

Lições Curtas em Física Universitária

Efeito Kondo

Oswaldo Luiz dos Santos Pereira

LIÇÕES CURTAS EM FÍSICA UNIVERSITÁRIA

Efeito Kondo

Autor: Osvaldo Luiz dos Santos Pereira

e-mail: osvald23@gmail.com

Prefácio

Com este texto, inauguro uma coleção de textos que gostaria de ter iniciado muito antes. Uma coleção chamada *Lições Curtas em Física Universitária*. O objetivo desta coleção é ajudar na formação de alunos da área de ciências exatas que não possuem o domínio da língua inglesa, e tem dificuldades em ler textos em inglês. A grande maioria dos textos técnicos são publicados em inglês. O conteúdo dos textos dessa coleção serão bem vastos, abrangendo desde assuntos de início de graduação, como por exemplo física básica, termodinâmica, eletromagnetismo, e até mesmo temas de pesquisa, como Efeito Kondo, Cosmologia, Relatividade Geral, etc.

Não pretendo fazer mais do mesmo. Como a maioria dos autores fazem, ou por vício, ou por má intenção. De considerar passos intermediários em deduções de equações como sendo triviais, ou trivializar discussões sobre hipóteses e fundamentos. Tentarei partir sempre de primeiros princípios, e explicar da maneira mais simples, no mínimo passando a receita para deduções em detalhes, indicando outras referências técnicas que possam complementar os textos.

Conteúdo

1	Mínimo de Resistividade	1
1.1	Introdução	1
1.2	Cálculos Realizados	5
1.3	Conclusões de Kondo	7
2	Modelo de Anderson	10
2.1	Modelo de Impurezas em Metais	11
2.2	Troca Indireta	15
3	Efeito Kondo	20
3.1	O Problema Kondo	21
3.2	O Efeito Kondo	25
3.3	Comparação com experimentos	28

Lista de Figuras

1	Resistividade em função da temperatura.	5
2	Mudança de estado quântico.	9
3	Representação do modelo de Anderson.	14
4	Gás de elétrons hospedeiro.	15
5	Interação RKKY entre momentos magnéticos de impurezas.	18
6	Interação RKKY entre impurezas magnéticas. .	19
7	Salto do elétron de condução do nível-d.	21
8	Singleto de spin na ressonância Kondo	22
9	Troca de spin entre elétrons.	23
10	Verificação experimental de J	29

1 Mínimo de Resistividade

Neste capítulo discutiremos sutilezas nas descobertas de Kondo, e no desenvolvimento de seu modelo, que é baseado em interações s-d para ligas magnéticas diluídas. Ele calculou a probabilidade de espalhamento dos elétrons de condução através da segunda aproximação de Born. Devido ao caráter dinâmico dos spins localizados do sistema, o Princípio de Pauli deve ser levado em consideração nos estados intermediários de termos de expansão em segunda ordem.

O efeito da Esfera de Fermi é percebido na probabilidade de espalhamento o que faz com que apareça um termo singular na resistividade que possui o termo $c \ln(T)$ como um fator, onde ‘ c ’ é a impureza dos átomos. Quando combinado com a resistividade da rede cristalina tem-se o mínimo de resistência devido a integral de troca s-d (J) ser negativa, daí o acoplamento antiferromagnético.

Kondo encontrou que a temperatura mínima para o qual ocorre o mínimo de resistividade é proporcional à $c^{1/5}$, onde ‘ c ’ é a concentração de impurezas. O comportamento logaritmico foi testado com dados experimentais e mostrou-se bastante condizente.

1.1 Introdução

A curva de mínimo de resistividade para ligas magnéticas foi encontrada na época em que Kondo trabalhava nesse problema para diversos tipos de ligas, como de Cu, Ag, Au, Mg e Zn. Uti-

lizando como impurezas os seguintes átomos: Cr, Mn, Fe, Mo, Re, Os. O critério de ocorrência para o mínimo de resistência deduzido a partir dessas observações foi primeiramente cogitado devido à existência de momentos magnéticos localizados dos átomos adicionados como impurezas.

Segundo as observações realizadas na época, especialmente de ligas feitas com átomos de ferro como impurezas na série do NbMo como metais hospedeiros, foram encontrados resultados que mostravam que para diversos valores de concentração de ferro no sistema encontrava-se valores de mínimo de resistividade, fato esse que revelava a localização de momentos magnéticos de átomos de ferro no metal hospedeiro. Foi essa relação dupla de quando se encontravam momentos magnéticos de ferro fazia-se medidas de mínimo de resistência e vice-versa que foi então confirmado a grande contribuição da localização dos momentos magnéticos para este fenômeno.

A resistência mínima é então consequência direta da interação entre os spins dos elétrons de condução e dos elétrons localizados. Não foi preciso então fazer hipóteses ou considerações sobre estruturas de bandas ou simetrias cristalinas dos metais hospedeiros e nem com características magnéticas dos íons magnéticos do nível-d, como o número de elétrons-d, e nem a localização dos níveis-d em relação à Superfície de Fermi, nem mesmo degenerescência de níveis devido ao campo cristalino.

O mínimo de resistência foi deduzido por Kondo utilizando apenas um modelo simplificado para um sistema consistindo de

spins localizados e elétrons de condução sem introduzir qualquer hipótese específica. O modelo utilizado por Kondo foi o de troca s-d (s-d Exchange) foi o modelo devido à Zener, Kasuya e Yosida tendo sido aplicado a muitos metais magnéticos e ligas. No artigo de 1964 no qual Kondo apresenta seu trabalho sobre resistividade mínima ele faz duas considerações experimentais:

1) A temperatura na qual o mínimo ocorre é denotada por T_{min} , e é proporcional à $c^{1/5}$, onde 'c' é a concentração de impurezas. Esse fato indicou que a temperatura mínima era insensível às concentrações. A temperatura de mínimo é geralmente da ordem de 10K para concentrações possíveis em experimentos. A temperatura é razoavelmente alta quando comparada com a magnitude da 'exchange interaction' entre spins localizados. Como exemplo, Kondo citou a liga de CuFe no qual para as menores concentrações $c = 5 \times 10^{-6}$ a temperatura ainda era da ordem de 10K, isso levou Kondo a pensar que a localização dos spins não são correlacionadas (completamente paramagnéticas) para temperaturas próximas e acima da temperatura mínima.

