentou transições de fase bem pronunciadas nas curvas de energia (Figura 4.3) e calor específico (Figura 4.8), devido à inflexão e picos respectivamente observados. No entanto, essas transições ocorrem sempre na mesma temperatura crítica e são quase que completamente insensíveis à variação de concentração de íons dopantes, sugerindo fortemente que a transição expresse características intrínsecas do modelo de Ising. A transição de fases AF \rightarrow Paramagnética decorrente de um composto diluído deveria ser pronunciada no desvio da temperatura crítica em diferentes concentrações de íons dopantes. Nas curvas de calor específico essa diferença se mostrou ligeiramente aparente nas curvas de $x = 40\%$, revelando uma pequena influência das interações AF sobre o sistema, mas não o domínio das mesmas em uma fase AF.

Já o modelo de Heisenberg clássico apresentou resultados mais próximos do que é observado experimentalmente. O comportamento paramagnético do material é destacado em todos os parâmetros calculados. As curvas de C_m e χ não revelam picos característicos de transição de fase e o parâmetro de ordem revelou um aumento contínuo e suave com a redução de temperatura, comportamento típico de um material paramagnético.

Diante desses fatos, conclui-se que o modelo de Ising apresenta uma descrição parcial do material, enquanto que o modelo de Heisenberg tem maior concordância com a caracterização experimental.

Capítulo 5

Considerações Finais

O principal objetivo do presente trabalho foi estudar o comportamento magnético de um SMD cuja matriz semicondutora fosse o óxido de Zinco, dopado com íons magnéticos pertencente à classe dos metais de transição, cobalto. A caracterização das propriedades magnéticas se mostrou possível por meio das técnicas empregadas, a saber, o Método de Monte Carlo, e os resultados obtidos para o Modelo de Ising 3D foram comparados com aqueles obtidos para o Modelo de Heisenberg.

Foi possível observar que os dois modelos apresentam algumas diferenças. O modelo de Ising-3D foi a aproximação utilizada para verificar se é possível descrever o sistema de interesse usando apenas as variações que os *spins* podem sofrer na direção z . Esse modelo foi capaz de descrever parcialmente os resultados.

Exemplos das diferenças entre os dois modelos são observados nas curvas de energia e calor específico, as quais revelam transição de fase para Ising, enquanto que Heisenberg aponta para uma concordância melhor com a caracterização experimental, indicando forte acoplamento entre *spins* mas a predominância do comportamento paramagnético do material.

Referências Bibliográficas

- [1] More than just room temperature. *Nature Mater* 9, 951 (2010).
<https://doi.org/10.1038/nmat2918>.
- [2] Ohno, H., Shen, A., Matsukura, F., Oiwa, A., Endo, A., Katsumoto, S., Iye, Y. (1996). (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Applied Physics Letters*, 69(3), 363–365. doi:10.1063/1.118061.
- [3] K.S. Burch, D.D. Awschalom, D.N. Basov. Optical properties of III-Mn-V ferromagnetic semiconductors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008) 3207–3228.
- [4] XIAO, Gang. What is Spintronics (Magnetoelectronics, Spin Electronics, or Spin-based Electronics)? Department of Physics Brown University. Disponível em <https://www.brown.edu/research/labs/xiao/spintronics-summary>. Acesso em 10/09/2021.
- [5] Hirohata, A., Yamada, K., Nakatani, Y., Prejbeanu, I.-L., Diény, B., Pirro, P., Hillebrands, B. (2020). Review on spintronics: Principles and device applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 509, 166711. doi:10.1016/j.jmmm.2020.166711.
- [6] Rebecca Janisch et al 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* 17 R657.
- [7] O.D. Jayakumar, A.K. Tyagi, 5 - Spintronic Materials, Synthesis, Processing and Applications, Editor(s): S. Banerjee, A.K. Tyagi, *Functional Materials*, Elsevier, 2012, Páginas 193-228, ISBN 9780123851420, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385142-0.00005-2>.

- [8] T. DIETL H. OHNO F. MATSUKURA J. CIBERTAND D. FERRAND. (2000). Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *SCIENCE*. 11 Feb 2000 Vol 287, Issue 5455 pp. 1019-1022 DOI: 10.1126/science.287.5455.1019.
- [9] B. Salameh a, b, A.M. Alsmadi a, c, M. Shatnawi c. Effects of Co concentration and annealing on the magnetic properties of Co-doped ZnO films: Role of oxygen vacancies on the ferromagnetic ordering. (Elsevier, 2020).
- [10] Dietl, T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. *Nature Mater* 9, 965–974 (2010). <https://doi.org/10.1038/nmat2898>.
- [11] Janotti, A., Van de Walle, C. G. (2009). Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12), 126501. doi:10.1088/0034-4885/72/12/126501.
- [12] Jagadish C and Pearton S J (ed) 2006. Zinc Oxide Bulk, Thin Films, and Nanostructures (New York: Elsevier).
- [13] P. Sharma, K. Sreenivas, K.V. Rao, J. Appl. Phys. 93 (2003) 3963. Analysis of ultraviolet photoconductivity in ZnO films prepared by unbalanced magnetron sputtering.
- [14] F. Reif. Fundamentals of Statistical and Thermal Physics. Waveland, 2009.
- [15] SILVIO, R.A. Salinas. Introdução à Física Estatística. São Paulo: edUSP, 2005.
- [16] ASHCROFT, Neil W.; MERMIN, N. David. Solid State Physics. Cornell University: Harcourt, 1967.
- [17] SPIN. PrePara ENEM. Disponível em: <https://www.preparaenem.com/fisica/spin.htm>. Acesso em: 24/09/2021.
- [18] Halliday, David, Resnick, Robert e Walker, Jearl, Fundamentos de Física Volume 3 Eletromagnetismo, Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2007.
- [19] WOLFGANG, Nolting; RAMAKANTH, Anupuru. Quantum Theory of Magnetism. Berlin: Springer, 2009.

