

ROBERTO MOREIRA XAVIER DE ARAUJO

---

TESE DE DOUTORADO

FERROMAGNETISMO EM SEMICONDUTORES:

UM ESTUDO TEÓRICO

TESE 05/73

FERROMAGNETISMO EM SEMICONDUTORES: UM ESTUDO TEÓRICO

TESE DE DOUTORADO

defendida por

ROBERTO MOREIRA XAVIER DE ARAUJO  
*no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas*

em 9 de novembro de 1973

perante a Banca Examinadora integrada pelos Senhores Professores

*Jacques Abulafia Danon*  
Professor Titular do C.B.P.F.

*Afonso Augusto Guidão Gomes*  
Professor Titular do C.B.P.F.

*Augusto de Araújo Lopes Zamith*  
Professor Titular do C.B.P.F. e da U.F.R.J.

*John David Rogers*  
Professor Titular da U.F.R.G.S.

*José Galvão de Pisapia Ramos*  
Professor Livre Docente da UNICAMP

## RESUMO

Nesta tese apresentamos os mecanismos físicos necessários à interpretação de algumas propriedades de semicondutores magnéticos e, em especial, dos calcogenetos de Európio (EuO, EuS, EuSe e EuTe).

Como se sabe EuO e EuS são ferromagnéticos, EuSe é metamagnético e EuTe é antiferromagnético.

Duas interações magnéticas estão presentes nestes compostos: a interação magnética indireta (desenvolvida no capítulo II - que é ferromagnética) cuja influência diminui ao longo da série e a "superexchange" (antiferromagnética - apresentada em apêndice) que aumenta com o grau de covalência e, finalmente, domina em EuTe.

O modelo é utilizado para explicitar a origem do ferromagnetismo no início da série (capítulo III), para relacionar a variação da temperatura de Curie paramagnética com a mudança do "gap" ótico, devida a pressão (capítulo IV), para interpretar qualitativamente os espectros Mössbauer (medidas de deslocamento isomérico e campos hiperfinos - capítulo V).

No capítulo I discute-se, também, a teoria da interação magnética indireta em semicondutores dopados.

Na Introdução Geral apresentamos as considerações iniciais, que definem o problema e, em maiores detalhes, os principais resultados obtidos.

*El alacrán clavando se el agujón,  
harto de ser un alacrán,  
necesitado de alacranidad  
para acabar con el alacrán*

*Julio Cortázar - Rayuela-cap 28*

Não pensem que entro só.  
 Entra comigo a gente  
 que comigo baixou  
 por esta velha estrada  
 que vem do interior;  
 entram comigo rios  
 a quem o mar chamou  
 entra comigo a gente  
 que com o mar sonhou  
 e também retirantes  
 em quem sô o suor não secou  
 (João Cabral de Melo Neto - O rio)

Esta tese enfeixa alguns trabalhos teóricos realizados em equipe. Nela está contida, implicitamente, minha experiência científica anterior, inclusive em Física Experimental - no Laboratório Mössbauer - e uma rápida passagem pela teoria de líquidos.

Como pano de fundo estão presentes os amigos que, direta ou indiretamente, desde o princípio, contribuíram para minha formação cultural. É importante ressaltar este fato porque entendo que a Ciência é uma parte e um aspecto da Cultura.

Meus agradecimentos se estendem àqueles com quem aprendi alguma coisa, e são quase todos, e em especial aos amigos que souberam criar condições favoráveis à realização deste trabalho:

A Jacques Danon, por sua capacidade de criar e desenvolver, enfrentando condições difíceis, um Laboratório pioneiro de Estado Sólido e por ter me iniciado neste artesanato. Além disso, por sua participação especial em momentos desta tese, particularmente no capítulo V.

A Affonso Gomes, por valiosas discussões e especulações sobre os diversos aspectos desta e de outras teses em Paris, no bar Montsouris, e no Rio.

A Ximenes A. da Silva, amigo desde o vestibular, com quem discuti de maneira altamente estimulante um largo espectro em torno da Física: do Fazer Ciência à redação da Tese.

A W. Baltensperger e A.M. de Graaf, associados à pré-história deste trabalho.

A José Galvão Ramos e Alberto Passos Guimarães Filho por discussões, críticas e estímulo.

A Ramiro de Porto Alegre Muniz, Lucio Iannarella, Francisco Doria, Jarbas Ramos, Ney Vernon Vugman e a Henrique e Elisa Saitovitch pela humanidade e apoio que tornaram suportável a execução deste trabalho.

A Paulo Domingues, Carlos Galvão, Ivano Soares, Elianete Schnirman e Luiz Carlos Bandeira Ryff, colegas no ensino.

A José "Pepe" Bargiella Pellon, Romeu Vieira de Souza, José "Gordo" Marcelino de Jesus, Laís de Carvalho Ventura e Morgana Tavares que deram o suporte material na Divisão de Publicações e, em especial, a Nilce Gomes de Souza pelo cuidado que dedicou a este trabalho.

A Elmer Corrêa Barbosa, Inês Autran Dourado, José Casimiro Neiva Moreira, Rolf Preuss e Miriam Raja Gabaglia Preuss e a Iberê e Maria Camargo, pela amizade que criou e estabeleceu o clima favorável e o respiradouro.

E à minha família.

Quero ressaltar, entretanto, os extremos temporais: a presença de meu pai, que me ensinou pela primeira vez o que é Ciência e o que é Cultura e, agora, a de Sergio Lara por que sem a sua colaboração, amizade e estímulo, constantes, esta Tese dificilmente seria concluída.

E que nossos começos aspirasse

(Camões - Lusfadas)

---

INTRODUÇÃO GERAL

Quando menino achava muito elegantes e distintos os livros com prefácios e introduções

Autran Dourado  
Solidão Solitude

COMENTÁRIOS GERAIS:  
PRINCIPAIS RESULTADOS

Na formação da matéria condensada, que contenha elementos de terras raras, surgem naturalmente momentos magnéticos localizados, associados às camadas  $4f$ , que coexistem com os estados delocalizados, resultantes do recobrimento ("overlap") das funções atômicas, que dão origem à descrição de bandas.

É de se esperar que as propriedades que dependem da estrutura eletrônica, em particular as propriedades magnéticas destes sistemas, sejam sensíveis à interação entre os momentos magnéticos localizados e os estados da banda.

Historicamente, os primeiros modelos em que se fez apelo a estados localizados e estados de banda estão associados aos trabalhos de Ruderman e Kittel, Kasuya e Yosida em metais (1)(2)(3)(4) e de Bloembergen e Rowland em isolantes (5). A este tipo de interação chamaremos de "interação indireta".

O caráter oscilatório da interação de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), que permanece em modelos mais realistas, foi ponto de partida para explicar estruturas magnéticas ordenadas e complexas, como apresentam os metais e ligas de terras raras. Tentativas isoladas de aplicação destes mecanismos a líquidos (6) e a sistemas amorfos (7) também foram feitas.

A proposta inicial de RKKY foi desenvolvida, simultaneamente, ao longo de duas linhas principais:

- a) aprofundamento do estudo do mecanismo de acoplamento entre os momentos localizados e o mar de elétrons.
- b) uso de uma descrição mais realista da estrutura de bandas.

O estudo do acoplamento entre momentos localizados e estados delocalizados em isolantes, restringiu-se ao trabalho de Bloembergen-Rowland. Entretanto a interação entre momentos magnéticos em isolantes, do tipo MnO por exemplo, foi desenvolvida por Anderson, num contexto diferente, dando origem ao acoplamento antiferromagnético que se conhece por "superexchange" ou "exchange" cinética (8)(9).

Os trabalhos incluídos nesta Tese abordam tanto o aspecto "metálico" do problema quanto o aspecto "isolante" isto é, os estados delocalizados mais importantes ora são os estados da banda de condução, ora são os da banda de valência. Aplicaremos, além disso, os diversos mecanismos de interação, na interpretação das propriedades magnéticas dos calcogenetos de Európio (EuO, EuS, EuSe e EuTe).

De maneira natural a Tese se divide, portanto, em duas partes. Na primeira, desenvolvemos a teoria das interações magnéticas indiretas entre momentos localizados imersos na matéria condensada. Isto corresponderá a dois capítulos:

I - Sistemas "metálicos" (semicondutores dopados) em que levaremos em conta, explicitamente, os problemas relativos à degenerescência (estatística) da banda de condução e os efeitos do livre caminho médio eletrônico.

II- Sistemas "isolantes" (semicondutores intrínsecos) em que serão considerados certos aspectos da estrutura de bandas, mais particularmente a relação entre o "gap" de energia e a largura da banda de valência e a relação entre as massas efetivas nas bandas de condução e de valência.

Nos capítulos III, IV e V, tentaremos interpretar algumas pro

priedades dos calcogenetos de Európio, invocando simultaneamente o mecanismo desenvolvido na primeira parte e a "exchange" cinética de Anderson (8)(9).

*Detalhemos estes dois aspectos da Tese.*

No que se segue estudaremos as interações entre momentos magnéticos localizados imersos na matéria condensada. Estes momentos magnéticos podem ser os momentos de camadas 4f ou os momentos magnéticos dos núcleos.

#### I - Semicondutores dopados

É bem conhecido o fato de que os momentos magnéticos localizados em metais estão acoplados através dos elétrons de condução. Esta interação é conhecida na literatura como interação de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida, interação s-f, interação indireta, etc. (4)(10)(11). Os efeitos das colisões nesta interação foram estudados por Kaplan (12) (interação elétron-fonon), de Gennes (13) e Blackman e Elliot (14) (interação com impurezas).

Baltensperger e de Graaf (15), Janak (16) e Darby (17) estudaram a interação indireta através de um gás não-degenerado de elétrons (uma situação que ocorre em semicondutores dopados).

Tendo em vista que recentemente foram descobertos novos semicondutores magnéticos dopados, com temperatura de Curie muito mais alta que a dos sistemas intrínsecos (18), por exemplo sistemas do tipo  $\text{Eu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$  ou  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$ , é importante que se estude a interação magnética indireta entre os momentos localizados em semicondutores dopados. Além do valor em si, a familiaridade com os semicondutores dopados nos permite compreender melhor os sistemas intrínsecos que constituem o objeto principal deste trabalho.

No primeiro capítulo levamos em conta explicitamente os livres caminhos médios dos elétrons de condução devidos, em semicondutores dopados, à temperatura finita e ao "doping".

Em resumo os resultados obtidos são os seguintes:

- a) O efeito da temperatura, sendo essencialmente eliminar o "cut-off" na função de Fermi-Dirac, faz com que o comportamento oscilatório da interação em metais passe continuamente para um comportamento exponencial em semicondutores fracamente dopados e/ou a baixas temperaturas ( gás de Boltzmann).
- b) O efeito do livre caminho médio, para uma dada temperatura é, essencialmente, o de mudar a fase e as amplitudes das oscilações da função de Ruderman-Kittel.

Deve-se notar que a polarização de spin dos elétrons de condução passa a depender da degenerescência e do livre caminho médio dos elétrons, que podem ser modificados por meio de impurezas ou por meios óticos. A mudança das interações indiretas afeta os momentos magnéticos, e os campos hiperfinos, observáveis por medidas de suscetibilidade, EPR, Efeito Mössbauer e NMR.

## II - Semicondutores intrínsecos

Em isolantes existe uma interação indireta devida à excitações virtuais através do "gap", dos elétrons da banda de valência (5). O cálculo das integrais envolvidas num caso realista não é elementar, de modo que Bloembergen e Rowland calcularam a interação invocando aproximações drásticas - a mais importante, provavelmente, a de que os "gaps" de energia sejam muito maiores do que a largura da banda de valência. Isso necessariamente ex-

clui os semicondutores. No segundo capítulo vamos estender o mecanismo de Bloembergen-Rowland a semicondutores intrínsecos.

Em outro trabalho (não incluído nesta Tese) estudamos os efeitos da temperatura e do livre caminho médio eletrônico na interação magnética indireta em isolantes e semicondutores intrínsecos. Os resultados obtidos indicam que tanto a temperatura quanto o livre caminho médio introduzem defasagens nas oscilações da interação, à semelhança do que ocorre em semicondutores dopados.

O efeito mais interessante, entretanto, é o da estrutura da banda de valência. De fato, mudanças na relação entre o "gap" e a largura da banda de valência ou na relação das massas efetivas nas bandas de valência e condução podem mudar apreciavelmente o valor e o sinal da interação indireta.

Este fato certamente é importante na análise da variação das propriedades magnéticas e dos campos hiperfinos dos calcogenetos de Európio ao longo da série (isto é, do Oxigênio ao Telúrio).

Observemos, de início, que  $\text{EuO}$  e  $\text{EuS}$  são semicondutores e ferromagnéticos com temperaturas de Curie da ordem de  $76^\circ\text{K}$  e  $17^\circ\text{K}$  respectivamente.  $\text{EuSe}$  tem propriedades magnéticas complexas, apresentando transições do ferro para o antiferromagnetismo e finalmente  $\text{EuTe}$  é antiferromagnético.

Queremos aqui ressaltar apenas o fato de que, depois da descoberta do ferromagnetismo no  $\text{EuO}$  e no  $\text{EuS}$ , no início da década de 60, o estudo dos semicondutores magnéticos sofreu uma mudança qualitativa, pois os isolantes e semicondutores intrínsecos apresentam, em geral, um acoplamento antiferromagnético.