2) A profundidade do mínimo de resistividade para o qual é definida a curva de resistividade à temperatura no zero absoluto menos a resistividade à temperatura mínima é razoavelmente proporcional à concentração de impurezas (c). Entretanto uma das dificuldades é que a resistividade no zero absoluto não é bem definida, ela é sempre ou extrapolada ou definida como a menor medida realizada experimentalmente, como a resistividade mínima também é proporcional à concentração de impurezas, a

profundidade de mínimo independe de valores da concentrao de impurezas. Sua magnitude  geralmente cerca de 10%. A partir dessas duas observaoes Kondo percebeu que o aparecimento da resistividade mínima não  devido  correlaao entre spins localizados mas  um resultado obtido das contribuioes de cada spin.

Para baixas temperaturas onde a interaao de troca entre spins  desprezvel a concentraao de impurezas apresenta larga contribuiao para a correlaao de spins. Foram observados máximos de resistividade para determinadas concentraoes de impurezas em algumas ligas. Kondo também observou que para baixas concentraoes de impurezas o máximo se move para temperaturas menores de forma abrupta, enquanto que o mínimo permanece o mesmo para temperaturas acima da temperatura do hélio. Isso o levou a concluir que o mínimo de resistência pode ser deduzido a partir de modelos para a ‘s-d exchange’ em temperaturas onde spins localizados não são correlacionados sem a introduao de hipóteses bem específicas. Ele percebeu que ao calcular a probabilidade de transiao para primeira aproximaao de Born para interaoes s-d, dentro do alcance paramagnético de temperatura, a resistência devido  interaoes s-d  dependente da temperatura. Realizou cálculos com teoria de espalhamento para primeira aproximaao de Born, e calculou termos em expansão perturbativa de segunda ordem, encontrando resultados surpreendentes que explicavam de forma excelente os resultados experimentais. Ele realizou ainda estudo fenomenológico para determinar parâmetros que ele determinou

através de seu modelo.

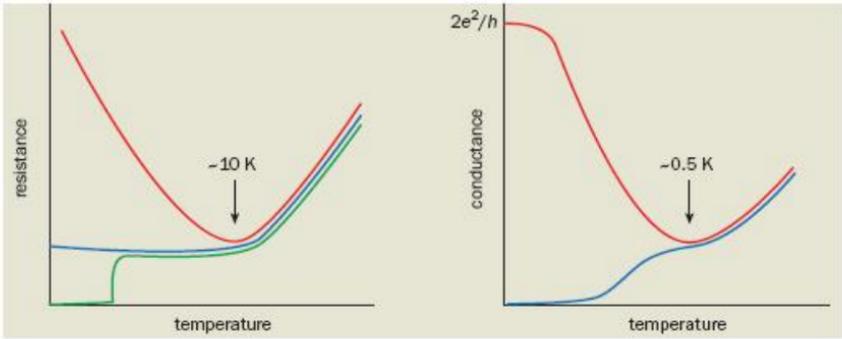


Figura 1: Resistividade em função da temperatura.

Na figura (1) temos os comportamentos da resistividade em função da temperatura.

Gráfico Azul: A resistividade diminui com a temperatura até saturar em um valor determinado.

Gráfico verde: comportamento supercondutor, no qual a resistividade zera para uma temperatura crítica.

Gráfico vermelho: Acréscimo de impurezas magnéticas causando o mínimo de resistividade. O Número mínimo de elétrons para eliminar o Efeito Kondo. O material passa a se comportar como no material do gráfico Azul.

1.2 Cálculos Realizados

O Hamiltoniano não perturbado é o seguinte,

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} a_{\vec{k}\sigma}^\dagger a_{\vec{k}\sigma} \quad (1.1)$$

O Hamiltoniano utilizado por Kondo, em seu cálculo perturbativo, em aproximação de Born, é dado pela seguinte expressão,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = & -\frac{J}{N} \sum_{n\vec{k}\vec{k}'} \epsilon_{\vec{k}} a_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_n} \times \left[a_{\vec{k}'_+}^\dagger a_{\vec{k}_-} \vec{S}_{n-} \right. \\ & \left. + a_{\vec{k}'_-}^\dagger a_{\vec{k}_+} \vec{S}_{n+} + (a_{\vec{k}_+}^\dagger a_{\vec{k}_+} - a_{\vec{k}'_-}^\dagger a_{\vec{k}'_-}) \vec{S}_{nz} \right]. \end{aligned} \quad (1.2)$$

A expressão acima foi primeiramente proposta por Kasuya que levou em consideração a interação de troca direta entre elétrons localizados e elétrons de condução. O valor de J determina a intensidade dessa interação, podendo ser apenas positiva.

Kondo mostrou que ao considerar a mistura das funções de onda de elétrons localizados e elétrons de condução leva à interações da mesma natureza que o Hamiltoniano acima expressa, entretanto para valores negativos de J.

Ambos fenômenos descritos acima foram considerados existentes por Kondo, considerando J como o parâmetro o qual seu valor dava a intensidade da interação e o sinal daria a natureza dessa interação e ordenamento magnético.

A probabilidade de transição por unidade de tempo foi calculada através da segunda aproximação de Born, utilizando ainda a Regra de Ouro de Fermi

$$\begin{aligned} W(a \rightarrow b) = & \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_a - E_b) \left[\mathcal{H}_{ab} \mathcal{H}'_{ba} \right. \\ & \left. + \sum_{c \neq a} \frac{(\mathcal{H}'_{ac} \mathcal{H}'_{cb} \mathcal{H}'_{bc} + h.c.)}{E_a - E_c} \right] \end{aligned} \quad (1.3)$$

Uma descrição mais elaborada dos cálculos envolvidos será feita nos capítulos seguintes. Este capítulo em questão tem como

objetivo apenas introduzir as hipóteses as quais Kondo precisou formular e interpretar para constituir seu modelo para ligas metálicas.

1.3 Conclusões de Kondo

Kondo considerou uma vitória conseguir calcular a probabilidade de espalhamento s-d sem fazer hipóteses específicas a cerca dos materiais utilizados, isso demonstra um caráter geral descrito pelos seus resultados teóricos e confirmados experimentalmente.

Um resultado interessante do Modelo de Kondo foi descobrir que misturas das funções de ondas de elétrons localizados e de condução geram interações do tipo antiferromagnética, para valores negativos de J ($J < 0$), favorecendo ordenação antiparalela de spins. Esse resultado foi muito festejado por Kondo, pois ele percebeu que o valor de J negativo aparece sempre quando as ligas metálicas não-magnéticas apresentam um mínimo de resistividade quando dopadas com impurezas (átomos) magnéticos.

Outro resultado ainda fantástico foi perceber que mesmo alterando as concentrações de impurezas, o mínimo de resistência permanecia estático, o que alterava era apenas o valor de saturação de resistividade dos materiais.

