

"INTERAÇÕES MAGNÉTICAS INDIRETAS EM SÓLIDOS"

UNIVERSIDADE DO BRASIL
CURSOS DE PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

"INTERAÇÕES MAGNÉTICAS INDIRETAS EM SÓLIDOS"

ROBERTO MÓREIRA XAVIER DE ARAÚJO

UNIVERSIDADE DO BRASIL
CURSOS DE PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

"INTERAÇÕES MAGNÉTICAS INDIRETAS EM SÓLIDOS"

ROBERTO MOREIRA XAVIER DE ARAÚJO

Tese apresentada à banca examinadora do C. B. P. F.
para a obtenção do
GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS (FÍSICA)

Orientador: Prof. A. M. de GRAAF

INTERAÇÕES MAGNÉTICAS EM SÓLIDOS

TESE DE MESTRADO

defendida por

ROBERTO MOREIRA XAVIER DE ARAUJO

no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Orientador: A. M. de Graaf

em 28 de Setembro de 1965

perante a banca integrada pelos senhores professores:

A. M. de Graaf

John Sullivan

Luiz Guimarães Ferreira

ÍNDICE

Resumo	1
Introdução.	2
Estrutura eletrônica das terras raras	5
Intercâmbio indireto em metais e isolantes	8
Supercâmbio em isolantes	16
Isolantes ferromagnéticos	22
Agradecimentos	26
Referências	27

R E S U M O

A teoria de Anderson do supercambio em isolantes prevê três interações magnéticas: o intercâmbio cinético, que em geral domina e é antiferromagnético; o intercâmbio potencial, ferromagnético, que é uma ordem de grandeza menor e a interação indireta de Bloembergen-Rowland em geral muito mais fraca devida à polarização da rede diamagnética pelos momentos magnéticos localizados. Dois parâmetros comparecem na teoria de Bloembergen e Rowland: a zona proibida E_g no espectro de energia, entre a banda de valência e a banda de condução e Γ , o intercâmbio entre um elétron $4f$ e a rede diamagnética. Um acoplamento indireto desse tipo existe também em metais e foi considerado por Ruderman, Kittel e Yosida.

Neste trabalho discutiremos as interações magnéticas, especialmente nos metais e sais de terras raras. Como é sabido, o modelo simples de Ruderman - Kittel - Yosida permite uma descrição qualitativa de muitas propriedades magnéticas das terras raras metálicas. Do mesmo modo veremos que nos sais de terras raras o acoplamento de Bloembergen-Rowland constitui a interação dominante entre os momentos magnéticos, em virtude do pequeno grau de covalência entre os elétrons $4f$ e a rede diamagnética.

Em particular, quando aplicada aos sais divalentes de európio, tais como EuO e EuS , a interação de Bloembergen-Rowland favorece o ferromagnetismo, e efetivamente, estes compostos são ferromagnéticos. Além disso, para valores razoáveis de Γ e E_g , obtém-se um bom acordo com as medidas experimentais da temperatura de Curie e do calor específico.

INTERAÇÕES MAGNÉTICAS INDIRETAS EM SÓLIDOS

1 - INTRODUÇÃO

A teoria do magnetismo compreende três questões fundamentais: a natureza do portador do momento magnético, a interação entre esses portadores e o problema estatístico da dependência da magnetização com a temperatura e o campo magnético aplicado.

Os sólidos magnéticos são constituídos, pelo menos em parte, por átomos que possuem, quando livres, um momento magnético permanente. Esse momento magnético atômico é a soma de duas contribuições eletrônicas: a primeira devida ao momento orbital e a segunda, ao spin.

Os íons que normalmente apresentam um momento magnético no estado sólido pertencem às séries de transição (grupos do ferro, do paládio e da platina), à série das terras raras ou ao grupo dos elementos transurânicos. Os elementos de transição apresentam propriedades magnéticas por terem elétrons desemparelhados nas camadas 3d, 4d ou 5d respectivamente. As terras raras, por efeito da camada 4f e os transurânicos da camada 5f (ou 6d).

Frenkel¹ e, independentemente, Heisenberg² (de um modo mais completo e rigoroso) mostraram que a interação coulombiana entre elétrons, combinada com o princípio de Pauli, poderia produzir, por efeito de intercâmbio, um forte acoplamento dos spin em uma configuração ferromagnética.

A importância da Hamiltoniana de Heisenberg

$V = - \sum_{i \neq j} 2 A_{ij} \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j$ onde \underline{S}_i é o operador de spin para o i -ésimo átomo, foi assinalada por Van Vleck³.

Desde então a validade desta hamiltoniana e, em particular, o sinal e o valor do parâmetro A (a chamada integral de intercâmbio), tem sido objeto de extensa literatura, analisada, recentemente, por Löwdin⁴ e Anderson⁵. A hamiltoniana de Heisenberg é válida, pelo menos como uma aproximação útil, em isolantes, semicondutores e em metais de terras raras. Isso ocorre porque nessas substâncias podemos atribuir um spin bem definido aos íons magnéticos.

Nos metais de transição e suas ligas o problema se complica, devido à grande extensão das funções de onda dos elétrons d . A natureza das interações magnéticas nesses compostos constitui um problema não resolvido. Devemos notar que na teoria de Heisenberg o parâmetro A_{ij} é a auto-energia coulombiana de uma distribuição de carga (complexa) $\psi_i^* \psi_j$ sendo ψ_i e ψ_j orbitais ortogonais, localizados, ocupados pelos elétrons. Dêsse modo é uma grandeza necessariamente positiva e, portanto, um fator de ferromagnetismo. Chama-se a este tipo de interação, de intercâmbio potencial.

É quase certo que esse mecanismo específico não é a principal causa do ferromagnetismo. Isso se pode comprovar lembrando que nos isolantes a interação é quase sempre antiferromagnética, apesar destes serem os sistemas em que a hamiltoniana de Heisenberg pode ser aplicada com a maior confiança.

Néel⁶ foi o primeiro a propor a existência de um arranjo antiparalelo de momentos magnéticos, o antiferromagnetismo. Landau⁷ desenvolveu a teoria fenomenológica do antiferromagnetismo e sugeriu a existência de um ponto de transição térmica, análogo ao ponto de Curie e atualmente chamado ponto de Néel.