- [20] CULLITY, B.D., GRAHAM, C.D. Introduction to Magnetic Materials. Piscataway: Wiley, 2008.
- [21] SUBRAMANIAN, N., OLIVEIRA, F.S. Algumas Considerações Sobre a Regra de Hund e a estrutura eletrônica de átomos no ensino de química. Departamento de Química - CCEN - UFPB - Cidade Universitária - 58059-900 - João Pessoa - PB, 1996.
- [22] L. M. Holanda, I. R. O. Ramos, A. P. Lima, J. P.M. Braga, H. T. C. M. Souza. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2019-0196>.
- [23] TYPES OF MAGNETISM. University of Cambridge. Disponível em: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ferromagnetic/types.php>. Acesso em: 24/09/2021.
- [24] MADELUNG, O. Introduction to Solid-State Theory (Springer Series in Solid-State Sciences) (1978-05-04).
- [25] GRIFFITHS, D. J.; SCHROETER, D. F. Introduction to quantum mechanics. [S.l.]: Cambridge University Press, 2018.
- [26] Advanced Materials - Lecture 1.4. - ferromagnets; antiferromagnets; exchange interaction. 2020. 1 vídeo (47 min). Publicado pelo canal Nanomagnetism and Magnonics. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=o0EB5Ri-6y8j>.
- [27] YOSIDA, K. Theory of Magnetism. Springer-Verlag, 1991.
- [28] Domanov, Oleg Weschke, Eugen Saito, Takeshi Peterlik, Herwig Pichler, Thomas Eisterer, M. Shiozawa, Hidetsugu. (2019). Exchange coupling in a frustrated trimetric molecular magnet reversed by a 1D nano-confinement. *Nanoscale*. 11. 10.1039/C9NR00796B.
- [29] Ellis-Monaghan, Eva (2010) "Phase Transitions in the Ising Model," *Rose-Hulman Undergraduate Mathematics Journal*: Vol. 11 : Iss. 2 , Article 10. Available at: <https://scholar.rose-hulman.edu/rhumj/vol11/iss2/10>
- [30] Nakhaei Motlagh, Hamze Rezaei, Ghasem. (2017). Monte Carlo simulation of magnetic properties of mixed spin (3/2, 1) ferromagnetic and ferrimagnetic disordered

- binary alloys with amorphous structure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 445. 10.1016/j.jmmm.2017.08.075.
- [31] Mohamad, Hadey. (2011). Spin compensation temperatures induced by longitudinal fields in a mixed spin-3/2 and spin-5/2 Ising ferrimagnet. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 323. 61-66. 10.1016/j.jmmm.2010.08.030.
- [32] LANDAU, D.; BINDER, K. *A Guide to Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, 3ed. New York, Cambridge University Press, 2009.
- [33] Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., Teller, E. (1953). Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6), 1087–1092. doi:10.1063/1.1699114.
- [34] H.T. Diep, A. Ghazali, and P. Lallemand, *J. Phys. C* 18, 5881 (1985).
- [35] Mesquita, Alexandre Rhodes, F Silva, R Neves, P Oriz, Angela Andreetta, Marcello M. de Lima, Jr, Mauricio Cantarero, Andres Silva, I Boselli, M. Gratens, X Chitta, Valmir Doriguetto, Antonio Ferraz, W Sabioni, A.C.S. de Carvalho, H.. (2015). Dynamics of the incorporation of Co into the wurtzite ZnO matrix and its magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 637. 10.1016/j.jallcom.2015.03.004.
- [36] Boselli, M. A. and Ghazali, A. and da Cunha Lima, I. C. Ferromagnetism and canted spin phase in AlAs/Ga_{1-x}Mn_xAs single quantum wells: Monte Carlo simulation. *Phys. Rev. B*. doi 10.1103/PhysRevB.62.8895.
- [37] Anh, H. V., Cuong, N. H., Tu, N., Tuan, L. M., Nui, D. X., Dung, N. D., ... Viet, D. X. (2017). Understanding ferromagnetism in C-doped CdS: Monte Carlo simulation. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 1624–1630. doi:10.1016/j.jallcom.2016.10.308.
- [38] BHATT, R. N., WAN, X. (1999). MONTE CARLO SIMULATIONS OF DOPED, DILUTED MAGNETIC SEMICONDUCTORS — A SYSTEM WITH TWO LENGTH SCALES. *International Journal of Modern Physics C*, 10(08), 1459–1470. doi:10.1142/s0129183199001248.

- [39] J Alaria, N Cheval, K Rode, M Venkatesan and JMD Coey. Structural and magnetic properties of wurtzite CoO thin films. Received 26 February 2008, in final form 25 March 2008 Published 10 June 2008 Online at stacks.iop.org/JPhysD/41/135004.
- [40] Kim, J. H., Kim, H., Kim, D., Ihm, Y. E., Choo, W. K. (2002). Magnetic properties of epitaxially grown semiconducting $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 92(10), 6066–6071. doi:10.1063/1.1513890.
- [41] Kolesnik, S., Dabrowski, B., Mais, J. (2004). Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO. *Journal of Applied Physics*, 95(5), 2582–2586. doi:10.1063/1.1644638.
- [42] A. S. Risbud, N. A. Spaldin, Z. Q. Chen, S. Stemmer, and Ram Seshadri. Magnetism in polycrystalline cobalt-substituted zinc oxide. *PHYSICAL REVIEW B* 68, 2003. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.205202.