O valor de J é determinado pela interação de troca e pela mistura dos estados, mas esses resultados ainda não eram completamente entendidos na época. Kondo chegou à conclusão que quando a interação for muito intensa, ou seja valores muito

grandes de J , o que faz com que a mistura estatística dos spins seja muito grande, então há certeza da existência de mínimos de resistividade.

A partir do Modelo de Kondo se tornou possível prever resultados experimentais como a magnitude e a dependência com a concentração de impurezas da profundidade do mínimo de resistência.

Kondo em seu artigo de 1964 explica que o caráter logarítmico calculado em segunda ordem de perturbação é devido primariamente à dinâmica dos spins localizados no sistema. Isso significa que ao formular suas hipóteses Kondo desconsiderou efeitos devido às interações s-d, o que implicaria em um modelo no qual a Esfera de Fermi teria um importante papel, o que seria análogo às interações entre elétrons e fônons.

Devido ao caráter dinâmico dos fônons, o que implica que a probabilidade de emissão é diferente da probabilidade de absorção, isso mostrou a Kondo que o espalhamento dos elétrons por campos de fônons não foi devidamente trabalhado para aproximação de apenas um elétron, mas ao invés disso aparece um tipo de interação elétron-elétron. Essa interação seria então a responsável pela supercondutividade.

A interação elétron-elétron tem caráter de potencial atrativo causando um efeito de aumento de massa dos elétrons de condução. Kondo finaliza seu artigo com uma forte afirmação de que a Esfera de Fermi seria fator preponderante em sua teoria.

Na figura (2) tem-se a mudança de operação de sistemas

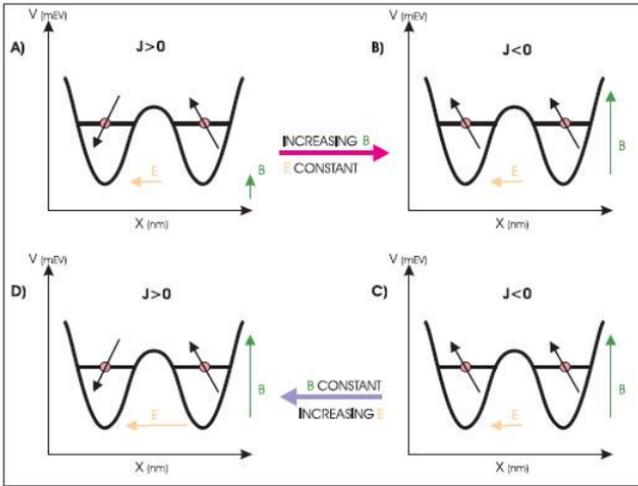


Figura 2: Mudança de estado quântico.

em um ponto quântico. Diferentes comportamentos magnéticos em função da variação de parâmetros experimentais, tais como campos elétrico e campo magnético.

2 Modelo de Anderson

Uma área de muito interesse é a de estados eletrônicos correlacionados, desenvolvida em paralelo com os isolantes de Mott, envolvendo impurezas magnéticas em metais. O Efeito Kondo nada mais é do que o problema de formação de momentos magnéticos e sua influência na resistividade dos metais em baixas temperaturas. Esse fenômeno é muito rico em sua natureza física, envolvendo conceitos de problemas de muitos corpos, férmions pesados em metais, isolantes Kondo, Ressonância Kono, etc. Desde sua descoberta na década de 1960, e seu desenvolvimento nas décadas seguintes de 1970 e 1980, esses problemas chamam cada vez mais a atenção de pesquisadores.

O intuito desta monografia é bastante humilde. Pretende-se apenas dar uma idéia geral deste problema, falando um pouco da história, dos modelos utilizados, dos conceitos mais gerais, e fixando no Modelo de Anderson e sua aplicação e importância em problemas de física de muitos corpos.

Será apresentado dois artigos seminais de Jun Kondo, em um deles datado de 1964¹ mostra ainda o germe da teoria desenvolvida por um jovem pesquisador, enquanto que o outro de 2005² o pesquisador já consagrado fala um pouco da trajetória que foi a descoberta da resistência mínima em metais hospedeiros com impurezas magnéticas.

¹Kondo, J. Progress of Theoretical Physics, Vol.32, No 1, July 1964

²Kondo, J. Journal of the Physical Society of Japan, Vol.74, No I, January 2005, pp. 1-3

2.1 Modelo de Impurezas em Metais

Neste modelo as impurezas (átomos magnéticos) são tratados como íons metálicos de diferentes cargas situadas em um gás de elétrons livres. Essa aproximação foi modificada para tratar do problema de impurezas em metais de transição ao introduzir o importante conceito de espalhamento ressonante e estados ligados virtuais.

O Modelo de Anderson é bem flexível ao lidar com problemas de muitos corpos e apresenta resultados qualitativos de forma clara e fácil, e inclusive apresenta os mesmos resultados que um modelo de impurezas em metais de transição com a banda-d não preenchida, sendo inclusive em acordo com modelo de impurezas com banda-f não preenchida. O ponto fundamental do Modelo de Anderson é a utilização de uma descrição localizada das impurezas e uma descrição não-localizada dos elétrons no metal hospedeiro.

Considerando o simples caso no qual átomos (impurezas) possuem apenas um orbital para ocupação do nível-d por um elétron de spin-up. A dupla ocupação dupla irá custar uma energia U , essa energia é conhecida como Energia Hubbard. O Hamiltoniano para elétrons-d nos sítios da impureza é,

$$\mathcal{H}_d = \sum_{\sigma} \epsilon_d n_{d\sigma} + U n_{d\uparrow\downarrow} \quad (2.1)$$

Onde ϵ_d é a energia de simples ocupação do nível-d, e

$$n_{d\sigma} = c_{d\sigma}^{\dagger} c_{d\sigma}, \quad (2.2)$$

é o operador número, e $\epsilon_d + U$ é a energia de dupla ocupação. O índice σ é a variável de spin e pode assumir os valores up (\uparrow) e down (\downarrow). O Hamiltoniano para os elétrons-s na banda de condução do hospedeiro é tal que,

$$\mathcal{H}_s = \sum_{k\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma}. \quad (2.3)$$

Anderson introduziu um Hamiltoniano para a hibridização s-d e um termo de interação, dado matematicamente por,

$$\mathcal{H}_{sd} = \sum_{k\sigma} V_{k\sigma} \left(c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \right). \quad (2.4)$$

Onde $V_{k\sigma}$ é a força de interação s-d, para valores pequenos dessa força esse Hamiltoniano é equivalente ao modelo s-d primeiramente proposto por Zener. O Hamiltoniano de Anderson então é descrito como a soma dos três Hamiltonianos acima.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_{sd}. \quad (2.5)$$

Para que exista momento magnético no íon localizado é necessário que $\epsilon_d < \epsilon_F$ onde ϵ_F é a Energia de Fermi para a banda-s, de modo que a simples ocupação seja energeticamente favorável, e que a ocupação dupla seja energeticamente favorável devemos ter $\epsilon_d + U > \epsilon_F$. Devido à interação entre os estados-d localizados e os Estados de Bloch dos elétrons de condução do metal hospedeiro, a hibridização s-d ocorre como uma perturbação do nível-d. Essa hibridização do nível-d atômico e a banda-s do hospedeiro acontece devido ao tunelamento quântico que pode ser interpretado como a formação de um estado ligado virtual através de espalhamento ressonante de elétrons de condução.