Nos últimos anos novos semicondutores ferromagnéticos foram descobertos e apresentam também relações interessantes entre as várias propriedades magnéticas, óticas e elétricas. Alguns destes semicondutores incluem terras raras.

Entretanto, um dos grupos mais estudados de semicondutores magnéticos continua sendo o dos calcogenetos de Európio (18)(19).

No que diz respeito às propriedades magnéticas destes compostos, podemos dizer que, embora se saiba que a Hamiltoniana de Heisenberg seja aplicável (20) ainda se discute a origem da "exchange" (21).

A dificuldade reside no fato de que a interação cinética de Anderson (8)(9) normalmente dominante em isolantes (do tipo  $MnO$ , por exemplo), é antiferromagnética. Além disso a interação direta de "exchange", ferromagnética, do tipo Heisenberg - que depende do recobrimento ("overlap") das funções de ondas  $4f$  - é certamente muito fraca nos compostos de terras raras, visto que as camadas  $4f$  são bem localizadas (da ordem de  $0.5\text{\AA}$ ) e o parâmetro de rede é da ordem de  $6\text{\AA}$ .

Guiados, intuitivamente, pelo fato de que a interação indireta de RKKY tem representado um papel importante no estudo dos metais e ligas de terras raras, tentaremos nesta Tese utilizar, na interpretação das propriedades daqueles compostos semicondutores, o mecanismo de "interação magnética indireta" que, favorece o ferromagnetismo (no caso de uma estrutura f.c.c. como a dos calcogenetos de Európio) combinado com a interação cinética (ou "superexchange") de Anderson que é antiferromagnética.

Os seguintes problemas serão estudados:

- a) variação da temperatura de Curie ao longo da série e análise das diversas evidências experimentais que informam

sobre a estrutura de bandas destes compostos (propriedades óticas, etc.) - cap. III

b) efeito da pressão sobre as temperaturas de Curie - cap.IV

c) variação do campo hiperfino e deslocamento isomérico ao longo da série - cap.V

Devemos lembrar que é particularmente difícil, do ponto de vista químico, preparar os calcogenetos de Európio puros. Por isso há uma certa variação, na literatura, dos dados referentes a estes materiais. Para nós, entretanto, isto não é fundamental, porque o nosso objetivo é oferecer um modelo qualitativo e por em evidência os mecanismos físicos envolvidos.

Ma per tratar del ben ch'f vi trovai,  
Dirò dell'altre cose ch'io v'ho scorte

Dante = Inferno

## REFERENCIAS

1. M.Ruderman, C.Kittel - Phys.Rev. 96, 99 (1954).
2. T.Kasuya - Prog.Theor.Phys. (Japan) 16, 58 (1956).
3. K.Yosida - Phys.Rev. 106, 893 (1957).
4. C.Kittel - in Solid State Physics ed. F.Seitz and D.Turnbull, 22, (1968) Academic Press.
5. N.Bloembergen e T.J.Rowland - Phys.Rev. 97, 1679 (1955).
6. R.Moreira Xavier, X.A. da Silva, W.Baltensperger - Phys.Letters 15, 126 (1965).
7. W.C.Kok, P.W.Anderson - Philosophical Magazine, pg. 1141 (1971).
8. P.W.Anderson - Phys.Rev. 115, 2 (1954).
9. P.W.Anderson - in "Solid State Physics" ed. F.Seitz and D.Turnbull, 14 (1963).
10. T.Kasuya - in "Magnetism" vol. IIb ed. by Rado and Suhl, Academic Press (1966).
11. S.Methfessel, D.C. Mattis - Handbuch der Physik band XVIII/1 (1968).
12. J.I.Kaplan - Phys.Rev. 129, 644 (1963).
13. P.G. de Gennes - J.Phys.Rad. 23, 630 (1962).
14. J.A.Blackman, R.J.Elliott - J.Phys, C (Solid State Physics) 2, 1670 (1969).
15. W.Baltensperger, A.M. de Graaf - Helv.Phys.Acta 33, 881 (1960).
16. J.F.Janak - J.Phys.Chem. of Solids, 27, 1571 (1966).
17. M.I.Darby - Amer.Journal of Phys. 37, 354 (1969).
18. W.Lugscheider, A.Meyer, H.Pink, Siemens Forsch. - u-Entwickl.Ber., 1, 369 (1962).
19. I.G.Austin, D.Elwell - Contemp.Phys. II, n<sup>o</sup> 5, 455 (1970).
20. H.B.Callen, E.Callen - Phys.Rev. 136A, 675 (1964).
21. E.Lombardi, G.Tanentani, R.Block, R.Roel, G. ter Maten, L.Jansen and R.Ritter - Chem.Phys.Letters 12, 534 (1972).

Tudo bem oculto  
sob as aparencias  
da água forte simples:  
De face, de flanco.  
O preto no branco.

Manuel Bandeira

---

CAPITULO I

INTERAÇÕES MAGNÉTICAS INDIRETAS EM  
SEMICONdutoRES DOPADOS

## 1. INTRODUÇÃO

Baltensperger e de Graaf (1) e Darby (2) estudaram a interação entre momentos magnéticos localizados imersos em um gás não degenerado de elétrons (uma situação que pode ocorrer em semicondutores dopados).

Neste capítulo pretendemos ampliar esta teoria levando em conta, explicitamente, o livre caminho médio dos elétrons de condução, que tem origem essencialmente na temperatura finita (fônons) e no "doping" (impurezas).

## 2. FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

Consideremos um sistema de momentos magnéticos localizados em  $\vec{R}_J$ , com spin  $\vec{S}_J$  interagindo com elétrons de Bloch (em  $\vec{x}$  e com spin  $\vec{s}$ ) descritos por

$$\langle \vec{x} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{v}} u_{\vec{k}}(\vec{x}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \quad \text{eq(1)}$$

Onde  $v$  é o volume do cristal.

Os spins localizados  $\vec{S}_J$  atuam sobre estes elétrons, como um potencial externo, dado pela hamiltoniana fenomenológica e bem conhecida (3),

$$H = - \sum_J 2\Gamma(\vec{x} - \vec{R}_J) \vec{s} \cdot \vec{S}_J \quad \text{eq(2)}$$

onde  $\Gamma(\vec{x} - \vec{R}_J)$  é a constante de interação entre os momentos localizados  $\vec{S}_J$  e os elétrons  $\vec{s}$ .

Podemos definir os elementos de matriz

$$\Gamma(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{v}{\Omega} \langle \vec{k}' | \Gamma(x) | \vec{k} \rangle \quad \text{eq(3)}$$

que  $\vec{\epsilon}$ , em geral, uma função de  $k$  e  $k'$ .

$\Omega$  é o volume atômico.

Para a interação de contacto de Fermi, entre núcleos e elétrons, temos,

$$\Gamma(\vec{x}) = \Gamma \delta(\vec{x})$$

onde  $\Gamma$  é uma constante, de modo que

$$\Gamma(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{v}{\Omega} \Gamma u_{\vec{k}}^{\dagger}(0) u_{\vec{k}}(0) = \Gamma_S \quad \text{eq(4)}$$

Vamos supor agora que uma camada 4f incompleta também é localizada e que  $\Gamma(\vec{k}, \vec{k}')$  é uma constante  $\Gamma_S$ , independente de  $\vec{k}$  e  $\vec{k}'$ . (Está implícito, neste caso, que as funções de Bloch são ondas planas). Embora se tenha feito um esforço considerável para evitar estas hipóteses (4) (5), podemos considerá-las, usualmente, boas aproximações, pelo menos para sistemas de terras raras (3).

Apliquemos agora a teoria de perturbação. Está implícito nesta abordagem que  $\Gamma(\vec{k}, \vec{k}')$  é muito menor do que as energias características dos estados de condução. É claro que isto é correto se estivermos considerando as interações indiretas entre momentos nucleares. No caso das terras raras entretanto, a situação se complica. Contudo, podemos, em geral, aceitar, também, esta hipótese (3) (6).

Facilmente obtem-se.

$$E = - \sum_{i \neq j} A_{iJ} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

$$A_{iJ} = - \frac{2\Gamma_S^2 \Omega^2}{v^2} \sum_{\vec{k} \neq \vec{k}'} \frac{e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}_{iJ}}}{E(\vec{k}) - E(\vec{k}')} f(\vec{k}) [1 - f(\vec{k}')] \quad \text{eq(5)}$$

onde  $\vec{R}_{iJ} = \vec{R}_J - \vec{R}_i$  e  $f(\vec{k})$  é a função de distribuição (estatística) de Fermi.

Vamos supor que a relação de dispersão é da forma

$$E(\vec{k}) = F \left| \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_x^2}{m_x} + \frac{k_y^2}{m_y} + \frac{k_z^2}{m_z} \right) \right|$$

onde  $F$  denota simplesmente uma função analítica.

Usaremos

$$m_x = m_1 \dots \text{ e } k_x = k_1 \dots$$

A equação (5) pode ser transformada, da maneira usual, em uma integral no espaço dos  $\vec{k}$  por meio de um novo conjunto de variáveis:

$$k_i = \frac{k_i}{\sqrt{m_i}} \quad i = 1, 2, 3 \quad \text{eq(6)}$$

$$\rho_i = R_i \sqrt{m_i} \quad i = 1, 2, 3 \quad \text{eq(7)}$$

de modo que

$$\vec{k}, \vec{\rho} \quad \vec{k}, \vec{R} \quad \text{eq(8)}$$

(Lembremos que  $m_i$  é a massa efetiva na direção  $i$ ).

Desta maneira passamos de superfícies elipsoidais para esferas. Integrando nas variáveis  $\theta$  e  $\phi$  obtemos

$$A_{iJ} = \frac{\Omega^2 \Gamma^2 m_x m_y m_z}{2\pi^4 \rho^2} I \quad \text{eq(9)}$$

$$I = \int_0^{\infty} dk \int_0^{\infty} dk' \frac{kk' \operatorname{sen}(k'\rho)}{\varepsilon(k) - \varepsilon(k')} f(k) \quad \text{eq(10)}$$

Os termos em  $f(k) f(k')$  se anulam. Aplicamos a perturbação nas funções de Bloch. Uma análise mais realista mostra que a hamiltoniana total, sobre a qual atua a perturbação  $H$  dada pela eq(2), deve incluir fônons  $H_p$  e a interação elétron-fônon  $H_{ep}$ , isto é

$$H_{\text{Tot}} = H_B + H_p + H_{ep} + H$$

onde  $H_B$  tem como auto-funções as funções de Bloch dadas pela eq(1).

$H$  é a perturbação dada pela eq(2), que atua nos auto-estados de  $H_B + H_p + H_{ep}$ , que devem constituir, por hipótese, um conjunto completo. Ora, como fizemos a perturbação atuar sobre os auto-estados de  $H_B$  (uma parte de  $H_{\text{Tot}}$ ) isto significa que fizemos perturbação sobre um conjunto não-completo de estados. Kaplan (7) mostrou que isto equivale, aproximadamente, a introduzir processos de relaxação, que podem ser incorporados à perturbação da seguinte maneira:

$$I = \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dk \int_0^{\infty} dk' \frac{kk' \operatorname{sen}(k\rho) \operatorname{sen}(k'\rho')}{\varepsilon(k) - \varepsilon(k') - i\delta^2} f(k) \quad \text{eq(11)}$$

$$\text{onde } \delta^2 = \frac{2}{\hbar\tau}$$

$\tau$  é o "tempo de relaxação".

Vamos admitir que o "scattering" por impurezas também conduz a correções complexas nas energias.

A integral em  $k'$  é analítica para  $\epsilon(k') = \frac{\hbar^2 k'^2}{2}$  e

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2}$$

$$I = -\frac{\Pi}{\hbar^2} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} dk k \operatorname{sen}(k\rho) e^{-ik\rho} [1 - (\delta/k)^2]^{1/2} f(k) \quad \text{eq(12)}$$

que combinado com a eq(9) nos dará  $A_{iJ}$ .

Para o livre caminho médio eletrônico infinito,  $\delta^2 \rightarrow 0$  isto é

$$\lim_{\delta^2 \rightarrow 0} A_{iJ} = \frac{\Omega^2 \Gamma_S^2 m_x m_y m_z}{4\pi^3 \hbar^2 \rho^2} \int_0^{\infty} dk k \operatorname{sen}(2k\rho) f(k) \quad \text{eq(13)}$$

Este resultado foi obtido por Baltensperger e de Graaf (1) e Darby (2) e inclui apenas o efeito da estatística na banda de condução. Estudemos, agora, os casos em que  $\delta \neq 0$ .

Para fim de simplificar a comparação com os resultados de Baltensperger e de Graaf, vamos introduzir as variáveis

$$x = \frac{\hbar^2 k^2}{2k_B T}$$

$$\alpha = \frac{2\sqrt{2}k_B T}{\hbar} \rho$$

$$\beta = \frac{\hbar^2 \delta^2}{2k_B T}$$

$$\eta = \frac{E_F}{k_B T}$$

Devemos notar que estamos supondo que  $\beta$  é independente de  $k$ .  
Esta hipótese foi usada por Kaplan (7).