U Uma série de progressos realizados a partir de 1945, impulsionaram bastante os estudos sobre magnetismo (as referências encontram-se no artigo de Anderson⁵). Inicialmente a descoberta das substâncias ferrimagnéticas, as ferritas e grana das de ferro, que têm sub-rédes antiparalelas com momentos magnéticos diferentes, apresentando portanto, um momento magnético resultante. Em seguida, o desenvolvimento da difração de neutrons tornando possível a determinação de arranjos magnéticos. Além disso as técnicas de ressonância paramagnética, de ressonância nuclear magnética e mais recentemente de efeito Mössbauer, permitiram por exemplo a determinação dos parâmetros de intercâmbio, de campos internos e do grau de covalência.

A teoria do campo ligante, desenvolvida também nesse período, tem sido útil na interpretação de diversas propriedades de materiais magnéticos, tais como espectros óticos, distorções da rede e até mesmo no cálculo dos parâmetros de intercâmbio. Como vimos, a integral de intercâmbio da teoria de Heisenberg é positiva, o que corresponde a uma interação ferromagnética. As teorias do antiferrromagnetismo lançaram mão inicialmente, da ideia de supercâmbio introduzida por Kramers⁶, como um mecanismo de interação de intercâmbio entre íons magnéticos separados por grupos diamagnéticos.

A teoria de Kramers está baseada no método de perturbação. Entretanto, a série de perturbação converge lentamente. Ademais surgem problemas no que diz respeito à escolha das funções de onda dos elétrons magnéticos.

Estas dificuldades não comparecem na teoria de Anderson do supercâmbio⁹. De acordo com essa teoria devemos primeiro resolver, pelo menos em princípio, o problema do movimento de um único elétron d na rede diamagnética, eliminando assim a interação com os grupos diamagnéticos. Em seguida trata-se a interação entre estes elétrons d renormalizados. Isto dá lugar a 3 termos: o intercâmbio cinético, devido à transferência virtual dos elétrons, que normalmente domina e é antifer-

romagnético; o intercâmbio potencial do tipo Heisenberg, que é uma ordem de grandeza menor e o acoplamento indireto de Bloembergen-Rowland¹⁰, em geral muito mais fraco, devido à polarização de rede diamagnética pelos momentos magnéticos localizados. Este acoplamento só pode ser importante quando os momentos magnéticos estão bem afastados.

Uma interação indireta desse tipo existe também em metais e foi considerada por Ruderman e Kittel¹¹. Yosida¹² utilizou-a para explicar as propriedades das ligas diluídas de elementos de transição em matrizes não magnéticas (Cu-Mn, por exemplo). Além disso tem sido bastante empregada na interpretação das propriedades de terras raras metálicas^{13 e 14}.

Neste trabalho consideraremos apenas as interações indiretas especialmente nos metais e sais de terras raras. A estrutura eletrônica das terras raras será objeto do próximo capítulo. Em seguida nos ocuparemos das interações indiretas pela teoria da perturbação de 2º ordem, como foi originalmente proposto por Ruderman-Kittel e Bloembergen-Rowland, discutindo também as possíveis generalizações desses modelos.

No 4º capítulo vamos tratar da teoria de Anderson, procurando estimar os diversos termos de intercâmbio que nela comparecem. Finalmente trataremos no último capítulo, dos sais divalentes de európio buscando, principalmente, explicação para a ocorrência do ferromagnetismo nesses compostos.

II - ESTRUTURA ELETRÔNICA DAS TERRAS RARAS

A série das terras raras corresponde ao preenchimento progressivo da camada eletrônica 4f. Na aproximação de campo central a configuração eletrônica dos átomos de terras

raras, excetuados Eu e Yb, é $4f^n 5d^1 6s^2$. Európio e itérbio terão como fórmula eletrônica, respectivamente, $4f^7 6s^2$ e $4f^{14} 6s^2$. No estado metálico, 3 elétrons (ou 2 no caso de Eu e Yb) ocupam a banda de condução s-d; os elétrons f ocupam uma camada interna, de pequena extensão espacial e estão sujeitos a uma carga nuclear efetiva elevada. Isso tem consequências importantes que vamos relembrar (as referências encontram-se nos artigos de Rocher¹⁴ e De Gennes¹⁵). Inicialmente, a superposição dos orbitais 4f pertencentes a íons diferentes é muito pequena. Dêsse modo, se supusermos que os elétrons 4f formam uma banda, deveremos ter um calor específico eletrônico, a baixas temperaturas, elevado (pois a banda 4f seria muito estreita), o que não se observa experimentalmente. Além disso, a suscetibilidade χ , dos metais, a alta temperatura satisfaz à lei de Curie, $\chi = C/T$ e os valores da constante C concordam com os que se observam nos íons correspondentes.

Por outro lado, o estudo das constantes de acoplamento hiperfino¹⁶, que são sensíveis à extensão espacial das funções de onda, indica que o raio da camada 4f difere pouco nos metais e isolantes; no caso de Tb⁺³ a diferença entre a constante hiperfina no metal e nos sais é menor que 10%.

A pequena extensão da camada 4f faz com que a interação com o campo cristalino seja bem menor que o acoplamento spin-órbita. Assim o momento angular total $J = L + S$ é um bom número quântico, nos metais ou em sais. Como as interações de intercâmbio na camada 4f são fortes, valores de L e S são dados pelas regras de Hund.

Podemos portanto descrever os metais de terras raras como um sistema de momentos magnéticos localizados, imersos em um mar de elétrons de condução. Daí resulta que as propriedades ligadas aos elétrons condutores, como a coesão, a estrutura cristalina, e a distância interatômica são praticamente constante ao longo da série (excetuam-se, naturalmente, os dois elementos divalentes, Eu e Yb). As propriedades relacio

nadas à estrutura das camadas internas, como o momento magnético por átomo, variam de um elemento a outro. No caso dos sais de terra raras que normalmente são isolantes, podemos também supor, em 1ª aproximação, que os elétrons 4f têm a configuração do íon isolado. Na verdade, para dar conta das propriedades magnéticas dos compostos de Eu, devemos introduzir um certo grau de covalência entre a camada 4f e os íons diamagnéticos. Isso se pode ver da seguinte maneira.

Os sais divalentes de európio (EuO , EuS e EuSe) são isolantes ferromagnéticos^{17, 18}.