A taxa de transição entre o nível-d e a banda-s pode ser descrita pela Regra de Ouro de Fermi, na qual a densidade de estados na banda-s no nível-d $g(\epsilon_{d\sigma})$ faz com que o nível-d tenha uma largura de ressonância dada por,

$$\Gamma_\sigma = \pi V^2 g(\epsilon_{d\sigma}). \quad (2.6)$$

Não há mais um pico (Delta de Dirac) na energia $\epsilon_{d\sigma}$, ao invés disso é utilizada uma Função de Densidade Lorentziana dada matematicamente por,

$$\rho_{d\sigma} = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_\sigma}{(\epsilon - \epsilon_{d\sigma})^2 + \Gamma_\sigma^2}. \quad (2.7)$$

A consequência do alargamento do nível-d por ressonância é tal que a ocupação do nível-d com spin-up $\langle n_{d\uparrow} \rangle$ se torna menor que a unidade, enquanto que a ocupação do nível-d com spin-down $\langle n_{d\downarrow} \rangle$ se torna maior que zero. Matematicamente temos que

$$\langle n_{d\uparrow} \rangle = \frac{1}{\pi} \cot^{-1} \left(\frac{\epsilon_d - \epsilon_F + U \langle n_{d\downarrow} \rangle}{\Gamma} \right) \quad (2.8)$$

$$\langle n_{d\downarrow} \rangle = \frac{1}{\pi} \cot^{-1} \left(\frac{\epsilon_d - \epsilon_F + U \langle n_{d\uparrow} \rangle}{\Gamma} \right). \quad (2.9)$$

As duas equações acima devem ser resolvidas de modo auto-consistente. Para o caso de valores da energia U desprezíveis, não há momento magnético, enquanto que para o caso de valores muito altos de U a menor energia ocorre para a interseção com momentos desiguais. No nível de menor energia o momento local é dado pela diferença entre os estados de ocupação de modo que,

$$\langle n_{d\uparrow} \rangle - \langle n_{d\downarrow} \rangle = \pm 0,644 \mu_B. \quad (2.10)$$

Onde μ_B é o Magnéton de Bohr . A formação de um momento local é devido a um efeito cooperativo que requiere uma grande variedade de parâmetros. Essa formação é devida ao termo de interação $Un_{d\uparrow}n_{d\downarrow}$ no Hamiltoniano de Anderson. Foi através dessa análise que Anderson explicou por que o grupo dos elementos ao qual o ferro pertence apresentam momento magnético quando dissolvidos em cobre ou em ouro, mas não apresentam momento magnético quando dissolvidos em alumínio.

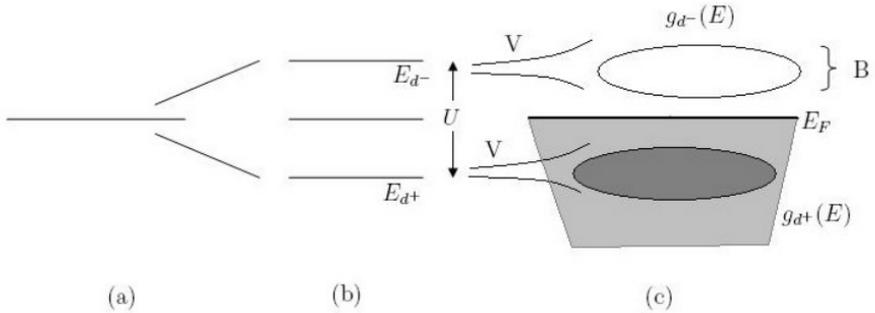


Figura 3: Representação do modelo de Anderson.

Na figura (3) temos a representação do Modelo de Anderson. As partes (a), (b), e (c) da ilustração possuem as descrições:

(a) São representados os níveis-d atômico originais.

(b) Os níveis E_{d+} e E_{d-} se dividem e se polarizam devido à repulsão Coulombiana nos sítios.

(c) Os níveis são então alargados devido à hibridização entre os elétrons-s na banda de condução do metal hospedeiro.

2.2 Troca Indireta

Se houver momento magnético localizado na impureza o problema se torna em examinar a polarização de spin do gás de elétrons do metal hospedeiro ao redor do momento magnético. Se for levado em conta apenas a interação por contato representada matematicamente pela seguinte relação,

$$\mathcal{H} = -J \sum_j \vec{s}_j \cdot \vec{S} \delta(\vec{r} - \vec{R}). \quad (2.11)$$

Onde \vec{S} é o momento localizado (spin) no sítio \vec{R} , enquanto que \vec{s}_j são os spins dos elétrons de condução. O termo ‘J’ é a intensidade da interação de trocado sistema. A partir da interação por contato os spins dos elétrons de condução apresentam um comportamento oscilatório.

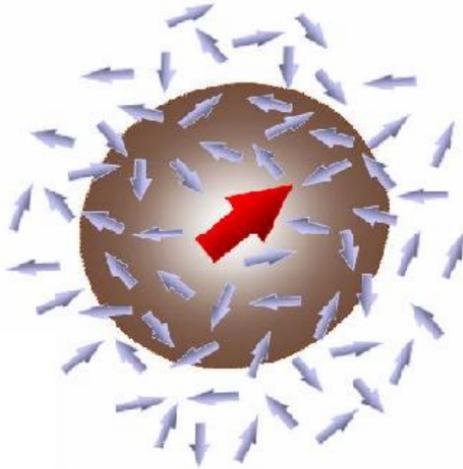


Figura 4: Gás de elétrons hospedeiro.