Com as novas variáveis obtemos

$$A_{iU} = \frac{\pi \Omega^2 \Gamma^2 m_x m_y m_z}{2 \hbar^2 \rho^2} \frac{k_B T}{\hbar^2} G(\alpha, \beta, \eta)$$

onde

$$G(\alpha, \beta, \eta) = 2 \int_0^{\infty} dx f(x) \operatorname{sen} \frac{\alpha \sqrt{x}}{2} \operatorname{Re} \phi$$

$$f(x) = [e^{x-\eta} + 1]^{-1}$$

$$\operatorname{Re} \phi = \exp \left\{ -\frac{\alpha}{2} [x^2 + \beta^2]^{1/4} \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \right\} \cos \left\{ \frac{\alpha}{2} [x^2 + \beta^2]^{1/4} \cos \frac{\theta}{2} \right\}$$

$$\theta = \arctg(\beta/x)$$

$$\eta = \frac{E_F}{k_B T}$$

$$\alpha = \frac{2\sqrt{2}k_B T}{\hbar} \rho$$

A variação de  $\beta$  nos dá o efeito do livre caminho médio eletrônico.

As figuras 1,2,3,4, nos dão  $G(\alpha)$  como função de  $\alpha$  para diferentes valores de  $\eta$  e  $\beta$ .

Tendo em vista os efeitos de "doping" ilustraremos a passagem de um comportamento do "tipo Boltzmann" ao de "tipo Fermi", tomando para o parâmetro

tro os seguintes valores:

$$\eta = -2 \text{ fig (1) (a e b).}$$

$$\eta = 0 \text{ fig (2) (a e b)}$$

$$\eta = 2 \text{ fig (3) (a e b)}$$

$$\eta = 4 \text{ fig (4) (a e b)}$$

para  $\beta$  de 0 a 5

### 3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A interação indireta entre dois momentos magnéticos localizados em um mar degenerado ( $\eta \rightarrow \infty$ ) de elétrons é oscilatória. Fazendo  $\beta \rightarrow 0$  (isto é, livre caminho médio  $\rightarrow \infty$ ) obtém-se a clássica interação de Ruderman-Kittel:

$$A(\rho, \infty) = - \frac{\Gamma_S^2 \Omega^2 m_x m_y m_z}{16\pi^3 \hbar^2 \rho^4} [\sin(2k_F \rho) + 2k_F \rho \cos(2k_F \rho)] \quad \text{eq(14)}$$

Para o gás de Boltzmann ( $\eta \rightarrow \infty$ ), fazendo  $\beta = 0$ , obtemos a gaussiana (1)

$$A(\rho, -\infty) = - \frac{\Gamma_S^2 \Omega^2 (m_x m_y m_z)^{1/2} \eta}{2 \Pi \hbar \rho} \exp \left\{ - \frac{2k_B T \rho^2}{\hbar^2} \right\} \quad \text{eq(15)}$$

A densidade de partículas  $n$  é dada, em função de  $\eta$ , por

$$\eta = \frac{(m_x m_y m_z)^{1/2}}{(2\Pi)^2} \left( \frac{2k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\eta)$$

onde  $F_{1/2}$  é uma função tabulada por Mc Dougall e Stoner (8). Em particular, para  $\eta \rightarrow \infty$  (gás de Boltzmann)

$$F_{1/2}(\eta \rightarrow \infty) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{\eta}$$

As figuras 1 a 4, mostram os casos intermediários e os efeitos do "livre caminho médio eletrônico"  $\lambda$  (que é função de  $\beta$ , aproximadamente  $\lambda \approx \frac{1}{\pi k_F \beta}$ ).

Vê-se que para  $\eta = 4$  e  $\beta = 0$ ,  $G(\alpha)$  lembra o resultado de Rudermann-Kittel (eq14). Para  $\eta = -2$ ,  $G(\alpha)$  se aproxima da função gaussiana ferromagnética (eq15).

Em todos os casos a presença do livre caminho médio eletrônico acarreta dois efeitos: enfraquece a interação e muda as fases das oscilações. Isto pode ser visto, claramente, nas figuras 1,2,3 e 4.

As figuras 5,6 e 7 representam  $G(\beta)$  para alguns valores de  $\alpha$  e  $\beta$ . Pode-se ver que  $dG/d\beta$  é negativo, isto é,  $G$  decresce a medida que  $\beta$  aumenta (pelo menos para pequenos valores de  $\alpha$ ).

Este efeito é mais pronunciado para  $\eta = -2$  (do "tipo Boltzmann") do que para  $\eta = 4$  (do "tipo Fermi"). Podemos observar também que, no limite de Boltzmann, a presença de um livre caminho médio eletrônico ( $\beta \neq 0$ ) permite valores negativos de  $G(\alpha)$ , isto é, reaparecem o caráter oscilatório e a possibilidade de acoplamento antiferromagnético. Devemos lembrar que no limite de Boltzmann e para  $\beta = 0$  a interação indireta é puramente ferromagnética, quaisquer que sejam as distâncias consideradas (1) (2).

Este resultado é interessante porque mostra que é fisicamente possível mudar a interação indireta entre dois momentos magnéticos localizados em um semicondutor dopado, variando o livre caminho médio eletrônico por exemplo, por meio de impurezas, escolhidas de modo a não interferirem nos outros parâmetros envolvidos (população da banda de condução etc).

Por outro lado, uma mudança na população da banda de condução - conservando  $\beta$  constante - por meios óticos, por exemplo, pode acarretar uma mudança no acoplamento magnético.

Devemos notar que a interação indireta resulta da polarização de spin da banda de condução (3) (6). Esta polarização pode ser observada de várias maneiras, por exemplo, pela modificação do momento magnético (por ion magnético) ou pelo estudo dos campos hiperfinos que podem ser medidos pelas técnicas usuais de NMR ou efeito Mössbauer,