Ora, a teoria de Anderson do supercâmbio em isolantes prevê três interações magnéticas: o intercâmbio cinético, que normalmente domina e é antiferromagnético, o intercâmbio potencial, que é uma ordem de grandeza menor e ferromagnético e a interação de Bloembergen-Rowland (B-R) que usualmente pode ser desprezada. Contudo, os intercâmbios cinético e potencial decrescem mais rapidamente do que a interação B-R à medida que a covalência entre os elétrons magnéticos e os íons diamagnéticos diminua. Assim, caso o grau de covalência seja muito baixo, como nos sais de Eu, a interação B-R pode dominar¹⁹. No 5º capítulo mostraremos que a interação B-R, quando aplicada à rede magnética dos sais divalentes de Eu, favorece o ferromagnetismo. Ao longo da série EuO , EuS , EuSe e EuTe , esperamos um aumento da covalência, acentuando-se assim, gradualmente, o efeito do intercâmbio cinético. Como EuTe já é antiferromagnético acreditamos que aqui o intercâmbio cinético supera a interação B-R e o intercâmbio potencial. Podemos dizer, então, que as propriedades magnéticas dos metais e dos compostos de terras raras podem ser descritas pelo seguinte modelo: os íons magnéticos possuem spins bem definidos, localizados na camada 4f, ocupam uma rede periódica e se acoplam principalmente por interações indiretas. Essas interações são devidas à polarização, pelos momentos magnéticos localizados, dos elétrons de condução (metais) ou da rede diamagnética (sais).

Contudo, as propriedades

Contudo as propriedades magnéticas mostram que as funções de onda da 4ª têm uma certa extensão sobre os íons diamagnéticos. Passaremos agora a estudar em mais detalhe as interações indiretas.

III - INTERCÂMBIO INDIRETO EM METAIS E ISOLANTES

As larguras anormais das linhas de absorção nos espectros de ressonância nuclear magnética, podem ser explicadas por meio das interações indiretas dos spins nucleares. Esses efeitos de 2ª ordem são devidos ao acoplamento hiperfino dos spins nucleares com os elétrons de condução, em metais (Ruderman-Kittel) ou com os elétrons de valência, em isolantes (Bloembergen-Rowland). Também existem acoplamentos desse tipo entre íons magnéticos localizados. Neste caso, a causa da perturbação é o intercâmbio entre os elétrons magnéticos e os elétrons de condução em metais, ou de valência, em isolantes. Estas constituem as interações indiretas que vamos considerar. Inicialmente vejamos a interação de Ruderman-Kittel¹¹.

Seja um sistema de momento magnéticos localizados na posições \mathbf{R}_j , com spins \mathbf{S}_j que interagem com um elétron de Bloch, de spin \mathbf{s} , coordenada e função de onda

$$|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$$
 através do potencial

$$H = - \sum_j \Gamma(\mathbf{x} - \mathbf{R}_j) (\mathbf{s} \cdot \mathbf{S}_j)$$

onde $\Gamma(\mathbf{x} - \mathbf{R}_j)$ é a interação entre \mathbf{s} e \mathbf{S}_j .

A energia de perturbação de 2ª ordem é

$$\sum_{\substack{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k} \\ \mathbf{l} \neq \mathbf{j}}} \frac{4 \langle \mathbf{k}' | \Gamma(\mathbf{x} - \mathbf{R}_j) (\mathbf{s} \cdot \mathbf{S}_j) | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \Gamma(\mathbf{x} - \mathbf{R}_j) (\mathbf{s} \cdot \mathbf{S}_j) | \mathbf{k}' \rangle}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}')} \quad (\text{III-1})$$

como
$$\sum_{\mathbf{s}} (\mathbf{s} \cdot \mathbf{S}_i) (\mathbf{s} \cdot \mathbf{S}_j) = 1/2 \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

obtem-se, para a energia

$$E = - \sum_{i \neq j} 2 A_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (\text{III-2})$$

$$A_{ij} = \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'} \frac{\langle \mathbf{k} | \Gamma(\mathbf{x} - \mathbf{R}_i) | \mathbf{k}' \rangle \langle \mathbf{k}' | \Gamma(\mathbf{x} - \mathbf{R}_j) | \mathbf{k} \rangle}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}')}$$

ora $\langle \mathbf{k} | \Gamma(\mathbf{x} - \mathbf{R}_i) | \mathbf{k}' \rangle = \frac{\Omega}{V} \Gamma(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \cdot e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_i}$

onde $\Gamma(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{1}{\Omega} \int u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{x}) v_{\mathbf{k}'}(\mathbf{x}) \Gamma(\mathbf{x}) e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{x}} d^3\mathbf{x}$

Aqui Ω é o volume atômico e V é o volume do cristal.

Finalmente

$$A_{ij} = \frac{\Omega^2}{V^2} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'} \frac{|\Gamma(\mathbf{k}, \mathbf{k}')|^2}{E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}')} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_{ij}} \quad (\text{III-3})$$

Para calcular esta soma fazemos algumas simplificações:

- i) $\Gamma(\mathbf{x} - \mathbf{R}_i)$ é uma perturbação pontual, do tipo $\Gamma \delta(\mathbf{x} - \mathbf{R}_i)$
- ii) $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ é independente de \mathbf{k}
- iii) $v_{\mathbf{k}'}(\mathbf{x})$ é independente de \mathbf{k}'
- iv) a soma em \mathbf{k} se estende até uma esfera de Fermi de raio k_F e a soma em \mathbf{k}' vai de k_F ao infinito.

$$v) \quad E(\underline{k}) - E(\underline{k}') = \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k'^2)$$

Assinalemos que iv e v são conseqüências de ii e iii. As hipóteses acima constituem um modelo isotrópico, para o qual

$$\Gamma(\underline{k}, \underline{k}') = \Gamma \int_{\underline{k}}^{\underline{k}'} V_{\underline{k}}(\underline{0}) V_{\underline{k}'}(\underline{0}) \equiv \Gamma_S \quad (\text{constante com dimensão de energia})$$

Além disso, façamos

$$\sum_{\underline{k}} \longrightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} dk \quad ; \quad \sum_{\underline{k}'} \longrightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{k_F}^{\infty} d^3k'$$

Efetuando as integrais e substituindo na equação (III-3), resulta

$$A_{ij} = - \frac{\Gamma_S^2 m k_F^4 \Omega^2}{(2\pi)^3 \hbar^2} F(2 k_F R_{ij})$$

onde

$$F(x) = x^{-4} (x \cos x - \text{sen } x)$$

E para energia

$$E = \sum_{i \neq j} \frac{\Gamma_S^2 m k_F^4 \Omega^2}{4\pi^3 \hbar^2} F(2 k_F R_{ij}) \cdot S_i \cdot S_j \quad (\text{III-4})$$

Essa fórmula foi usada, inicialmente, na interpretação das larguras de linha do espectro de ressonância nuclear em metais puros¹¹, supondo, naturalmente, que S_i e S_j são os

spins nucleares e Γ_S a constante de interação hiperfina de contacto.