A figura (4) ilustra momento magnético localizado, e ao redor os spins do gás de elétrons do metal hospedeiro. A seta em vermelho representa o momento angular total da impureza, que as outras setas representam os spins dos elétrons do gás. Os auto-estados dos elétrons de condução são representados por,

$$\psi_{\vec{k}\sigma}(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{\sqrt{\Omega}}|\sigma\rangle. \quad (2.12)$$

Onde Ω é o volume do espaço de fases de momentos, na representação dos elétrons livres, σ é a variável de spin que pode assumir os valores ‘up’ (\uparrow) e ‘down’ (\downarrow). O spin de cada elétron de condução sofre o efeito de um campo efetivo devido ao momento magnético da impureza. Esse campo é representado matematicamente por,

$$\vec{B}_{ef}(\vec{r}) = -\frac{J}{g_L\mu_B}\vec{S}\delta(\vec{r}-\vec{R}). \quad (2.13)$$

Onde g_L é o Fator de Landé e μ_B é o Magnéton de Bohr. Para determinar a susceptibilidade magnética $\chi(\vec{q})$ do gás de elétrons na representação de momentos, é necessário tomar a transformada de fourier da equação (2.13).

$$\vec{B}_{ef}(\vec{q}) = -\frac{J}{g_L\mu_B}\vec{S}. \quad (2.14)$$

Se colocarmos a origem no momento magnético da impureza em $\vec{R} = 0$, tem-se que a densidade de spins na posição \vec{r} é dada pela seguinte expressão,

$$\vec{s}(\vec{r}) = -\frac{J}{(g_L\mu_B)^2\Omega}\sum_q\chi(\vec{q})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\vec{S}. \quad (2.15)$$

O resultado encontrado para a susceptibilidade é dada por,

$$\chi(\vec{q}) = \chi_0 \left[1 + \frac{k_F}{q} \left(1 - \frac{q^2}{4k_F^2} \right) \ell n \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right]. \quad (2.16)$$

Onde χ_0 é uma constante definida da seguinte forma,

$$\chi_0 \equiv \frac{3}{16} \frac{N (g_L \mu_B)^2}{\Omega \epsilon_F}. \quad (2.17)$$

Dessa maneira temos que a densidade de spins do gás de elétrons de condução do metal hospedeiro é dada pela expressão,

$$\vec{s}(\vec{r}) = -\frac{3\pi n^2 \cos(2k_F r)}{64\epsilon_F} \frac{J\vec{S}}{(k_F r)^3}. \quad (2.18)$$

A equação (2.18) mostra que há um comportamento oscilatório dos spins do gás de elétrons da banda de condução do metal hospedeiro. Esse comportamento oscilatório é devido à adição da impureza magnética. A relação acima é conhecida como oscilação de densidade de spins de Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY). Essa oscilação já foi verificada experimentalmente em compostos Cu-Mn e Ag-Mn através de ressonância magnética nuclear. Dessa maneira cada átomo adicionado como impureza causa uma oscilação de densidade de spins, essa interação possui um alcance de longo alcance, que recebe então o nome de Interação RKKY.

Na Figura (5) tem-se a representação da interação RKKY e seu longo alcance. O gráfico mostra a intensidade da interação entre dois momentos magnéticos de impurezas que interagem através dos elétrons de condução do gás do metal hospedeiro.

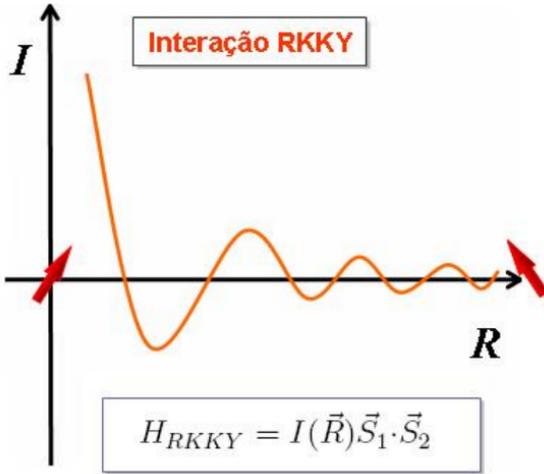


Figura 5: Interação RKKY entre momentos magnéticos de impurezas.

Supondo uma impureza magnética que numeraremos de (1) de spin \vec{S}_1 esteja na origem do sistema, e que uma outra impureza que numeraremos (2) de spin \vec{S}_2 esteja situada em \vec{R} . É possível mostrar através de teoria de perturbação que a energia de interação entre os spins das impurezas é dada pela expressão,

$$E_{12} \approx J \vec{S}_2 \cdot \vec{s}(\vec{r}) = \frac{3\pi n^2 \cos(2k_F r)}{64\epsilon_F (k_F r)^3} J^2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (2.19)$$

A equação (2.19) acima demonstra a possibilidade de haver troca indireta entre os spins localizados através dos elétrons de condução, entretanto para materiais reais é preciso desenvolver cálculos mais elaborados. Esse tipo de interação é utilizado para explicar diferentes tipos de magnetismo como: ferromagnetismo, anti-ferromagnetismo entre outros. A interação por

troca indireta também explica o comportamento de ‘spin glasses’ devido ao longo alcance das interações envolvidas na oscilação de densidade de spin, através dos elétrons de condução.

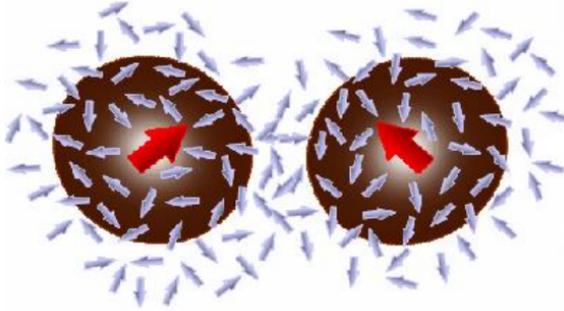


Figura 6: Interação RKKY entre impurezas magnéticas.

Na figura (6) tem-se a representação da interação RKKY entre as impurezas magnéticas, que interagem através dos elétrons de condução do gás do metal hospedeiro.

3 Efeito Kondo

Neste capítulo será focado o tema do Singleto no Estado Fundamental e a Ressonância de Kondo . Será abordado o conceito de momento localizado imerso no Mar de Fermi .

No limite no qual a energia de Barreira Coulombiana (repulsão) (U) é infinitamente maior que a Energia de Fermi do nível-s dos elétrons de condução, temos também que a Barreira de Repulsão é muito maior que a largura de ressonância(Δ) do momento localizado.

Neste capítulo será focado a análise da interação residual entre momento localizado e os elétrons de condução do metal hospedeiro.

Por simplicidade será assumido que os spins dos momentos localizados é $1/2$ como por exemplo seria para uma impureza (átomo) como o titânio que possui apenas um nível-d disponível para o acoplamento.