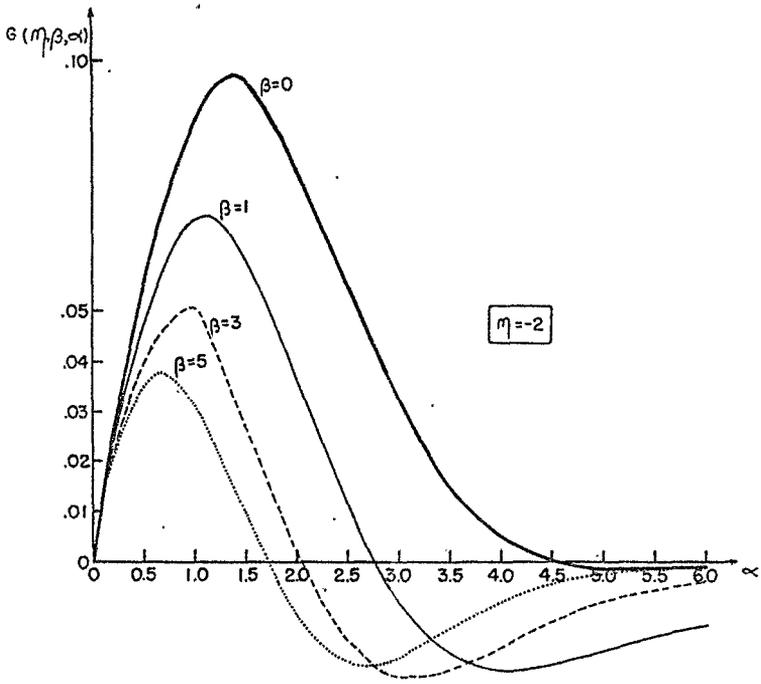


FIG. 1a

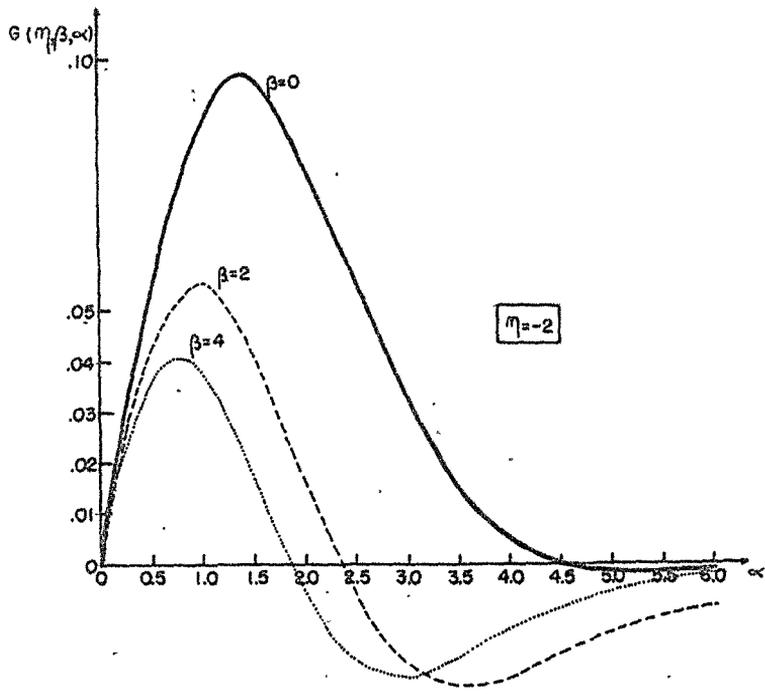


FIG. 1b

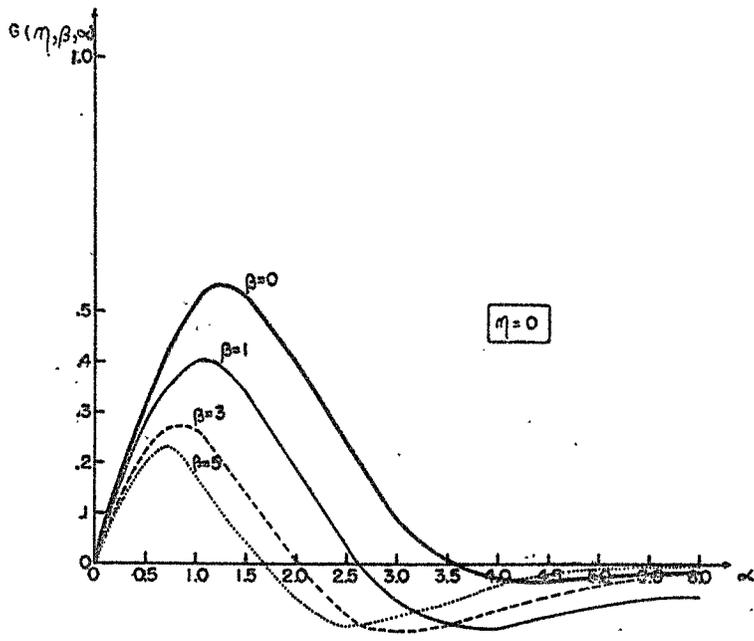


FIG. 2a

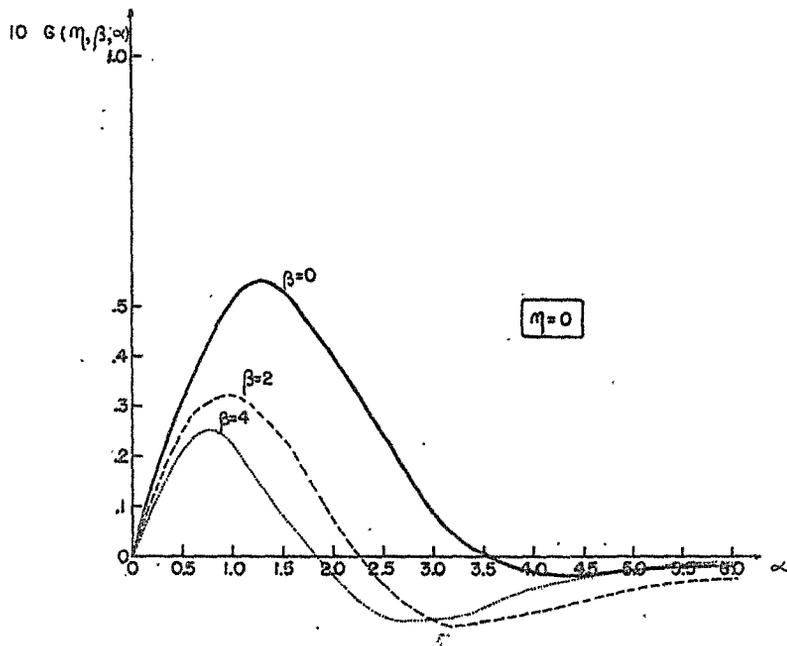


FIG. 2b

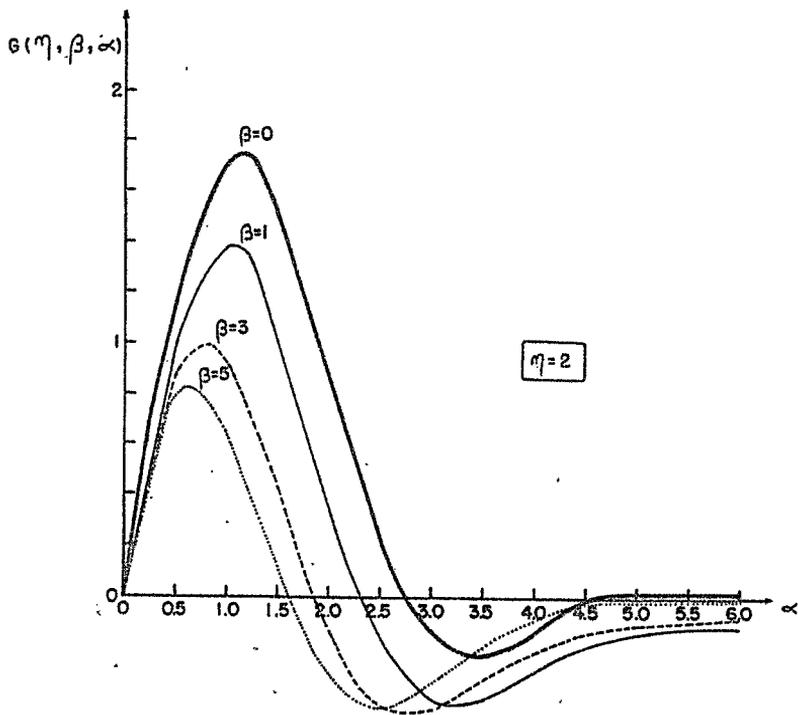


FIG. 3a

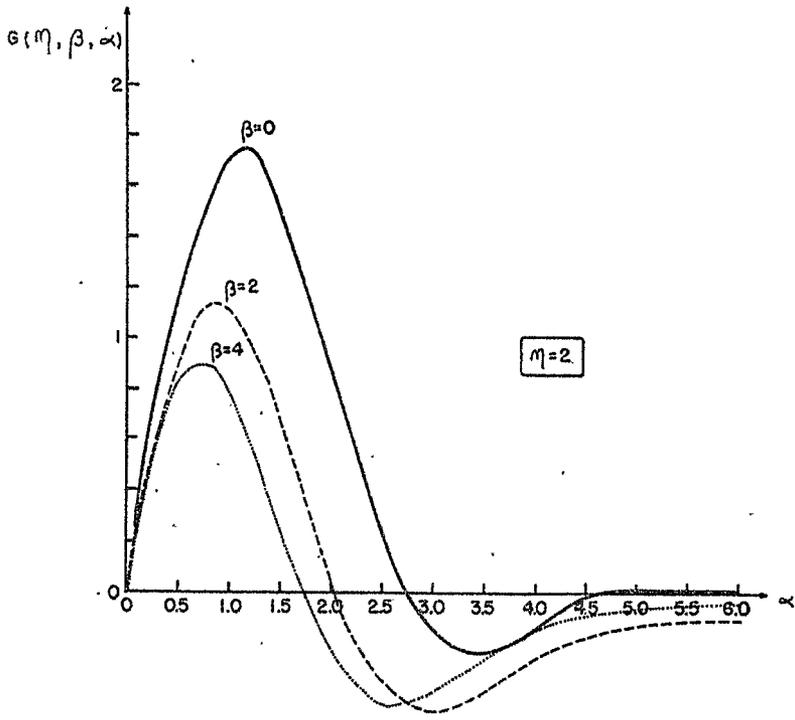


FIG. 3b

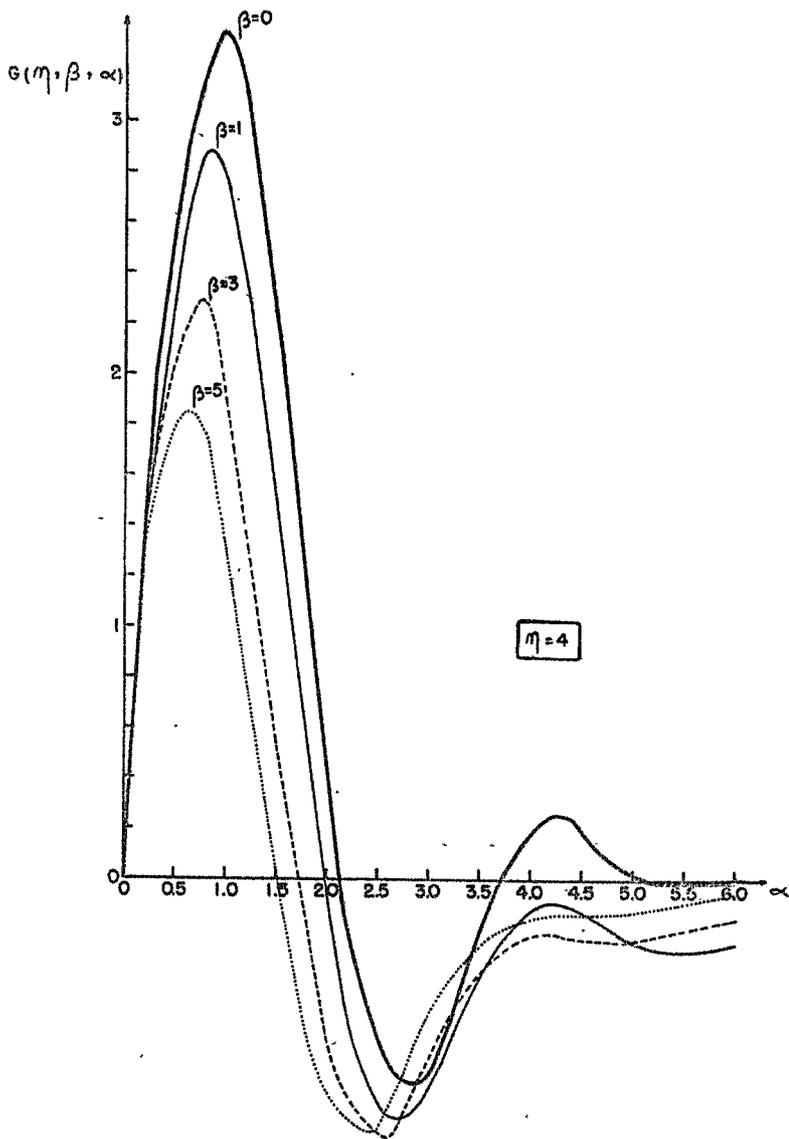


FIG. 4a

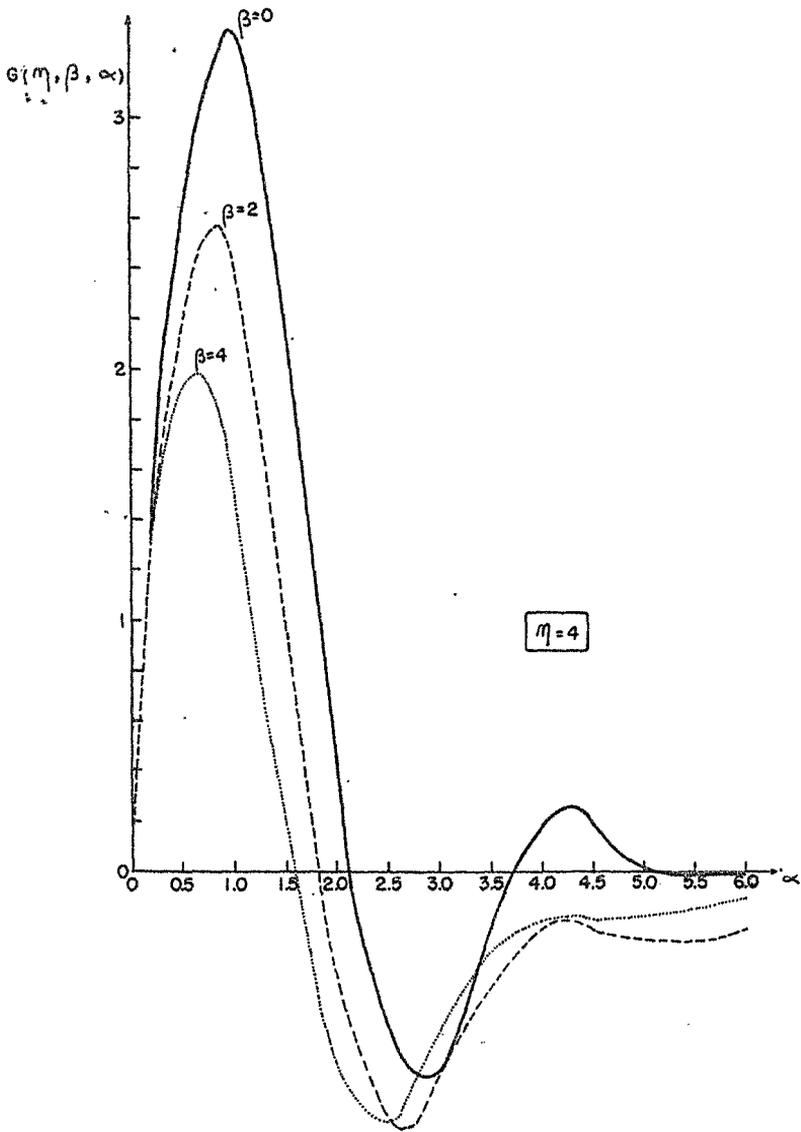
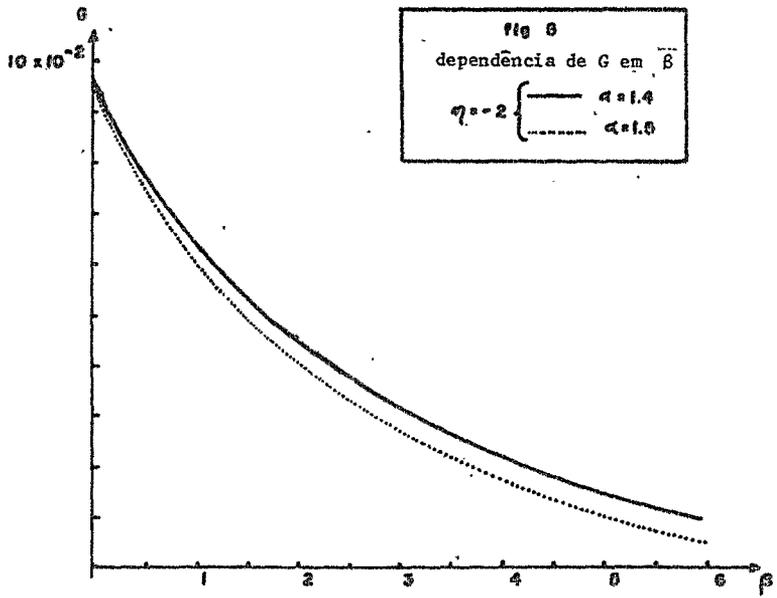
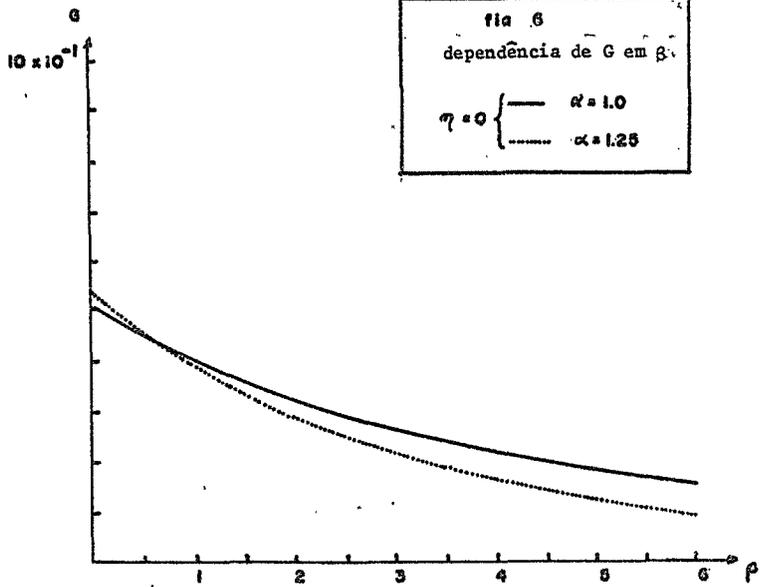
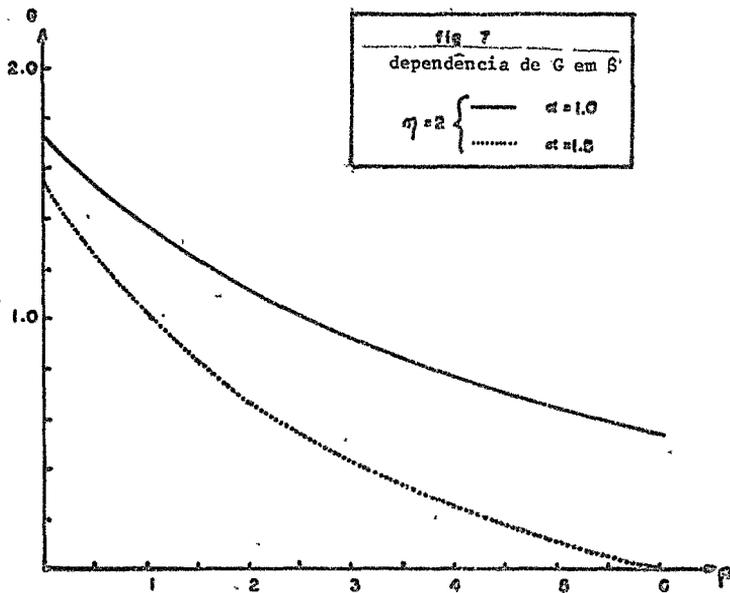


FIG. 4b







## REFERÊNCIAS

1. W.Baltensperger, A.M. de Graaf - Helv.Phys.Acta 33, 88 (1960).
2. M.I.Darby - Amer.J. of Phys. 37, 354 (1969).
3. B.Coqblin - "Métaux et alliages de Terres Rares" - Cours de 3<sup>ème</sup> Cycle de Physique des solides, Faculté des Sciences d'Orsay (Paris), 1971.
4. R.E.Watson and A.J.Freeman - Phys.Rev. 152, 566 (1966).
5. L.B.Robinson, L.N.Ferguson Jr. and F.Milstein - Phys.Rev.B, 3, 1025 (1971).
6. S.Methfessel und D.C.Mattis - Handbuch der Physik XVIII/1, pg 389 (1968).
7. J.I.Kaplan - Phys.Rev. 129, 644 (1963).
8. J.Mc Dougall and E.C.Stoner - Phylosop. Trans.A 237, 67 (1938).