Podemos empregar a interação (III-4) na descrição do acoplamento indireto dos íons paramagnéticos em metais^{12 e 15}. O caráter oscilatório da interação indireta permite uma grande variedade de estruturas ordenadas de spin em cristais magnéticos, inclusive espirais. A natureza da estrutura magnética é determinada pelo valor de k_F e portanto pela concentração eletrônica²⁰. O modelo de Ruderman e Kittel (R - K) tem sido muito utilizado na interpretação das propriedades das terras raras metálicas.

Os elementos da segunda metade dessa série Gd, Dy, Ho, Er, Tm apresentam propriedades ferromagnéticas características, que não se observam no grupo de ferro. Assim, com a possível exceção do Gd, todos exibem uma estrutura magnética espiral ou helicoidal em uma certa região de temperatura²¹. O arranjo ferromagnético reaparece, com a aplicação de um campo $H > H_c$ (T). O campo crítico H_c é da ordem de 30.000 gauss, ou seja é bem menor que o campo molecular. Isto mostra que as configurações ferro e antiferromagnéticas têm energias vizinhas.

Ademais, as terras raras leves (Ce, Nd, Pr, Sm, Er) são antiferromagnéticas.

Tais configurações não seriam possíveis se sómente existissem acoplamentos entre primeiros vizinhos²². Além disso as ligas de La com elementos de camada 4f incompleta, apresentam ordem magnética mesmo no caso de o elemento ativo estar muito diluído (5 a 10%) (Mathias et al²³). Ora, acoplamentos entre primeiro vizinhos não podem criar ordem de longo alcance, para concentrações inferiores a 20% (Frisch et al²⁴). Finalmente, é um fato experimental que Γ_S é aproximadamente constante ao longo da série das terras raras. Essas considerações sugerem a aplicação do mecanismo de R - K.

De Gennes¹³ mostrou que devido à forte interação spin-órbita podemos substituir S_i por $(g-1)J_i$, onde g é o fator de Landé. Uma grandeza cuja interpretação é particularmente clara é o ponto de Curie paramagnético θ , determinado a partir de medidas de suscetibilidade em amostras policristalinas. Se admitirmos que os acoplamentos diretos entre as camadas f são desprezíveis, obtemos, na aproximação de Weiss,

$$k_B \theta = \frac{3 \pi Z^2}{4} \frac{\Gamma_S^2}{E_F} (g-1)^2 J(J+1) \sum_{i+j} F(2 k_F R_{ij})$$

Para uma estrutura dada, as quantidades $k_F R_{ij}$ dependem apenas da valência Z . Assoma foi calculada explicitamente para diferentes casos (De Gennes¹³ e Rocher¹⁴). As conclusões essenciais de tais cálculos são as seguintes:

- i) A soma é positiva para os metais hexagonais, trivalentes. Isto está de acordo com o sinal de θ na série ftrica.
- ii) A variação de θ ao longo de série pode ser explicada admitindo

$$\frac{Z}{E_F} = \text{constante}$$

A situação é mais complexa quando se considera os metais do grupo do Ce: aí provavelmente não se pode esquecer a contribuição de estados virtuais ligados²⁵ da camada $4f$.

As terras raras metálicas apresentam configurações magnéticas helicoidais complicadas. Por exemplo, no Ho observa-se experimentalmente, que os momentos magnéticos situados em planos perpendiculares ao eixo C do cristal, se alinham paralelamente. Além disso o ângulo α entre os momentos magné-

ticos de dois planos sucessivos passa de 36° a 50° quando a temperatura varia de 35°K a 125°K .

O mecanismo de acoplamento indireto de Ruderman-Kittel conduz a um ângulo α constante da ordem de 62° . Isso não é surpreendente devido ao caráter esquemático do modelo. A dependência térmica de α apresenta, todavia, alguma dificuldade. A mudança da estrutura cristalina com a temperatura introduz uma pequena variação de α em sentido inverso ao que se observa experimentalmente¹⁴.

Uma possibilidade interessante consiste na variação térmica do livre caminho médio λ dos elétrons. λ é muito curto para o Gd ($\sim 5 \text{ \AA}$ na temperatura de Curie), mas cresce ao longo da série; para um mesmo metal aumenta rapidamente à medida que a ordem magnética se estabelece. A interação de R-K se modifica quando λ é finito; os acoplamentos indiretos dependem assim da temperatura, por intermédio de λ (Kaplan²⁶). A alta temperaturas e, em particular, no estado líquido, isso pode ter em certo efeito sobre a suscetibilidade²⁷.

Entretanto, pode-se mostrar que na região de ordem magnética, o ângulo α varia de 62° a 72° quando λ passa de ∞ a 5 \AA , o que evidentemente não é observado. Além disso a função de Kaplan converge rapidamente para a função de Ruderman-Kittel quando λ cresce. De fato, para $\lambda > 30 \text{ \AA}$, essas duas interações praticamente coincidem²⁸.

A variação de α com a temperatura poderia, então ser devida aos efeitos de anisotropia cristalina, como sugerem Elliott²⁹ e Yosida³⁰. Por outro lado, De Gennes¹⁵ chamou atenção para o fato de que todas as anisotropias devem fazer parecer harmônicos fortes no espectro de difração de neutrons, devidos às distorções da hélice. Ora, as experiências indicam que estes só aparecem a baixas temperaturas e há um grande domínio em que o ângulo α varia rapidamente e no qual os harmônicos não são observados. Finalmente, devemos mencionar que Over

hauser³¹ considera que a existência de uma onda estática de densidade de spin, em um gás de elétrons em interação pode explicar as propriedades das terras raras. Entretanto é difícil fazer uma boa estimativa dos diversos efeitos que competem neste caso (ordens de grandeza da anisotropia magnética, a forma da superfície de Fermi, correlação coulombiana dos elétrons, etc). Por isso não é possível dar, no momento, uma resposta definitiva a esse problema. No entanto podemos dizer que o modelo simples de R-K permite uma descrição qualitativa de muitas propriedades das terras raras.

Vejamos agora a interação indireta em isolantes.