O Problema Kondo basicamente se resume em um único elétron com momento $\hbar k$ em um estado logo acima da Superfície de Fermi e para um estado de nível-d logo abaixo da Superfície de Fermi, ocupado apenas por um elétron. Caso os dois estados estejam ocupados por elétrons que possuam o mesmo spin, então o único processo de interação à baixa energia que pode ocorrer é o espalhamento devido ao potencial do elétron de condução para um novo momento $\hbar k'$.

3.1 O Problema Kondo

Quando os estados abaixo e acima da Superfície de Fermi são ocupados por elétrons com spin opostos é possível haver excitações virtuais, resultando em troca de spin entre os dois estados. A primeira maneira disso ocorrer é quando o elétron de condução salta do nível-d para formar um estado intermediário duplamente ocupado, esse estado pode então decair de volta para o estado original, ou para um estado no qual os elétrons possuem spins invertidos (em relação ao estado original).

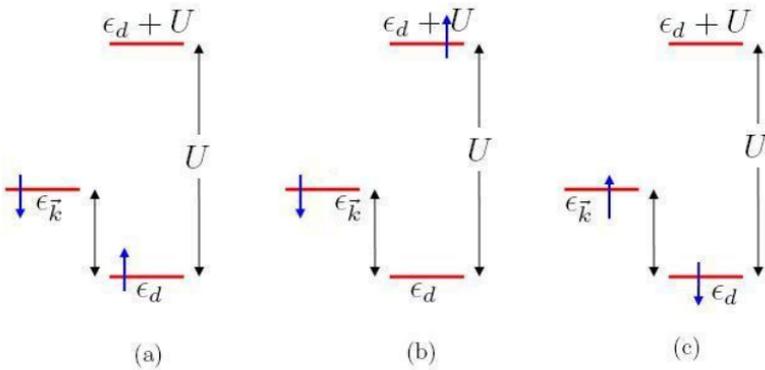


Figura 7: Salto do elétron de condução do nível-d.

A figura (7) ilustra o processo no qual o elétron de condução salta do nível-d para formar um estado intermediário duplamente ocupado, esse estado pode então decair de volta para o estado original, ou então para um estado no qual os elétrons possuem spins invertidos em relação ao estado original. A dupla ocupação do estado intermediário é custosa para o sistema,

a energia que sobra é igual a,

$$U + \epsilon_d - \epsilon_{\vec{k}}. \quad (3.1)$$

Na figura (8) temos a ilustração do singleto de spin na ressonância Kondo. Os estados de ocupação com energias ϵ_d e $\epsilon_d + U$ são fortemente acoplados, e sob baixas temperaturas ocorre a ressonância entre os dois estados.

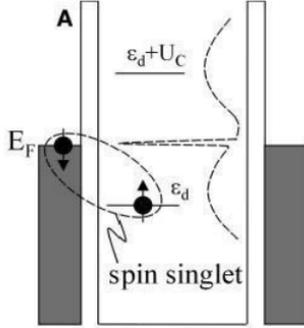


Figura 8: Singleto de spin na ressonância Kondo

Um processo alternativo para o qual ocorre troca de spin sem que aconteça a repulsão quando os elétrons estiverem no mesmo orbital é tal que, quando o elétron do nível-d for excitado para um estado excitado de momento $\hbar k'$, então o elétron com spin oposto pode decair para o nível-d desocupado. O custo energético para essa configuração é apenas $\epsilon_d - \epsilon_{\vec{k}}$. A Hamiltoniana de interação que descreve esse efeito é dada por,

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}\vec{k}'} J_{\vec{k}\vec{k}'} \vec{S} \cdot \vec{\zeta}_{\vec{k}\vec{k}'} + \sum_{\vec{k}\vec{k}'} J_{\vec{k}\vec{k}'} K_{\vec{k}\vec{k}'} c_{\vec{k}'\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} \quad (3.2)$$

Onde tem-se que,

$$\zeta_{\vec{k}\vec{k}'} = c_{\vec{k}'\alpha}^\dagger \vec{\sigma}_{\alpha\beta} c_{\vec{k}\beta}, \quad (3.3)$$

A segunda soma representa o espalhamento dos elétrons de fora da superfície de Fermi por potenciais. As componentes σ^+ e σ^- de $\vec{\sigma}$ na definição de $\zeta_{\vec{k}\vec{k}'}$ é devido à possibilidade de interação de troca do spin na Hamiltoniana. Para um momento localizado temos que $\vec{S} = \vec{\sigma}$. Devido à invariância rotacional do espaço de spin, os únicos operadores de spin que podem aparecer na Hamiltoniana são, a Identidade e o produto escalar,

$$S \cdot \zeta_{\vec{k}\vec{k}'}. \quad (3.4)$$

Na figura (9) ilustrativa do segundo processo descrito acima, no qual a Hamiltoniana é baseada.

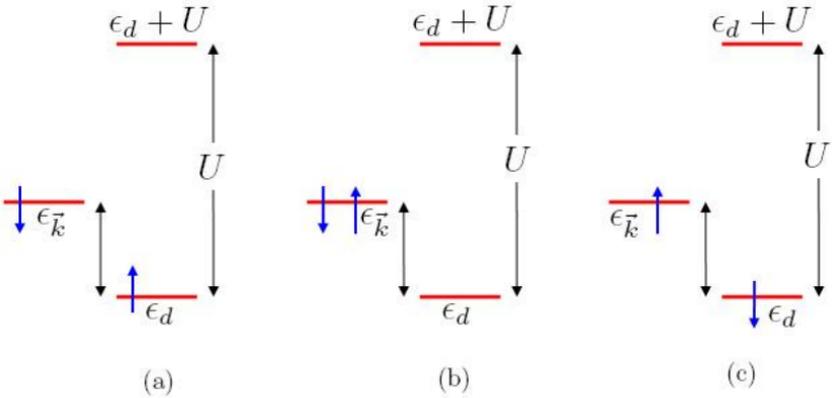


Figura 9: Troca de spin entre elétrons.

(a) O modelo de Anderson diz que existe um nível abaixo do Nível de Fermi com energia ϵ_d e esse nível é ocupado por um elétron com spin-up. Esse é o estado inicial;

(b) Quando outro elétron é adicionado ocupando o orbital com energia $\epsilon_{\vec{k}} = \epsilon_F$ há a ocorrência de uma barreira Coulombiana de largura U , devido a efeitos de tunelamento o elétron no nível-d passa a ocupar um estado virtual, proibido classicamente fora do sítio da impureza e então é substituído pelo elétron do metal. Esse estado intermediário é conhecido como Estado Virtual;

(c) É estabelecido a Ressonância Kondo, e devido a essa troca de estados ocupados ocorre o ‘spin flip’, esse é o estado final, no qual os orbitais sofrem a troca de spins.