---

CAPITULO II

INTERAÇÕES MAGNÉTICAS INDIRETAS  
EM SEMICONDUTORES INTRÍNSECOS

## 1. INTRODUÇÃO

No capítulo anterior vimos que os momentos magnéticos localizados em metais (ou em semicondutores dopados) se acoplam por meio dos elétrons de condução.

Interações indiretas daquele tipo, por serem oscilatórias e de longo alcance, são usadas na interpretação de estruturas magnéticas, ordenadas e complexas, como as que apresentam os metais e ligas de terras raras.

Em isolantes existe uma interação indireta, semelhante, que tem origem nas excitações virtuais, através do "gap" de energia, dos elétrons de banda de valência. O cálculo das integrais envolvidas num caso realista, não é simples, de modo que Bloembergen e Rowland (1) calcularam a interação utilizando aproximações drásticas: provavelmente a mais restritiva se associa à hipótese de que os "gaps" de energia devem ser muito maiores do que a largura de banda de valência. Isto exclui, necessariamente, o estudo dos semicondutores.

Neste capítulo pretendemos estender o mecanismo de Bloembergen e Rowland (B.R) a semicondutores intrínsecos, para  $T = 0^{\circ}\text{K}$ .

Além do estudo das larguras de linha dos espectros NMR em isolantes e semicondutores, a interação indireta, aqui estudada, pode ter um papel importante na interpretação das propriedades dos semicondutores magnéticos, como os calcogenetos de Európio, conforme veremos nos próximos capítulos.

## 2. FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

Consideremos um sistema de spins localizados  $\vec{S}_j$  em um semicondutor, situados em  $\vec{R}_j$ , que interagem com os elétrons da banda de valência,

com spin  $\vec{s}$  e função de onda

$$\langle \vec{x} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} u_{\vec{k}}(\vec{x}) \quad \text{eq(1)}$$

A hamiltoniana de interação é

$$H = - \sum_j 2 \Gamma(\vec{x} - \vec{R}_j) (\vec{s} \cdot \vec{S}_j)$$

$\Gamma(\vec{x} - \vec{R}_j)$  é a constante de acoplamento entre  $\vec{s}$  e  $\vec{S}_j$ . Para tratar relações de dispersão  $E(k)$  elipsoidais, devemos transformar os espaços  $\vec{k}$  e  $\vec{R}$  em espaços  $\vec{k}$  e  $\vec{\rho}$ , tais que  $\vec{k} \cdot \vec{R} = \vec{k} \cdot \vec{\rho}$ , definindo

$$k_i = \frac{k_i}{\sqrt{m_i}} \quad \text{and} \quad \rho_i = \sqrt{m_i} R_i \quad i = 1, 2, 3$$

Vamos supor, além disso, que as relações de dispersão  $\epsilon(\vec{k})$ , na banda de valência e  $\epsilon'(\vec{k}')$  na banda de condução dependem apenas de  $|\vec{k}|$  e de  $|\vec{k}'|$  isto é, são constantes sobre superfícies elipsoidais. Desta maneira, a exemplo do que fizemos no capítulo I, poderemos integrar nos ângulos, nos espaços dos  $k$  e dos  $k'$ . Comentaremos o significado desta aproximação na seção 3 deste capítulo.

Aplicando a teoria de perturbação de segunda ordem, facilmente obtêm-se

$$E_{ij} = - 2 A_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

onde

$$A_{ij} = \frac{8\Omega^2 (m_x m_y m_z m'_x m'_y m'_z)^{1/2}}{(2\pi)^4 h^2 \rho \rho'} B \quad \text{eq(2)}$$

$\Omega$  é o volume da célula elementar.

$$B = - \int_0^{k_T} dk \int_0^{\infty} dk' \Gamma_S(\vec{k}, \vec{k}') \frac{kk' \operatorname{sen} k\rho \operatorname{sen} k'\rho'}{k + k'^2 + \epsilon} \quad \text{eq(3)}$$

$k_T = \frac{2\pi}{a} (3/\pi)^{1/3}$  onde  $a$  é o parâmetro da rede. Supondo que  $\Gamma_S(\vec{k}, \vec{k}')$  seja independente de  $k$  e  $k'$ , a integral em  $k'$  se torna analítica, isto é

$$B = - \frac{\pi}{2} \Gamma_S \frac{\rho^2 k_T^4}{q^2} \int_0^1 dx x \operatorname{sen}(qx) \exp \left\{ - \rho' \left( \frac{2}{T} x^2 + \epsilon \right)^{1/2} \right\}$$

$E_g$  é o gap de energia e  $q = k_T\rho$

$$E(k_T) = E_T$$

$\Gamma_S(\vec{k}, \vec{k}')$  é o parâmetro de "exchange".

Se  $\Gamma(\vec{x} - \vec{R}_j) = \Gamma(\vec{x} - \vec{R}_j)$  (interação de contato de Fermi) temos  $\Gamma_S(\vec{k}, \vec{k}') = \Gamma \mu_k^{\dagger}(0) V_{\vec{k}'}(0)$  que pode ser considerado constante (isto corresponde à aproximação de Wigner-Seitz).

### 3. APROXIMAÇÕES: COMENTÁRIOS

A dedução simples que usamos envolve a teoria de perturbação, de modo que só é válida se  $\Gamma_S(\vec{k}, \vec{k}')$  for muito menor do que as energias características dos elétrons. Isto é certamente correto se estivermos considerando o problema das interações indiretas de momentos nucleares (que, aliás, foi o problema considerado por Ruderman-Kittel e por Bloembergen-Rowland).

Vamos supor, como é usual (2)(3)(4) e (5) que esta aproximação é boa para camadas eletrônicas localizadas. Estas considerações são inteiramente análogas às que fizemos no capítulo I.

Em principio podemos utilizar a integral dupla para calcular a interação para  $\epsilon(\vec{k})$  e  $\epsilon'(\vec{k}')$  quaisquer. Em uma situação real em que  $\epsilon(\vec{k})$  e  $\epsilon'(\vec{k}')$  dependem da direção no espaço dos  $\vec{k}$  pode-se fazer uma estimativa melhor da energia total por meio de uma soma ponderada na zona de Brillouin

$$\epsilon = \sum_i P_i \epsilon_i(\vec{k})$$

onde  $P_i$  é proporcional a degenerescência (e ao volume relativo na zona de Brillouin) de uma direção particular para a qual se utilize a hipótese de que a energia só depende de  $|\vec{k}|$ .

Contudo utilizaremos  $\epsilon(\vec{k}) = k^2$  e  $\epsilon'(\vec{k}') = k'^2$ , que não constituem hipóteses muito fortes: é razoável supor que a interação não é sensível aos detalhes da estrutura de bandas. A isto se chega porque, na teoria de perturbação, os elementos da matriz mais importantes conectam o "alto" da banda de valência com o "baixo" da banda de condução. Nestas regiões podemos supor que as relações de dispersão são parabólicas. Além disso, em metais, um cálculo da interação indireta usando superfícies de Fermi não - esféricas feito por Laura Roth et al (6) mostrou que os detalhes das relações de dispersão não são muito importantes no resultado final e que a aproximação parabólica é, pelo menos, qualitativamente boa. Ademais o sucesso da interação de Ruderman-Kittel na interpretação qualitativa das várias propriedades de metais e ligas de terras raras (4)(5) nos leva a supor que o esquema de Bloembergen e Rowland pode ser útil no estudo das propriedades magnéticas dos compostos não condutores de terras-raras, especialmente dos semicondutores magnéticos (7)(8).

## 4. DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS

A interação indireta entre momentos magnéticos localizados em um semicondutor é dada pelas equações (2) e (3). É claro que só precisamos considerar a interação na direção dos eixos principais  $m_x$  e  $m'_x$ . Vamos supor que são paralelos: isto resulta do fato de que os eixos principais (das massas efetivas) são determinados pelas simetrias do cristal. Deste modo

$$A_{ij} = - \frac{2\Omega^2 \Gamma^2 k_T^4}{(2\pi)^3 \hbar^2} M' \Phi \quad \text{eq(4)}$$

$$\Phi = \frac{1}{q^2} \int_0^1 dx x \sin(qx) \exp\{-\rho'(k_T^2 x^2 + \epsilon)^{1/2}\}$$

$$M' = \left(\frac{m_x}{m'_x}\right)^{1/2} \frac{(m_x m_y m_z m'_x m'_y m'_z)^{1/2}}{m_x^2 + m_y^2 + m_z^2}$$

No caso de superfícies de Fermi esféricas em que  $m_x = m_y = m_z = m$  e  $m'_x = m'_y = m'_z = m'$  temos  $M' = m'$ .

Vamos, agora, estudar numericamente a integral dada acima

$$\Phi = \frac{1}{q^2} \int_0^1 dx x \sin(qx) e^{-A} \quad \text{eq(5)}$$

$$A = q [y' + \gamma^2 x^2]^{1/2}$$

onde

$$\gamma^2 = \frac{\alpha_x}{\alpha'_x} = \frac{m'_x}{m_x} \quad \alpha_x = \frac{m_e}{m_x} \quad \text{e} \quad \alpha'_x = \frac{m_e}{m'_x}$$

( $m_e$  é a massa do elétron livre).

Para superfícies de Fermi esféricas  $\gamma^2$  indica, aproximadamente, a relação entre as larguras das bandas de valência e da condução.

$$y' = \frac{E_g}{\alpha' E_T} = \gamma^2 \frac{E_g}{\alpha E_T} = \gamma^2 y$$

$\alpha$  é definido, para a banda de valência, por  $E(k) = \alpha \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$  e  $\alpha'$  de maneira equivalente para a banda de condução.  $E_g$  é o "gap" de energia e  $\gamma^2$  é aproximadamente a largura da banda de valência.

Vamos tratar  $y'$  e  $\gamma^2$  como parâmetros independentes.

Para um semiconductor intrínseco típico

$$0.1 < \gamma^2 < 1$$

e para um isolante de Bloembergen-Rowland  $\gamma^2 \approx 0$  e  $y'$  é finito. Neste caso a eq(5) nos dá

$$\phi = -e^{-q\sqrt{y'}} F(kR) \quad F(x) = \frac{x \cos x - \text{sen} x}{x^4}$$

$F(x)$  é a conhecida função de Ruderman-Kittel.

Neste momento chegamos a um ponto importante do capítulo: se pretendemos aplicar a interação indireta ao estudo de semicondutores magnéticos é importante saber quais são os parâmetros relevantes, independentemente das aproximações envolvidas no cálculo da estrutura de bandas. A "sensibilidade" relativa de  $\phi$  em relação aos vários parâmetros envolvidos pode ser vista claramente nas figuras 1 a 7.

$\phi$  é "plotado" nas figuras 1,2 e 3 para diferentes valores de

$y'$  e  $\gamma^2$  ilustrando a passagem de um semiconductor de pequeno gap ( $y' \approx 0.1$ ) a um isolante ( $y' \approx 1$ ).

Na figura 1 "plotamos"  $\Phi$  contra  $q$ , para  $\gamma^2 = 0.1$ . Em geral a interação  $\Phi$  cresce a medida que o "gap" diminui, embora para valores especiais de  $q$  e em regiões muito limitadas, correspondentes aproximadamente aos zeros de  $\Phi(q)$ , por exemplo para  $q \approx 4.9$ , isto não possa ser correto, como se pode ver na figura 1.

Nas figuras 2 e 3, plotamos  $\Phi$  contra  $q$  para  $\gamma^2 = 0.3$  e  $\gamma^2 = 0.6$  respectivamente. A tendência geral é a mesma da figura 1, mas agora o efeito relativo é mais pronunciado.

Nas figuras 4 e 5 e nas figuras 6 e 7  $\Phi$  é "plotada" contra  $\gamma^2$  e  $y'$ , respectivamente, usando  $q$  como parâmetro. Esta é uma análise que merece atenção.

Para grandes valores de  $q$  a interação depende de  $\gamma^2$  e  $y'$ , mas para um dado valor de  $q$  a dependência com  $y'$  é sempre maior que a dependência com  $\gamma^2$  como se pode ver comparando a figura 4a com a figura 6a ( $q=0.4$ ) e a figura 4b com a figura 6b ( $q=1.9$ ) ou a figura 7a ( $q=4.9$ ) e a figura 5b com a figura 7b ( $q=9.9$ ).

Além disso a dependência de  $\Phi$  com  $\gamma^2$  se torna mais fraca a medida que  $y'$  aumenta. Isto é, a interação indireta se torna menos dependente de  $\gamma^2$  quando se passa de um semiconductor a um isolante. Finalmente, em um isolante  $y'$  é o único parâmetro, como foi mostrado por Bloembergen e Rowland.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Mostramos que em um semiconductor, a interação indireta entre mo-

mentos magnéticos localizados depende de  $\gamma^2 = \alpha/\alpha'$  e de  $y' = E_g/\alpha'$  mas a variação com  $y'$  é sempre dominante.