Este caso foi tratado por Bloembergen e Rowland¹⁰, seguindo o mesmo caminho que Ruderman e Kittel, mas levando em conta a zona proibida no espectro de energia, E_g . Os elétrons da rede diamagnética são descritos por funções de Bloch,

$$|k\rangle = V^{-1/2} \sum_{\underline{k}} u_{\underline{k}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{x}} \quad \text{para a banda de valência (cheia) e}$$

$$|k'\rangle = V^{-1/2} \sum_{\underline{k}'} v_{\underline{k}'} e^{i\underline{k}'\cdot\underline{x}} \quad \text{para a banda de condução (vazia).}$$

De um modo inteiramente análogo ao de Ruderman-Kittel, e usando a mesma notação, obtemos a energia de perturbação de 2ª ordem

$$E = - \sum_{i \neq j} 2 A_{ij} S_i \cdot S_j$$

$$\text{onde } A_{ij} = \frac{\Omega^2}{V^2} \frac{|\Gamma(\underline{k}, \underline{k}')|^2}{E(\underline{k}) - E(\underline{k}')} e^{i(\underline{k} - \underline{k}') \cdot \underline{R}_{ij}}$$

Bloembergen e Rowland calculam essa interação com as seguintes hipóteses:

- i) $\Gamma(\underline{x} - \underline{R}_j)$ é uma perturbação pontual
- ii) $U_{\underline{k}}(\underline{x})$ é independente de \underline{k}
- iii) $v_{\underline{k}}$ é independente de \underline{k}
- iv) A integração em \underline{k} , sobre a banda de valência se estende até a esfera de Wigner - Seitz de raio $k_{\text{T}} = 2\pi(3/4\pi\Omega)^{1/3}$
- v) a integração em \underline{k}' , na banda de condução, é feita de zero ao infinito.
- vi) A banda de valência é estreita em comparação com a zona proibida E_{g} , ou seja $E(\underline{k}) = 0$
- vii) $E(\underline{k}') = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} + E'_{\text{g}}$

Dêsse modo, resulta a eq. (III-6)

$$A_{ij} = \frac{-\Omega^2 \Gamma^2 m k_{\text{T}}^4}{2\pi^3 \hbar^2} F(k_{\text{T}} R_{ij}) \exp \left[- (2m E_{\text{g}} / \hbar^2)^{1/2} R_{ij} \right]$$

lembramos que m é a massa do elétron na banda de condução, Ω é o volume atômico da rede diamagnética, Γ é a interação de intercâmbio entre os elétrons $4f$ e os íons diamagnéticos.

Uma tentativa de remover as limitações em que se baseia essa teoria mostrou que podemos considerar a eq. 6 uma boa aproximação³².

Assim em um modelo em que as hipóteses ii e iv são abandonadas e as outras mantidas, com a soma feita corretamente sobre a zona de Brillouin, a interação entre os 2 primeiros vizinhos é antiferromagnética. Devido ao amortecimento exponencial somente estes termos são importantes. Por outro lado, se abandonarmos as hipóteses iv e vi, conservando, porém, as demais, o acoplamento com os 2 vizinhos próximos será ferromag

nética. Podemos esperar que, em uma situação realista, essas correções se compensem. O modelo de Bloembergen - Rowland poderia representar assim, uma aproximação razoável.

Mostraremos que, de fato, essa interação é fundamental, para o entendimento das propriedades magnéticas dos sais de terras raras. Antes, porém, dedicaremos um capítulo à teoria do antiferromagnetismo de Anderson.

IV - SUPERCÂMBIO EM ISOLANTES

a) Introdução

A fim de interpretar algumas experiências de demagnetização adiabática, Kramers⁸ postulou um mecanismo de acoplamento entre íons magnéticos separados por grupos diamagnéticos, a que chamou supercâmbio.

A princípio, as teorias do antiferromagnetismo basearam-se nesse conceito, utilizando a teoria de perturbação. Entretanto, isso ocasiona graves problemas. Em primeiro lugar a série da perturbação converge lentamente. Ademais surgem dificuldades na escolha das funções de onda dos elétrons magnéticos. Por outro lado, essas inconsistências não existem na teoria de Anderson^{5 e 9}. A ideia central desta teoria é a divisão do problema em duas etapas. Inicialmente devemos determinar a função de onda de um único elétron d em interação com a rede diamagnética. Os elétrons d renormalizados são descritos como quase-partículas. Em seguida, tratam-se as interações entre as quase-partículas. Podemos fazer tal separação por que os acoplamentos magnéticos não perturbam, apreciavelmente, as funções de onda dos elétrons d.

Isso se comprova pela pequena variação de várias grandezas físicas observadas em versões concentradas e diluídas do mesmo sal. Exemplos de tais medidas são as interações hiperfinas entre os elétrons magnéticos e os núcleos dos ligantes³³, e as determinações dos parâmetros do campo cristalino³⁴ ou das integrais de intercâmbio³⁵. Verificou-se também que a interação hiperfina não depende do estado magnético³⁶ e ³⁸. Assim as experiências indicam a existência de funções de onda bem definidas para cada elétron d , que não se modificam substancialmente quando os íons magnéticos interagem. A teoria de Anderson apresenta a vantagem de que a interação entre os elétrons magnéticos corresponde a uma energia pequena, o que significa que a convergência da série de perturbação é boa.

Consideremos agora a primeira parte do programa. Lembremos que as funções de Bloch são soluções de equação de Hartree-Fock para o problema de um elétron em um potencial periódico. Devemos chamar a atenção para a contribuição dos elétrons não magnéticos ao campo auto-consistente. As funções de onda desses elétrons não se modificam sensivelmente quando ocorrem excitações dos elétrons magnéticos. Entretanto as funções de onda, como soluções da equação de Hartree-Fock, constituem um sistema ortogonal. Para isso as funções de onda dos elétrons magnéticos devem formar misturas coerentes com as funções de onda dos ligantes. De fato, essa mistura é a causa do grande alcance do supercâmbio. Assim, em princípio, sabemos resolver o problema do movimento do elétron d na rede diamagnética. No entanto, apesar dos progressos recentes da teoria do campo ligante, o importante problema da determinação do grau de covalência entre os elétrons magnéticos e os ligantes ainda permanece aberto.

Daqui ao fim do capítulo nos ocuparemos da segunda parte do programa de Anderson, ou seja, da interação entre os elétrons - d renormalizados. Os efeitos de intercâmbio

que procuramos são os que provocam acoplamentos magnéticos entre íons. Em sais de elementos de transição domina o intercâmbio cinético, devido à transferência virtual de elétrons entre íons magnéticos. Vamos descrevê-lo utilizando o formalismo da 2ª quantização.

b) Formalismo.