Segundo o Modelo de Anderson no qual tem-se hibridização entre o nível-d e a banda de condução é representada pela seguinte Hamiltoniana de hibridização,

$$\mathcal{H}_{\text{hibrid}} = \sum_{\vec{k}\sigma} \left(V_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + V_{\vec{k}}^* c_{d\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} \right). \quad (3.5)$$

Desse modo o elemento de matriz $V_{\vec{k}}$ representa a transição de um elétron que sai do nível-d para um estado de momento $\hbar\vec{k}$ acima da superfície de Fermi, e o elemento (hermitiano conjugado) $V_{\vec{k}}^*$ representa a transição contrária. A matriz de elementos que representa o processo total de troca é dada pela seguinte expressão,

$$J_{\vec{k}\vec{k}'} = -V_{\vec{k}} V_{\vec{k}'}^* \left(\frac{1}{U + \epsilon_d - \epsilon_{\vec{k}}} - \frac{1}{\epsilon_d - \epsilon_{\vec{k}'}} \right) \quad (3.6)$$

O primeiro termo corresponde ao processo no qual há dupla ocupação de estados intermediários, enquanto que o segundo termo corresponde ao processo que envolve apenas um estado

ocupado. Como estamos lidando com processos muito próximos à superfície de Fermi temos que $\epsilon_{\vec{k}} \approx 0$ de modo que seja muito menor que U e do que $|\epsilon_d|$. Fazendo essa aproximação, em primeira ordem na equação (3.6) tem-se que,

$$J_{\vec{k}\vec{k}'} \approx -\frac{|V|^2}{|\epsilon_d|} \frac{U}{U - \epsilon_d}. \quad (3.7)$$

Se fizermos a aproximação de uma interação de repulsão infinita, devido à interações quânticas, temos o limite $U \rightarrow \infty$, e a interação de acoplamento é da ordem de,

$$\lim_{U \rightarrow \infty} J_{\vec{k}\vec{k}'} \rightarrow -\frac{|V|^2}{|\epsilon_d|}. \quad (3.8)$$

Como a constante de acoplamento é não-nula o Hamiltoniano do sistema causa ‘spin-flip’, como resultado disso o estado fundamental deixa de ser um simples momento magnético localizado ocupado por um elétron com spin-up ou spin-down.

3.2 O Efeito Kondo

O Hamiltoniano de interação entre uma impureza magnética e um elétron de condução é dado pela seguinte relação,

$$\mathcal{H}' = -J \sum_j \vec{s}_j \cdot \vec{S} \delta(\vec{r} - \vec{R}_j). \quad (3.9)$$

A equação (3.9) pode ser utilizada para lidar com as interações magnéticas e elétrons da banda de condução em metais não magnéticos, de modo que o Hamiltoniano acima pode ser reescrito da seguinte maneira,

$$\mathcal{H}' = -\frac{J}{N} \sum_j \vec{s} \cdot \vec{S}_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (3.10)$$

Onde \vec{S}_j é o spin da impureza no sítio \vec{R}_j , \vec{s} é o spin do elétron de condução, e J é a constante de acoplamento (exchange coupling). Na presença de uma impureza com spin polarizado (spin-up), apenas os elétrons de condução com spin-down poderão ocupar o orbital no qual o spin polarizado (spin-up) está localizado. Dessa maneira o acoplamento de troca (exchange coupling) é antiferromagnético, e a constante de acoplamento é negativa ($J < 0$). O Hamiltoniano pode ser interpretado como descrevendo um tipo de troca com bases na mecânica quântica de um elétron de spin-up no sítio da impureza com um elétron de spin-down localizado no Nível de Fermi do gás de elétrons livres (elétrons de condução). Essas interações de spin podem provocar picos de ressonância na densidade de estados no Nível de Fermi, enquanto que uma distribuição com uma largura (Γ) é devido ao acoplamento entre o nível da impureza e a banda de condução. Como o transporte de materiais é determinado por elétrons com energias próximas ao Nível de Fermi, a resistividade do material é influenciada por estas ressonâncias, esse é o ‘germe’ da teoria do Efeito Kondo .

O problema de Kondo trata basicamente do problema do mínimo de resistência sob baixas e finitas temperaturas. Baseado apenas nos conceitos de espalhamento de fônons e de impurezas nos materiais é esperado que a resistividade diminua com a temperatura até o valor do zero absoluto ($T = 0K$), entretanto observações experimentais revelaram que para uma certa temperatura (T_K) a resistividade passa a aumentar novamente até finalmente saturar em um valor maior que o esperado

para a temperatura $T = 0K$. Esse fenômeno despertou a curiosidade dos pesquisadores da área, e em especial Jun Kondo, quem trabalhou firmemente no problema conseguiu através de cálculos perturbativos desenvolver um modelo que explicasse esse comportamento nada usual.

Espera-se que, para temperaturas próximas do zero absoluto ($T = 0K$), o movimento devido aos fônons da rede cessariam, o que faria com que o material ficasse em um estado ‘morto’. Entretanto, mesmo à baixas temperaturas ainda é possível ocorrer o ‘spin-flip’, explicados por mecanismos de espalhamento residual dos elétrons de condução.

Kondo em 1964 calculou a amplitude de espalhamento ($t_{\vec{k}\vec{k}'}$) dos elétrons de condução por um momento magnético localizado, em termos de expansão em série de potência da constante de acoplamento (J). O grande trunfo de Kondo foi calcular termos de maior ordem, na teoria de perturbação, o que apresentou um comportamento logaritmico que explicava muito bem os resultados experimentais.

$$t_{\vec{k}\vec{k}'} = J + NJ^2 \ln \left(\frac{\epsilon_F}{k_B T} \right). \quad (3.11)$$

Apesar do modelo encontrado por Kondo explicar muito bem os resultados experimentais, ele apresentava um resultado não físico. Note que quando a temperatura tende a zero, a amplitude de espalhamento diverge para o infinito, o que é um absurdo pois em segunda ordem de perturbação, espera-se que as correções sejam mínimas. A resistividade (ρ) é proporcional

à probabilidade de espalhamento, matematicamente tem-se,

$$\rho \propto |t_{\vec{k}\vec{k}'}|^2 = J^2 + NJ^3 \ln \left(\frac{\epsilon_F}{k_B T} \right) \quad (3.12)$$

A relação acima explica o mínimo de resistividade, mas não explica o saturamento quando a temperatura tende a zero.