Este resultado é muito interessante porque mostra que os detalhes da bande de valência (que determinam  $\alpha$ ) são menos importantes do que o "gap" de energia e a estrutura da banda de condução, ou, para ser mais preciso, do que  $E_g/\alpha'$ , na sistemática das propriedades magnéticas dos compostos semicondutores de terras raras.

Dá se conclui que, nos cálculos de banda, deve-se ter cuidado com os detalhes do "baixo" da banda de condução e com os "gaps" de energia.

Além disso esta análise mostra que a aproximação de Bloembergen e Rowland já contém os parâmetros relevantes para isolantes de grande "gap".

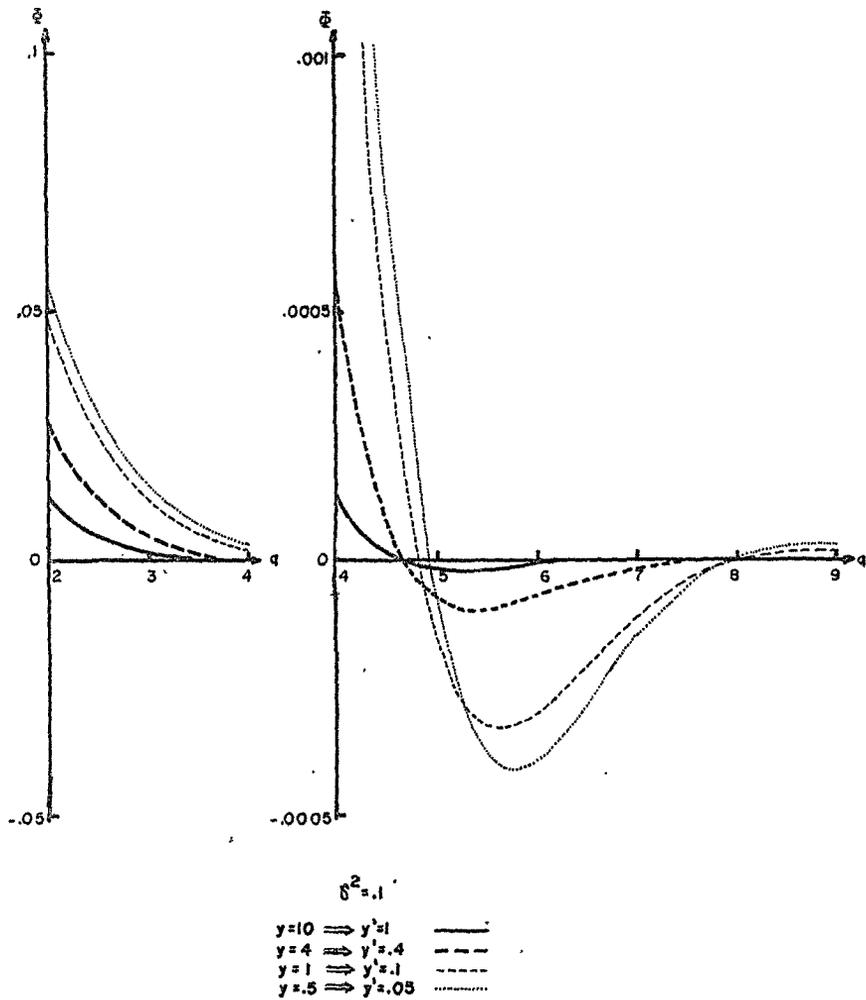
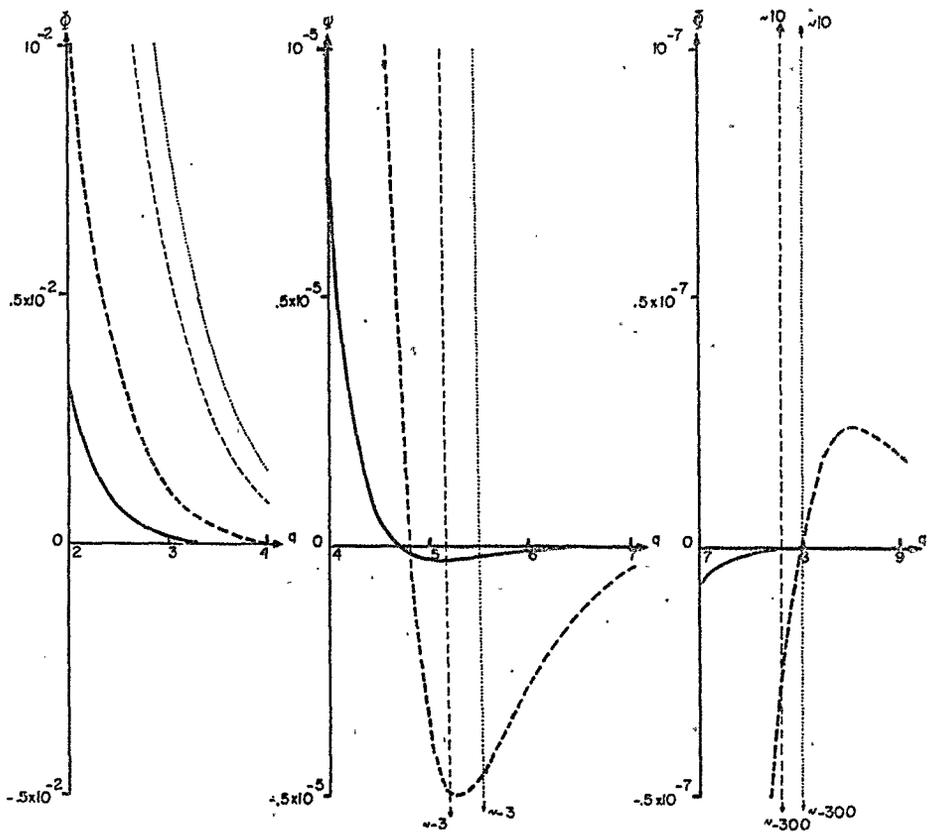
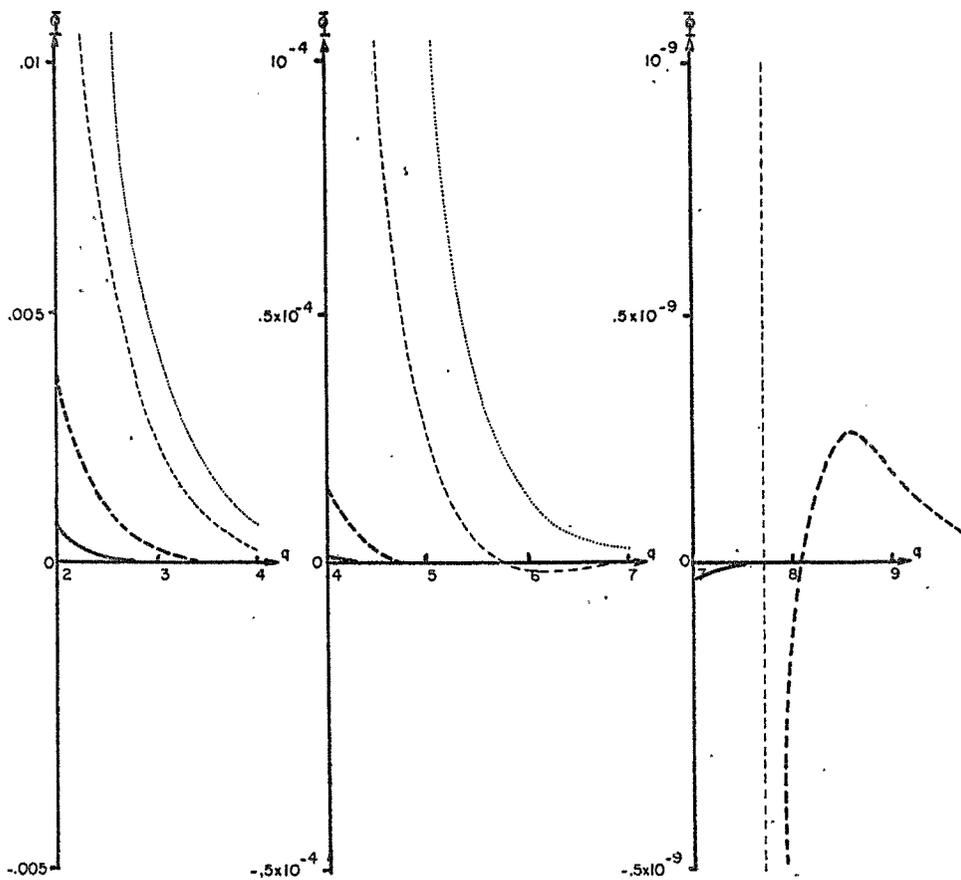


FIG. 1



$\phi = .3$   
 $y=10 \Rightarrow y' = 3$  ———  
 $y=4 \Rightarrow y' = 1, 2$  - - -  
 $y=1 \Rightarrow y' = .3$  - · -  
 $y=.5 \Rightarrow y' = .15$  ·····

FIG. 2



$\delta^2 = .6$   
 $y = 10 \Rightarrow y' = 6$  ———  
 $y = 4 \Rightarrow y' = 2.4$  - - - -  
 $y = 1 \Rightarrow y' = .6$  - · - ·  
 $y = .5 \Rightarrow y' = .3$  ·····