Caracterizemos a rede diamagnética por uma banda de condução (c), normalmente vazia, e uma banda de valência (v) normalmente cheia. A banda d correspondente aos elétrons é pequena. Assim, o cristal é isolante. Os estados dos elétrons serão definidos por funções de Bloch ortogonais $\psi_k^n(\mathbf{r})$ onde n designa a banda c, v ou d. O vácuo, representado por $|0\rangle$, é o estado no qual não há elétrons nas 3 bandas.

$a_{\mathbf{k}\sigma}^n\dagger$ é o operador de criação de um elétron de vetor de onda \mathbf{k} , spin σ , na banda n.

O estado fundamental da rede diamagnética é representado por

$$|\psi_0\rangle = \prod_{\mathbf{k}\sigma} a_{\mathbf{k}\sigma}^v\dagger |0\rangle$$

A criação de um elétron na banda d nos dá

$$|\psi\rangle = a_{\mathbf{k}\sigma}^d\dagger |\psi_0\rangle$$

A interação entre o elétron - d e a rede diamagnética produz uma perturbação de $|\psi\rangle$, de modo que podemos escrever $|\psi_1\rangle = |\psi\rangle + |\delta\psi\rangle$. Definiremos o operador de criação de uma quase-partícula por meio de

$$S_{\mathbf{k}\sigma}^d\dagger |\psi_0\rangle = |\psi_1\rangle$$

ou seja, $S_{\mathbf{k}\sigma}^d\dagger$ aplicado ao estado fundamental nos dá diretamente o estado perturbado.

A energia dos elétrons d renormalizados será

$$H_d = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \mathcal{E}(\mathbf{k}) S_{\mathbf{k}\sigma}^d\dagger S_{\mathbf{k}\sigma} \quad (IV - 1)$$

A banda \tilde{d} é estreita e $\mathcal{E}(\underline{k})$ aproximadamente constante, s_{σ} a interação entre os elétrons \tilde{d} e a rede diamagnética for fraca.

Para a descrição do isolante, passemos à representação de Wannier

$$W(\underline{R} - \underline{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}} \varphi_{\underline{k}}^{\tilde{d}}(\underline{r}) e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}}$$

Devemos introduzir os operadores de criação e absorção de elétrons localizados na vizinhança de um íon \underline{R} :

$$s_{\sigma}^{\dagger}(\underline{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}} e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}} s_{\underline{k}\sigma}^{\dagger}$$

$$s_{\sigma}(\underline{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\underline{k}} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{R}} s_{\underline{k}\sigma}$$

substituindo na eq. (IV-1), obtemos

$$H_{\tilde{d}} = \sum_{\underline{R}} \mathcal{E} s_{\sigma}^{\dagger}(\underline{R}) s_{\sigma}(\underline{R}) + \sum_{\underline{R} \neq \underline{R}'} b_{\underline{R} - \underline{R}'} s_{\sigma}^{\dagger}(\underline{R}) s_{\sigma}(\underline{R}')$$

o termo não diagonal é uma consequência da interação com a rede diamagnética. O parâmetro $b_{\underline{R} - \underline{R}'}$ é a integral de transferência, que possui um valor apreciável entre íons vizinhos.

Uma vez caracterizada a hamiltoniana de quase-partículas $H_{\tilde{d}}$, podemos cogitar das interações.

A hamiltoniana do sistema é

$$H = U_{RR} + U_{RR'} + V_{RR} + V_{RR'} + H_d$$

onde U_{RR} é a energia coulombiana dos elétrons - d localizados no mesmo átomo e $U_{RR'}$ em átomos diferentes,

V_{RR} e $V_{RR'}$ são as energias de intercâmbio correspondentes. Consideraremos $U_{RR} + U_{RR'}$ como a hamiltoniana principal, os demais termos como perturbações. As auto-funções não - perturbadas são

$$\prod_{R\sigma} s_{\sigma}^{\pm}(R) |\psi_0\rangle$$

Um raciocínio simples mostra que o estado fundamental corresponde à equipartição dos elétrons nos átomos magnéticos. O primeiro estado excitado corresponde a transferência de um elétron entre átomos vizinhos e a energia de excitação correspondente é da ordem de 10eV, que é muito grande, por isso o cristal é isolante.

Podemos agora considerar as perturbações. Estamos interessados nos termos que produzem acoplamento de spin em íons diferentes. Para isso precisamos ir à segunda ordem de perturbação. A contribuição mais importante, em seis de elementos de transição, é produzida pelos elementos ^{nao} diagonais de H_d e corresponde à transferência virtual de um elétron, de um íon a outro.

A energia de perturbação de 2ª ordem é

$$E = - \sum_{\substack{R \neq R' \\ \sigma \neq \sigma'}} \frac{|V_{RR'}|^2}{U} s_{\sigma}^{\pm}(R) s_{\sigma'}^{\pm}(R') s_{\sigma'}^{\pm}(R') s_{\sigma}^{\pm}(R)$$

Se as integrais de transferência forem pequenas, em relação a U , o que significa que a interação entre os elétrons - d e a rede diamagnética é fraca, os operadores $S_p(R)$ deverão satisfazer às regras de anticomutação de fermions. Nesse caso é fácil mostrar que

$$E = \sum_{i \neq j} \frac{|b_{ij}|^2}{U} (-1/2 + 2 S_i \cdot S_j)$$

i, j designam íons magnéticos.

O termo constante não diz respeito à orientação relativa dos spins S_i e S_j , logo não contribui para as excitações magnéticas. A energia magnética

$$E_M = \sum_{i \neq j} 2 \frac{|b_{ij}|^2}{U} S_i \cdot S_j$$

corresponde a um acoplamento antiferromagnético. Esse mecanismo de interação é chamado de intercâmbio cinético, e é da ordem de 100°K a 1000°K em sais de metais de transição. Para a maioria dos isolantes antiferromagnéticos $b/U \sim 0,1$ o que garante uma rápida convergência da série de perturbação. Ademais, isso mostra que a interação dos elétrons - d com a rede diamagnética é fraca, o que justifica a introdução das quase-partículas.

Vejamos os outros termos de hamiltoniana. A interação de intercâmbio V_{RR} , entre íons diferentes corresponde ao intercâmbio potencial da teoria de Heisenberg, uma ordem de grandeza menor que o intercâmbio cinético.