3.3 Comparação com experimentos

Kondo fez uma análise fenomenológica dos resultados obtidos, ele fez a hipótese de que a resistividade do material seria a soma das contribuições de diversos efeitos: A resistividade devido à rede cristalina (ρ_L), a resistividade devido às impurezas (ρ_{imp}) e à resistividade devido ao espalhamento por spins (ρ_{spin}). De modo que,

$$\rho = \rho_R + c\rho_{imp} + c\rho_M + \frac{3zJ}{\epsilon_F} c\rho_M \ln(T). \quad (3.13)$$

Onde temos as seguintes definições:

$$\rho_M = \frac{3\pi m J^2 V}{2e^2 \hbar \epsilon_F N} S(S+1) \quad (3.14)$$

$$\rho_{spin} = c\rho_M + c\rho_M \frac{3zJ}{\epsilon_F} \ln(T) \quad (3.15)$$

$$\rho_L = aT^5 \quad (3.16)$$

A resistividade devido às vibrações da rede cristalina obedecem uma lei de potência dessa maneira Kondo chegou à seguinte equação fenomenológica para seu modelo:

$$\rho = aT^5 + c\rho_0 - c\rho_1 \ln(T). \quad (3.17)$$

Onde ρ_0 é a resistividade residual, ‘c’ é a concentração de impurezas no material e $\rho_1 = 4|J|g_F$ é uma constante. Derivando a relação acima em relação à temperatura, e igualando a zero o resultado é possível encontrar o valor mínimo de temperatura.

$$T_{min} = \left(\frac{c\rho_1}{5a} \right)^{1/5}. \quad (3.18)$$

Note que a temperatura mínima apresenta uma dependência da concentração de impurezas no material, esse resultado é uma consequência imediata do comportamento logarítmico. Calculando o valor da mínima resistividade obtém-se,

$$\rho_{min} = c\rho_1 \ln \left(\frac{T_{min}}{T_0} \right) - \frac{1}{5}c\rho_1. \quad (3.19)$$

Onde $k_B T_0$ é a energia na qual ocorre a separação (Spliting) de níveis, de Zeeman.

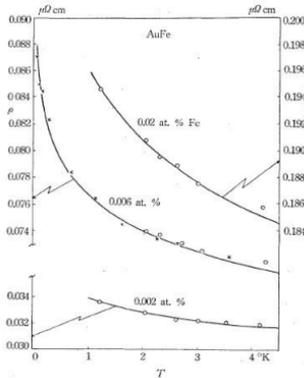


Figura 10: Verificação experimental de J .

Na figura (10) tem-se a comparação entre resultados experimentais, e teóricos para valores de resistividade versus tem-

peratura, para ligas de AuFe. As funções são as seguintes,

$$f_1(T) = 0,200 - 0,0078 \ln(T) \quad (3.20)$$

$$f_2(T) = 0,077 - 0,004 \ln(T) \quad (3.21)$$

$$f_3(T) = 0,034 - 0,0016 \ln(T). \quad (3.22)$$

Tem-se que $J = 0,2$ eV, o valor encontrado na verificação experimental é bastante razoável de acordo com o modelo.

Referências

- [1] Ashcroft, N. W.; Mermin, N.D. Solid State Physics, Thomson Learning Inc., 1976.
- [2] Duang, F; Guojun, J. Introduction to condensed matter physics, World Scientific, 2005.
- [3] Kondo, J. Progress of Theoretical Physics, Vol. 32, No 1, July 1964.
- [4] Kondo, J. Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 74, No I, January 2005, pp. 1-3
- [5] Mancini, J.D.; Mattis, D.C. Physical Review B, Vol. 31, No 11, June 1985.
- [6] Marder, M.P. Condensed Matter Physics (corrected printing), John Wiley & Sons , Inc. 2000
- [7] Oliveira, I.S.; Jesus de, V.L.B Introdução à Física do Estado Sólido, Editora Livraria da Física, São Paulo 1ed. 2005
- [8] Otte, A.F. et al. Nature physics Vol. 4, Published online: 21 September 2008; doi:10.1038/nphys1072
- [9] Kouwenhoven, L.; Glazman, L. Revival of the Kondo effect, Physics World vol. 14, 33-38, janeiro 2001.
- [10] Salinas, S.R.A. Introdução à Física Estatística, São Paulo - Editora Universidade de São Paulo, 1997.

Índice

- íons metálicos, 11
- espalhamento ressonante, 12
- estado ligado virtual, 12
- anti-ferromagnetismo, 18
- antiferromagnético, 26
- aproximação de Born, 4
- Barreira Coulombiana, 20
- Barreira de Repulsão, 20
- cálculos perturbativos, 27
- concentração de impurezas, 29
- constante de acoplamento, 26
- Delta de Dirac, 13
- Densidade Lorentziana, 13
- Efeito Kondo, 26
- elétrons de condução, 6
- elétrons localizados, 6
- Energia de Fermi, 12
- Energia Hubbard, 11
- espalhamento, 20, 23
- espalhamento ressonante, 11
- Estado Fundamental, 20
- estado intermediário, 21
- Estados de Bloch, 12
- estados ligados virtuais, 11
- exchange coupling, 26
- fônons, 27
- Fator de Landé, 16
- ferromagnetismo, 18
- gás de elétrons livres, 11
- gás de eletrons, 15
- hibridização, 12
- Identidade, 23
- impurezas, 11
- interação de troca, 15
- interação residual, 20
- Interação RKKY, 17
- invariância rotacional, 23
- Jun Kondo, 27
- largura de ressonância, 20
- lei de potência, 28
- mínimo de resistência, 26
- Magnéton de Bohr, 14, 16
- Mar de Fermi, 20

-
- metais de transição, 11
metal hospedeiro, 11
Modelo de Anderson, 11, 24
momento localizado, 20
Nível de Fermi, 26
ordenamento magnético, 6
oscilação de densidade de spins, 17
probabilidade de transição, 6
rede cristalina, 28
Regra de Ouro de Fermi, 6, 13
Ressonância de Kondo, 20
ressonância Kondo, 22
ressonância magnética nuclear, 17
s-d Exchange, 3
simetrias cristalinas, 2
Singleto, 20
spin, 16
spin glasses, 19
spin-flip, 27
Splitting, 29
Superfície de Fermi, 2, 20, 21
susceptibilidade magnética, 16
taxa de transição, 13
temperatura mínima, 29
transformada de fourier, 16
troca de spin, 22
troca indireta, 18
zero absoluto, 26