FIG. 3

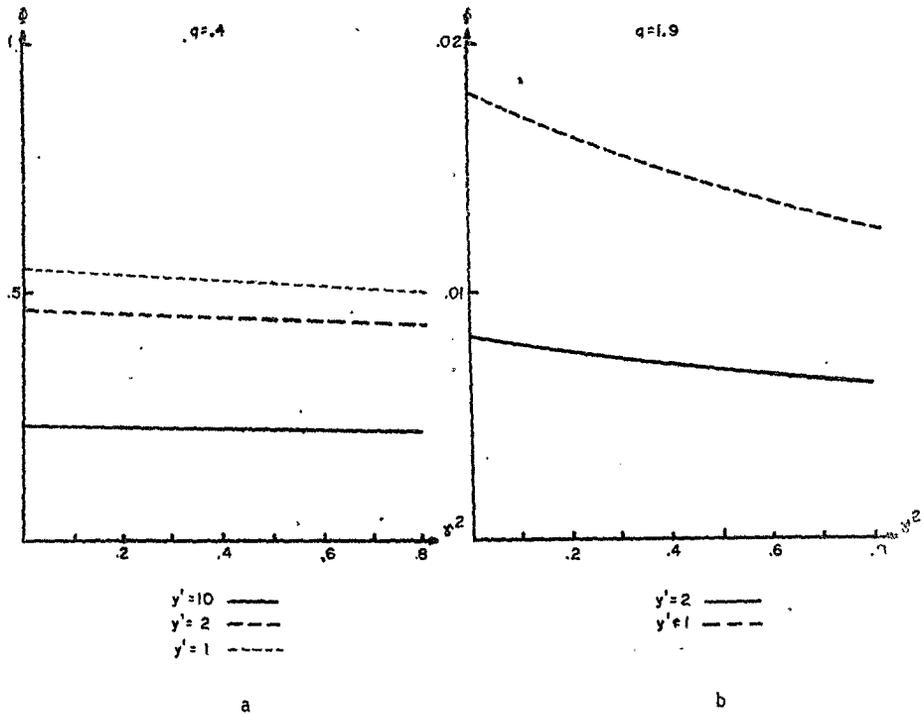


FIG. 4

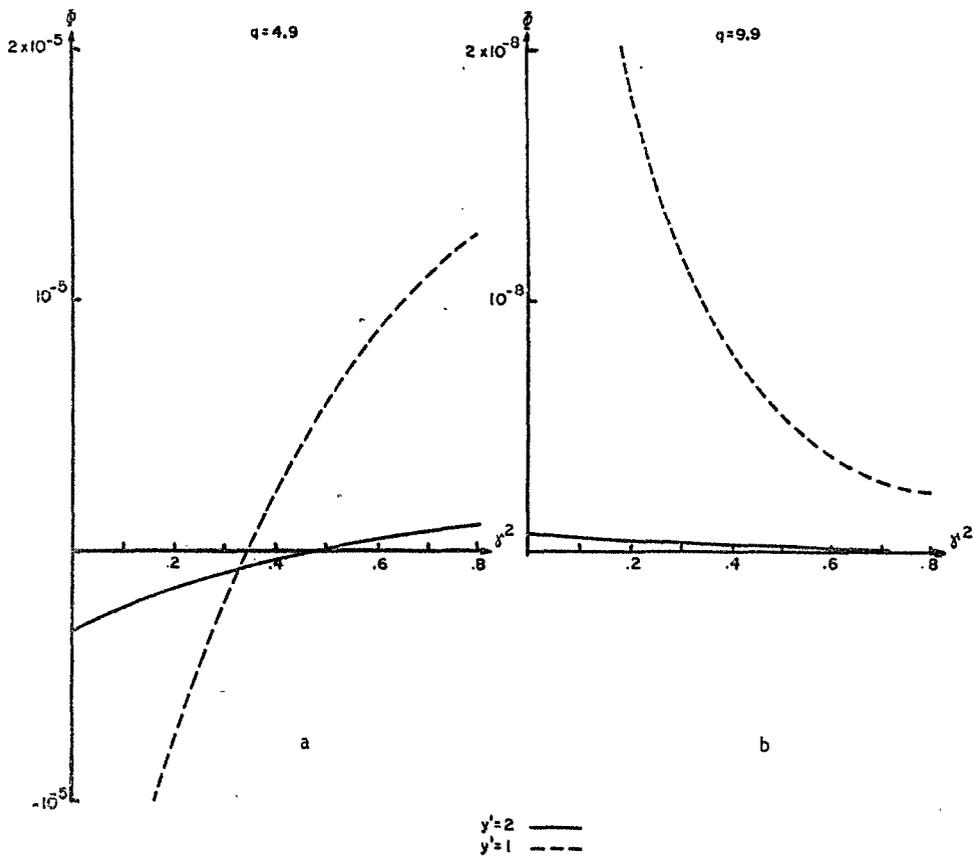


FIG. 5

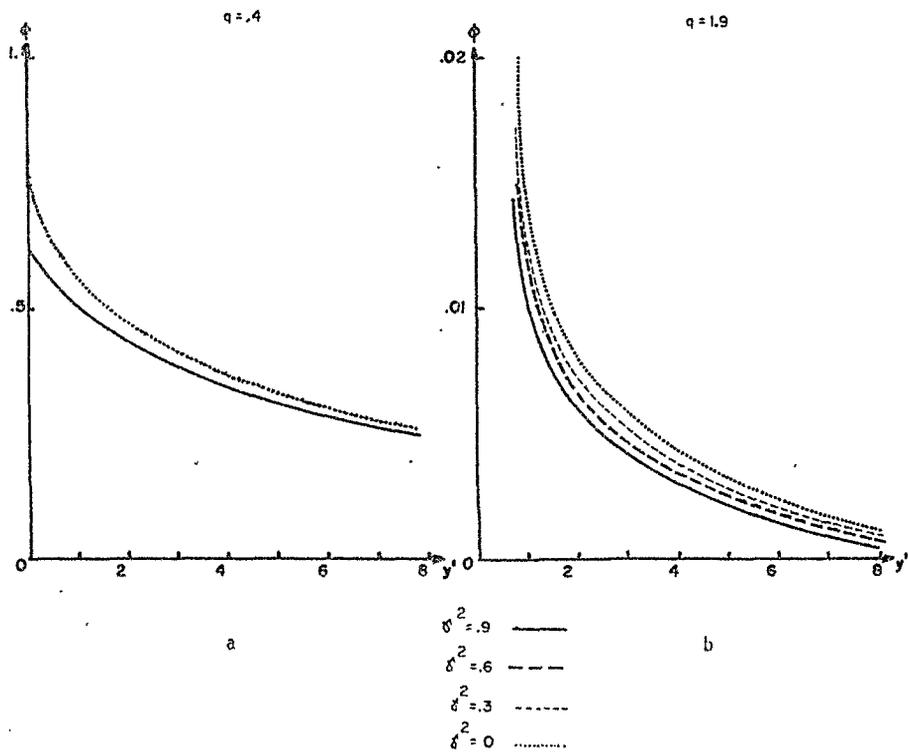


FIG. 6

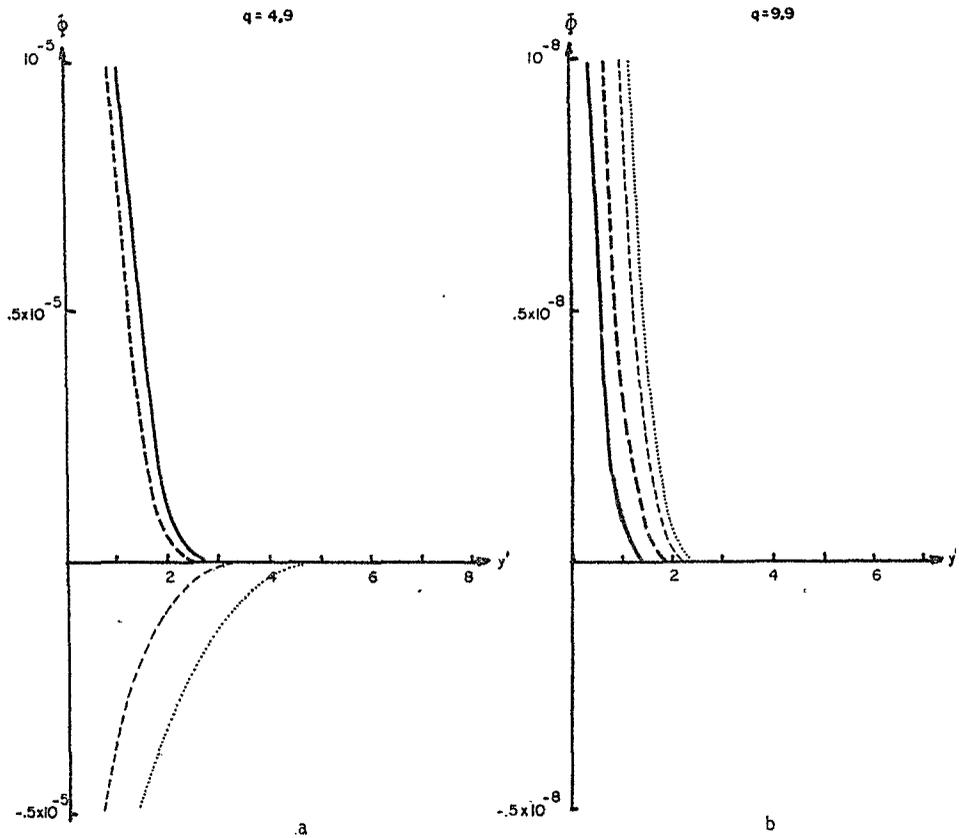


FIG. 7

## REFERENCIAS

1. N.Bloembergen and T.J.Rowland - Phys.Rev. 97, 1679 (1955).
2. C.Kittel - in "Solid State Physics" ed: F.Seitz and T.Turnbull 22 (1968) Academic Press.
3. T.Kasuya - in "Magnetism" ed. G.T.Rado and H.Suhl IIB (1966).
4. B.Çoçblin - "Métaux et Alliages de Terres rares", "Cours de 3<sup>ème</sup> cycle de Physique des Solides, Faculté des Sciences d'Orsay (1971).
5. A.J.Freeman - in "Magnetic Properties of Rare Earth Metals" ed. R.J. Elliot (1972) Plenum Press, London.
6. L.M.Roth, H.J.Zieger and T.A.Kaplan - Phys.Rev. 149, 519 (1966).
7. W.Lugscheider, A.Meyer, H.Pink - Siemens Forsch. -u.Entwickl.Ber., Bd. 1, 369 (1972).
8. S.Methfessel and D.C.Mattis - Handbuch der Physik XVIII/1, 389 (1968).

Começo a ver no escuro,  
um novo tom de escuro

Carlos Drummond de Andrade

---

CAPITULO III

PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS  
CALCOGÊNITOS DE EUROPIO

## 1. INTRODUÇÃO

Como já mencionamos, sabe-se, há bastante tempo, que  $\text{EuO}$  e  $\text{EuS}$  são semicondutores e ferromagnéticos,  $\text{EuSe}$  é um composto metamagnético e  $\text{EuTe}$  é antiferromagnético (1).

Embora se saiba, também, que a hamiltoniana de Heisenberg pode ser aplicada, discute-se ainda a origem da "exchange" (1)(2)(3)(4)(5)(6).

A existência do ferromagnetismo nestes compostos surpreende, especialmente se considerarmos que os compostos correspondentes de elementos de transição são todos antiferromagnéticos. É interessante notar que nos calcogenetos de Európio a temperatura de transição decresce do  $\text{EuO}$  ao  $\text{EuTe}$ , com o aumento do parâmetro de rede. Este comportamento é oposto ao que se observa nos compostos correspondentes de  $\text{Mn}$ , para os quais a temperatura de Néel aumenta ao longo da série. Isso indica que os mecanismos predominantes são inteiramente diferentes nas duas séries.

Na realidade, nos compostos de  $\text{Mn}$  predomina a "superexchange" (ou supercâmbio, antiferromagnético) (10)(11) e a interação indireta pode ser desprezada. Por outro lado, nos calcogenetos de Európio a interação indireta representa um papel fundamental: predomina no  $\text{EuO}$  e no  $\text{EuS}$ , é da mesma ordem de grandeza que a "superexchange" no  $\text{EuSe}$ , tornando-o metamagnético (12) e embora no  $\text{EuTe}$  a "superexchange" domine (de tal modo que o composto é antiferromagnético) acredito que ainda aí a interação indireta não é nula: simplesmente, no momento, não nos é possível avaliar os pesos relativos da "superexchange" e da interação indireta no  $\text{EuSe}$  e no  $\text{EuTe}$ .

Neste capítulo pretendemos estudar a origem da "exchange" dos compostos ferromagnéticos ( $\text{EuO}$  e  $\text{EuS}$ ) e apresentar um modelo qualitativo para o comportamento magnético dos calcogenetos de Európio ( $\text{EuO}$ ,  $\text{EuS}$ ,  $\text{EuSe}$  e  $\text{EuTe}$ ).

Vamos calcular os parâmetros de "exchange" para o EuO e EuS e mostrar que, apesar das aproximações envolvidas, os valores obtidos caem na boa faixa, para sistemas de terras raras (1)(2)(7)(8)(9), isto é 0.05 eV e 0.1 eV supondo que a interação cinética seja desprezível em EuO e EuS. Esta aproximação é razoável, especialmente para o EuO.

## 2. COMENTÁRIOS QUALITATIVOS

Consideremos, como é usual, que  $\text{Eu}^{++}$  está em um estado  $^8\text{S}$ . Suponhamos também que a camada 4f é localizada. O significado destas aproximações já foi discutido nos capítulos anteriores.

A estrutura cristalina dos calcogenetos de Európio é a cúbica de face centrada (f.c.c) do tipo NaCl.

As suas propriedades são dadas na tabela I abaixo ref.(1).

|      | $a_0$ (Å) | $\theta_p$ (°K) | ordem              | $T_c$ (°K) | gap  | $A_{01}/k_B$   | $A_{02}/k_B$   |
|------|-----------|-----------------|--------------------|------------|------|----------------|----------------|
| EuO  | 5,15      | 76              | ferro              | 69,4       | 1,12 | 0,58 a 0,67    | -0,07          |
| EuS  | 5,96      | 19              | ferro              | 16,5       | 1,64 | 0,2            | -0,06 a -0,14  |
| EuSe | 6,19      | 9               | antiferro<br>ferro | 4,6<br>2,8 | 1,85 | $J_1 \sim J_2$ | $J_1 \sim J_2$ |
| EuTe | 6,60      | -6              | antiferro          | 7,8 a 11   | 2,0  | 0,003          | -0,12 a -0,17  |

$a_0$  é o parâmetro de rede, em Å;  $\theta_p$  é a temperatura de Curie paramagnética;  $T_c$  é a temperatura de transição;  $A_{01}/k_B$  é a interação entre os primeiros vizinhos a  $A_{02}/k_B$  entre os segundos vizinhos (mais adiante explicaremos melhor, o significado dessas grandezas).

Como dissemos acima, nestes semicondutores co-existem duas interações magnéticas: a "exchange" cinética (ou a "superexchange") que é anti-ferromagnética e a interação indireta que é ferromagnética (para a estrutura f.c.c.).

Não levaremos em conta a interação potencial, direta, (do tipo Heisenberg) porque o recobrimento ("overlap") das camadas 4f é desprezível.

Para compostos com baixo grau de covalência (como, por exemplo, EuO) a interação indireta domina amplamente. Com o aumento da covalência entre a camada 4f e os íons diamagnéticos, na passagem do EuO ao EuTe, o efeito da "exchange" cinética se torna gradualmente mais pronunciado. Ao mesmo tempo a interação indireta diminui, devido, basicamente, ao aumento do "gap" de energia. Isto explica, em linhas gerais, porque a temperatura de transição magnética cai ao passarmos do EuO ao EuTe.

Além do acôrdo qualitativo com as propriedades dos calcogenetos de Európio este modelo parece ser necessário para o entendimento da variação dos parâmetros Mössbauer (campos hiperfinos e deslocamento isomérico) ao longo da série, como veremos no capítulo V.

### 3. INTERAÇÃO INDIRETA EM SEMICONDUCTORES

A interação magnética indireta  $E_{ij}$ , para superfícies de energia esféricas, entre dois momentos localizados  $\vec{S}_i$  e  $\vec{S}_j$  nas posições  $\vec{R}_i$  e  $\vec{R}_j$  é dada por

$$E_{ij} = A_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \text{eq(1)}$$

$$A_{ij} = C_1 \Phi(q, y', \gamma^2) \quad \text{eq(2)}$$

$$C_{\perp} = \frac{2 \Omega^2 \Gamma_S^2 k_T^4 m_e}{(2\pi)^3 \hbar^2 \alpha'}$$

$k_T = 2\pi(3/4\pi\Omega)^{1/3} = 2\pi/a_0(3/\pi)^{1/3}$  é o raio da zona de Brillouin,  $a_0$  é o parâmetro da rede,  $\Omega$  é o volume atômico da célula da rede diamagnética.

$$\phi(q, y', \gamma^2) = \frac{1}{q^2} \int dx x \text{sen}(qx) \exp[-q(y' + \gamma^2 x^2)^{1/2}] \quad \text{eq(4)}$$

$$y' = \frac{E_g}{\alpha' E_T} \quad \gamma^2 = \alpha/\alpha' \quad E_T = \frac{\hbar^2 k_T^2}{2 m_e}$$

$E_g$  é o "gap" de energia;  $\alpha$  e  $\alpha'$  são as massas efetivas definidas por  $E(k) = \alpha \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_e}$  para a banda de valência e analogamente para a banda de condução.