A interação de intercâmbio no mesmo íon conduz ao alinhamento dos spins dos elétrons, o que equivale à regra de Hund do spin máximo. Este termo não contribui para o acoplamento

mento entre íons magnéticos.

Finalmente, mencionemos a perturbação coulombiana em que o elétron R' passa da banda d à banda de condução enquanto o elétron R vai da banda de valência à banda d . Este processo acarreta a polarização da rede diamagnética e dá lugar a interação indireta de Bloembergen-Rowland. Com o formalismo aqui esquematizado podemos também obter as fórmulas do terceiro capítulo.

Exceto nos sais de terras raras, este termo pode ser desprezado.

Nessas considerações utilizamos somente uma única banda e um só orbital d . De fato há 5 bandas e 5 orbitais que diferem por suas propriedades de simetria. Entretanto Anderson, mostrou que, quando todos os orbitais estão ocupados, o modelo simples é inteiramente satisfatório. Este é o caso do Eu, de que nos ocuparemos no próximo capítulo.

VI - ISOLANTES FERROMAGNÉTICOS

As interações magnéticas em isolantes são usualmente negativas, o que se comprova pelo fato de que o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo são muito mais comuns que o ferromagnetismo. Entre os poucos isolantes ferromagnéticos os sais divalentes de európio (EuO , EuS e EuSe) (refs. 17 e 18) são os mais interessantes do ponto de vista teórico. A estrutura desses compostos é do tipo NaCl , em que os íons magnéticos constituem uma rede cúbica de face centrada. Em resumo, as propriedades dos sais que vamos considerar são as seguintes¹⁷.

TABELA I

	a (Å ³)	Θ (°K)	P
EuO	5,141	77	7,9
EuS	5,968	16	8,0
EuSe	6,197	6	8,2
EuTe	6,603	-5	7,4

Na região das altas temperaturas, a suscetibilidade é bem descrita pela lei de Curie. Na tabela I apresentamos os valores dos pontos de Curie Θ e dos momentos efetivos P . As medidas de P concordam bem com o valor teórico $\frac{8}{3}$

$g \sqrt{S(S+1)} = 7,94$ para $g=2$ e $S=7/2$. Além disso, mostrou-se que a magnetização em função da temperatura e do campo se ajusta bem a uma função de Brillouin de spin $7/2$ (ref. 34). Esses resultados indicam que o estado dos ions Eu^{++} nos sais considera dos é $8S$.

A existência do ferromagnetismo nesses compostos surpreende, especialmente se consideramos que os sais correspondentes de elementos de transição são todos antiferromagnéticos. É interessante notar que nos sais de európio, a temperatura de transição decresce do EuO ao EuTe, com o aumento do parâmetro de rede. Este comportamento é exatamente oposto ao que se observa nos sais correspondentes de Mn, para os quais a temperatura de Néel aumenta ao longo da série. Isso indica que os mecanismos predominantes são inteiramente diferentes nas duas séries. De fato, Calhoun e Overmeyer⁴⁰ observando a ressonância paramagnética de pares acoplados de Eu^{++} em CaO contendo EuO como impureza, constataram que a interação entre primeiros vizinhos é ferromagnética, ao contrário do que ocorre com os sais de transição.

Recentemente, Charap e Boyd⁴¹ determinaram para o EuS o valor dos parâmetros de intercâmbio A_{01} e A_{02} , entre primeiros e segundos vizinhos, respectivamente. Para isso combi

naram os dados de magnetização a baixa temperatura e na ausência de campo, com as medidas de calor específico das ondas de spin de McCollum e Callaway^{42 e 43}.

Os valores encontrados, $2 A_{01} = + 0,20 \pm 0,01$ °K e $2 A_{02} = - 0,08 \pm 0,02$ °K, são compatíveis com o ponto de Curie paramagnético observado de 19°K (McCollum e Callaway) e com a energia magnética de 31 ± 3 °K (Moruzzi e Teaney⁴⁴).

Entretanto êsses autores não discutiram o mecanismo responsável por essas interações.

Mostremos agora que a interação indireta de Bloembergen-Rowland entre momentos magnéticos localizados em isolantes pode, em princípio, constituir tal mecanismo e explicar as propriedades magnéticas dos sais divalentes de európio¹⁹,

A interação E-R entre dois spins S_i e S_j situados em R_i e R_j , supondo que Eu^{++} está em um estado 8S_7 , é

$$E_{ij} = - 2 A_{ij} S_i \cdot S_j$$

onde $A_{ij} = - (r^2 \Omega^2 m k_T^4 / 2 \pi^3 \hbar^2) F(k_T R_{ij}) \exp \left[-(2mE_g / \hbar^2)^{1/2} R_{ij} \right]$

Aqui m é a massa do elétron na banda de condução, $k_T = 2 \pi (3/4 \pi \Omega)$ e Ω é o volume atômico. E_g é a zona proibida no espectro de energia da rede diamagnética. F é a medida da interação do intercâmbio entre os elétrons $4f$ e os íons diamagnéticos.

$F(x) = x^{-4} (x \cos x - \text{sen } x)$ é a função de Ruderman-Kittel.

O sinal da interação E_{ij} depende da estrutura de bandas. Para o Eu_2O_3 , por exemplo, a interação é antiferromagnética. Esta substância apresenta uma estrutura magnética cúbica de face centrada levemente distorcida⁴⁵, mas não se conhece o grau de distorção. Este é da ordem de 2% em $(Fe Mn)_2O_3$, o

composto mais bem conhecido do grupo do Eu_2O_3 . Ora, a interação B-R é antiferromagnética mesmo que o grau de distorção em Eu_2O_3 seja de 10%. Note que experimentalmente, esse sal é anti-ferromagnético com uma temperatura de Néel de

Para a rede magnética dos sais divalentes de európio o acoplamento é ferromagnético. De fato, a interação com os segundos vizinhos. Além disso no caso de EuS , podemos estimar Γ e E_g a partir dos valores experimentais de Charap e Boyd:

$$2 A_{01} = 0,02 \pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{K} \quad \text{e} \quad 2 A_{02} = -0,08 \pm 0,02 \text{ } ^\circ\text{K}$$

Encontramos $\Gamma = 0,36\text{eV}$ e $E_g = 5,2\text{eV}$ usando para m a massa do elétron livre e $5,968 \text{ } \text{Å}^3$ para o parâmetro de rede. Esses valores são razoáveis. Podemos supor, como uma aproximação, que Γ não varia ao passarmos do EuS ao EuO . Dêsse modo, conhecendo a energia magnética obtida a partir da temperatura de Curie, por meio da teoria de Weiss, podemos determinar a ordem de grandeza de E_g para o EuO . Obtém-se, assim, $E_g \sim 2,4\text{eV}$.

Nêsses dois sais, EuO e EuS , o grau de covalência entre a camada 4f e os fons diamagnéticos é baixo. Por isso a interação de Bloembergen-Rowland domina francamente. Ao longo da série EuO , EuS , EuSe e EuTe esperamos um aumento da covalência; dêsse modo o efeito do intercâmbio cinético, antiferromagnético, se torna gradualmente mais importante. A essa competição se devem as baixas temperaturas de Curie de EuSe e EuTe . Como o último já é antiferromagnético acreditamos que aqui o intercâmbio cinético pode superar a interação de Bloembergen-Rowland e o intercâmbio potencial.

AGRADECIMENTOS

Expressamos sinceros agradecimentos ao Professor Jacques Danon, a quem devemos a iniciação na carreira científica, pelo apoio e estímulo que nos tem permanentemente dispensado.

Somos profundamente reconhecidos ao Professor Walter Baltensperger; sob sua direção realizamos nosso primeiros estudos em magnetismo.

Os nossos agradecimentos especiais dirigem-se ao Professor Adriaan M. de Graaf, pela sua orientação segura, ajuda constante e proveitosas críticas durante a realização deste trabalho.

Finalmente, queremos agradecer ao Senhor Carlos Lopes que executou com esmero o trabalho datilográfico.

Rio, setembro de 1965.

R E F E R Ê N C I A S

- 1) J.I. Frenkel - Z. Physik 49, 31 (1928)
- 2) W. Heisenberg - Z. Physik 49, 619 (1928)
- 3) J.H. van Vleck - "Theory of Electric and Magnetic susceptibilities", Oxford Univ. Press (1932)
- 4) P.O. Löwdin - Rev. Mod. Phys. 34, 80 (1962)
- 5) P.W. Anderson - "Solid State Physics" vol. 14 (1963)
- 6) L. Néel - Tese (Paris - Masson (1932)
- 7) L.D. Landau - Physik Z, Sowjetunion 4, 675 (1933)
- 8) H.A. Kramers - Physica 1, 182 (1934)
- 9) P.W. Anderson - Phys. Rev. 115, 2 (1959)
- 10) N. Bloembergen e T.J. Rowland - Phys. Rev. 97, 1679 (1955)
- 11) M.A. Ruderman e C. Kittel - Phys. Rev. 96, 99 (1954)
- 12) K. Yosida - Phys. Rev. 106, 893 (1957)
- 13) P.G. De Gennes - C.R. Acad. Sci. (Paris) 247, 1836 (1958)
- 14) Y.A. Rocher - Tese (Paris) - Adv. in Phys. (Phil. Mag. Suppl.) 11, 233 (1962)
- 15) P.G. De Gennes - J. Physique et Le Radium 23, 510 (1962)
- 16) N. Kurti e R.S. Saffra - Phil. Mag. 3, 780 (1958)
- 17) S. van Houten - Phys. Letters 2, 215 (1962)
- 18) T.R. McGuire, B.E. Argyle, M.W. Shafer e J.S. Smart - Appl. Phys. Letters 1, 17 (1962)
- 19) A.M. de Graaf e R.M. Xavier - Phys. Letters (a ser publica do - setembro de 1965).
- 20) D. Mattis e W.E. Donath - Phys. Rev. 128, 1618 (1962)
- 21) K.P. Belov, R.Z. Levitin, S.A. Nikitin - Usp. Fiz. Nauk 82, 449 (1964) Soviet Physics, Uspekhi 7, 179 (1964)
- 22) T.A. Kaplan - Phys. Re. 124, 329 (1961)
- 23) B.T. Mathias, H. Suhl e E. Corenzwit - Phys. Rev. Letters 1, 92 (1958)
- 24) H.L. Frisch, E. Sonnenblick, V.A. Vissotsky e J.M. Hammersley - Phys. Rev. 124, 1021 (1961)
- 25) A. Blandin e J. Friedel - J. Phys. et Le Rad. 20, 160 (1959)

- 26) J.I. Kaplan - Phys. Rev. 129, 644 (1963)
- 27) R.M. Xavier, X.A. da Silva e W. Baltensperger - Phys. Letters 15, 126 (1965)
- 28) R.M. Xavier - a ser publicado
- 29) R.J. Elliot - Phys. Rev. 124, 346 (1961)
- 30) K. Yosida - "Progress in Low Temperature Physics" - Vol. IV editado por C.J. Gorter (1964)
- 31) A.W. Overhauser - J. Appl. Phys. 34, 1019 (1963)
- 32) A.M. de Graaf e S. Strässler - Phys. Kondens. Materie 1, 13 (1963)
- 33) A.M. Clogston, J. P. Gordon, V. Jaccarino, M. Peter e L.R. Walker - Phys. Rev. 117, 1222 (1960)
- 34) J.H.E. Griffiths, J. Owen, J.G. Park e M.F. Partridge - Proc. Royal Soc. A 250, 84 (1959)
- 35) J.W. Stout - J. Chem. Phys. 31, 709 (1951)
- 36) R.G. Shulman e V. Jaccarino - Phys. Rev. 103, 1126 (1956)
- 37) V. Jaccarino e R.G. Shulman - Phys. Rev. 107, 1196 (1957)
- 38) R.G. Shulman e V. Jaccarino - 108, 1219 (1957)
- 39) U. Enze, J.F. East, S. van Houten e J. Smit - Philips Res. Rpt. 17, 451 (1962)
- 40) B.A. Calhoun e J. Overmeyer - "Ninth Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials" - J. Appl. Phys. Suppl. (1964)
- 41) S.H. Charap e E.E. Boyd - Phys. Rev. 133A, 811 (1964)
- 42) D.C. Mc Collum e J. Callaway - Phys. Rev. Letters 9, 337 (1962)
- 43) J. Callaway e D.C. Mc Collum - Phys. Rev. 130, 1741 (1963)
- 44) V.L. Moruzzi e D.T. Teaney - Comunicação pessoal e Charap e Boyd (ref. 41)
- 45) R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, Interscience Publishers, New York.