$\Gamma_S$  é uma medida da "exchange" entre os spins localizados  $\vec{S}_i$  e os íons diamagnéticos como vimos nos capítulos anteriores.

Para um isolante de Bloembergen-Rowland,  $\gamma^2 \rightarrow 0$  de tal modo que  $y'$  fique finito e

$$\phi_{BR} = F(q) e^{-q\sqrt{y'}}$$

onde

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

O ponto importante, a ser retido, é que em geral a interação indireta em semicondutores é mais forte do que a interação de Bloembergen-Rowland.

## 4. CÁLCULO para o EuO e o EuS

A tabela I nos dá a interação magnética entre os primeiros vizinhos  $A_{01}$  e segundos vizinhos  $A_{02}$ . Os valores experimentais são tirados das referências (1) e (13).

A energia magnética é dada por

$$E_{\text{mag}} = \sum_{i \neq j} A_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = 12S^2 A_{01} + 6S^2 A_{02} \quad \text{eq(5)}$$

para os 12 primeiros vizinhos e os 6 segundos vizinhos. Para  $\text{Eu}^{++}$ ,  $S = 7/2$ .

Na aproximação de Weiss

$$\theta_p = E_{\text{mag}} / 1,166 k_B \quad \text{eq(6)}$$

Usando as equações de 1 a 6, obtemos:

$$\theta_p = C_2 \Gamma_s^2 / \alpha^1 a_o^2 q_{01} \left[ 1 + \frac{1}{2} p \right] \quad \text{eq(7)}$$

onde  $C_2 = 0,56 \times 10^6$  e  $p = A_{02}/A_{01}$ .

É importante notar que o cálculo correto das interações envolve essencialmente duas etapas: em primeiro lugar temos que estimar a "superexchange" - isto requer o conhecimento da estrutura de bandas, especialmente das posições dos estados  $f_{\uparrow}$  e  $f_{\downarrow}$  e os elementos de matriz da interação de Coulomb (10)(11). Não há acôrdio geral e bem estabelecido, na literatura, sobre estes pontos. Isto torna impossível, no momento, qualquer avaliação da "superexchange", de modo que vamos desprezar esta contribuição.

A segunda etapa é o cálculo da interação indireta, que envolve uma

integração em  $k$ . Isto exige, pelo menos, o conhecimento das massas efetivas, das larguras das bandas e dos "gaps" de energia.

Devemos, antes de mais nada, calcular as massas efetivas (para o EuO e EuS) na aproximação de Bloembergen-Rowland. (Vamos obter, também, os valores da "exchange" para isolantes de Bloembergen-Rowland  $\Gamma_S(BR)$  - note que a nossa definição de "exchange" difere da definição usual, da literatura, como veremos adiante, isto é  $J_{\text{usual}} = 2 \Gamma_S$ ).

Usando os valores experimentais (13) para o EuO  $A_{01}/k_B = -0,65^\circ K$  e  $A_{02}/k_B = 0,06^\circ K$  obtemos  $E_g/\alpha' \approx 2,8 \text{ eV}$  e  $\Gamma_S/\sqrt{\alpha'} \approx 0,5 \text{ eV}$  que combinados com os valores experimentais do "gap" dados na tabela I nos permitem obter  $\alpha' \approx 0,4$  e  $\Gamma_S(BR)(EuO) \approx 0,32 \text{ eV}$ .

Da mesma maneira, dos valores experimentais para EuS,  $A_{01}/k_B = 0,20^\circ K$  e  $A_{02}/k_B = 0,08^\circ K$  e o "gap" dado na tabela I, obtemos  $\alpha'(EuS) \approx 0,3$  e  $\Gamma_S(BR)(EuS) \approx 0,2 \text{ eV}$ .

Devemos notar que nestes cálculos, baseados na aproximação de Bloembergen-Rowland, obtem-se  $\alpha'(EuO) > \alpha'(EuS)$  como é de se esperar, considerando-se que o "gap" de energia do óxido é menor que o do sulfeto (14).

Podemos, também, facilmente obter  $p$  como função de  $\gamma^2$ , para diferentes valores de  $y$ . (visto que não conhecemos a estrutura de bandas).

A partir dos pares  $(\gamma^2, y)$  calculamos as relações entre a interação indireta em semicondutores e a interação de Bloembergen-Rowland (obtidos anteriormente), isto é, fazendo

$$\frac{\Phi(y, \gamma^2)}{\Phi(BR)} = R\Phi$$

podemos "plotar"  $R\Phi$  contra  $y'$  para  $p(EuO) = 0.09$ , na fig.1 e  $p(EuS) = 0,4$  na fig.2.

Devemos notar que  $R\phi$  não é muito sensível aos erros experimentais de  $p(\text{EuO})$  e  $p(\text{EuS})$ .

Podemos facilmente notar que para grandes valores de  $y'$ ,  $R\phi$  tende a 1, assintoticamente, como é de se esperar. Contudo é importante frisar que para pequenos valores de  $y'$  a interação indireta é pelo menos 2 ou 3 vezes maior do que a interação de Bloembergen-Rowland. Isto mostra que a "exchange" calculada em um semiconductor pode ser 2 ou 3 vezes menor do que a calculada por meio da interação de Bloembergen-Rowland.

As figuras 1 e 2 nos permitem calcular os parâmetros de "exchange" para o EuO e EuS, dado um  $y'$  obtido dos cálculos de estruturas de bandas (ou de medidas experimentais).

Vamos agora, estimar qualitativamente os parâmetros de "exchange" para EuO e EuS usando os valores estimados de  $\alpha'$ , obtidos acima na aproximação de Bloembergen-Rowland, isto é,  $\alpha'(\text{EuO}) \approx 0,4$  e  $\alpha'(\text{EuS}) \approx 0,3$ .

Usando os valores experimentais dos "gaps" e os valores de  $E_T$  isto é  $E_T(\text{EuO}) = 5 \text{ eV}$  e  $E_T(\text{EuS}) = 3,4 \text{ eV}$ , obtemos para

$$y' = \frac{E_g}{\alpha' E_T}$$

respectivamente

$$y'(\text{EuO}) \approx 0,5$$

$$y'(\text{EuS}) \approx 1,5$$

Claro que estas estimativas de  $y'$  são grosseiras, tendo em vista as aproximações utilizadas, mas servem entretanto para nos dar a ordem de grandeza dos parâmetros envolvidos.

A fim de facilitar a comparação dos nossos resultados com os valores de "exchange" encontrados na literatura é preciso "renormalizar" a linguagem, definindo

$$J_{\text{eff}} = 2\Gamma_s.$$

Usando os resultados das figuras 1 e 2 obtém-se

$$J_{\text{eff}}(\text{EuO}) \approx (0,06 \pm 0,02) \text{ eV}$$

$$J_{\text{eff}}(\text{EuS}) \approx (0,08 \pm 0,04) \text{ eV}$$

Seria interessante saber se  $J_{\text{eff}}(\text{EuO})$  é maior ou menor do que  $J_{\text{eff}}(\text{EuS})$ . Tanto quanto se possa inferir desses cálculos, estes parâmetros são da mesma ordem de grandeza. Contudo, é importante assinalar que os seus valores caem na faixa de 0,05 eV a 0,1 eV. Esta é a região de valores típicos para a "exchange" em sistemas de terras raras (7),(8),(9).

Queremos re-enfatizar que os valores apresentados acima constituem estimativas grosseiras das "exchanges". Os erros envolvidos tem origem, primeiramente, no fato de termos desprezado a "superexchange" de Anderson (as dificuldades deste cálculo foram apresentadas anteriormente).

Isto é particularmente verdadeiro e importante para o EuS. Em segundo lugar, o cálculo da interação indireta foi feito baseado em numerosas aproximações.

Entretanto podemos concluir que, certamente, a interação magnética indireta em semicondutores representa um papel fundamental na interpretação das propriedades magnéticas dos calcogenetos de Európio.

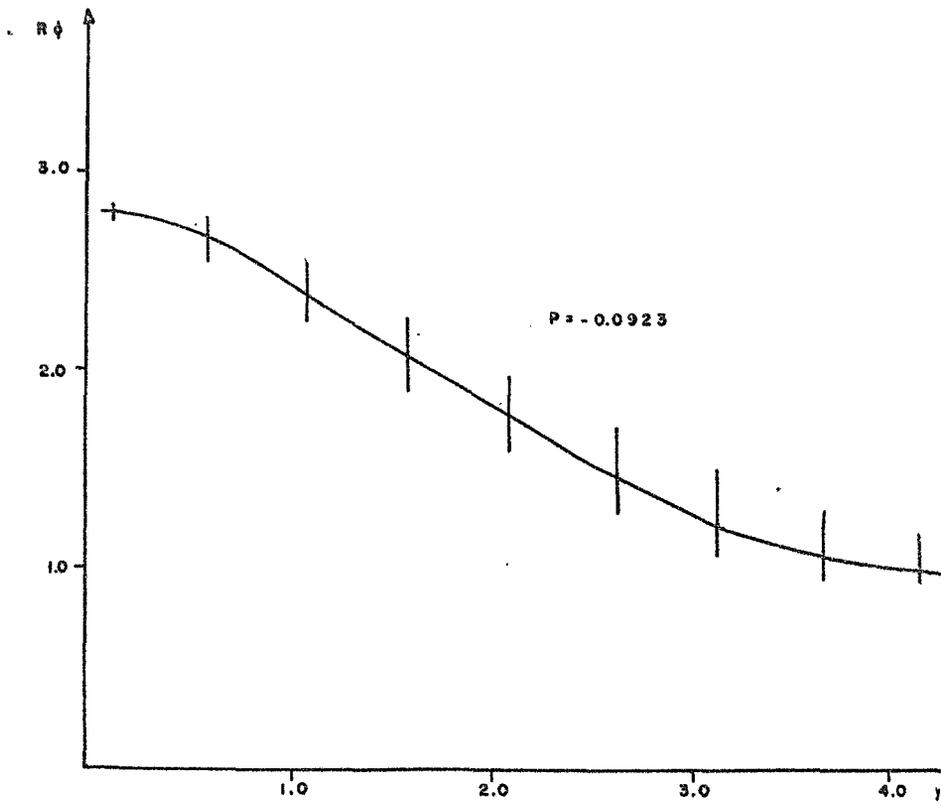


FIG. 1

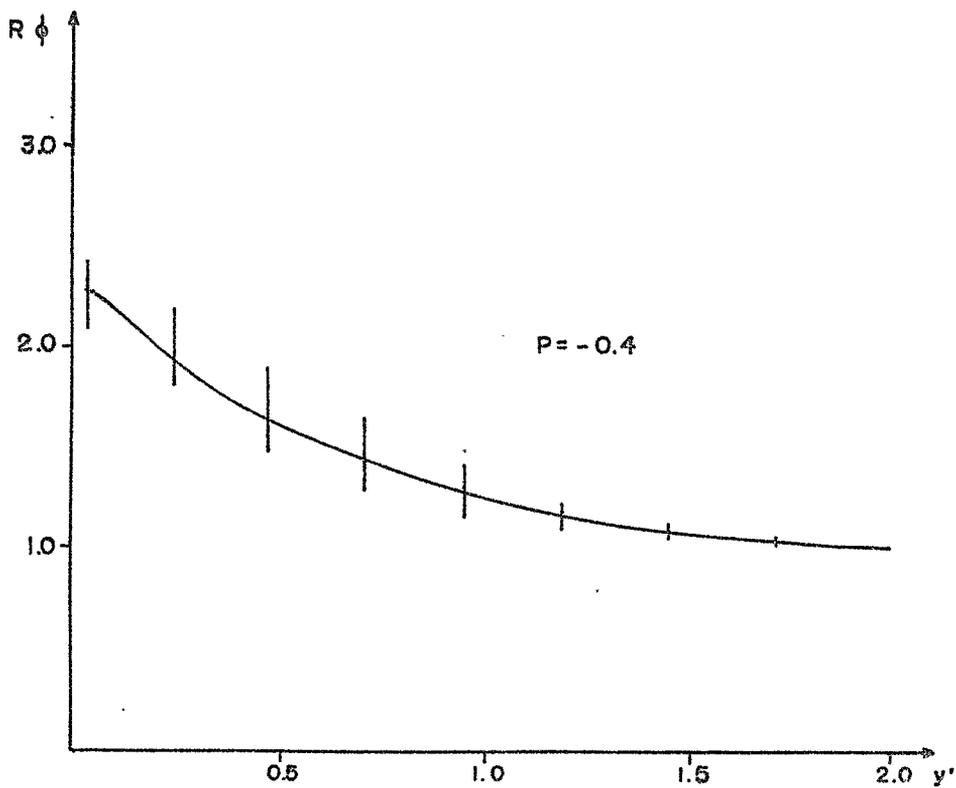


FIG- 2

## REFERENCIAS

1. S.Methfessel and D.C.Mattis - Handbuch der Physik, Band XVIII/1, 389 (1968).
2. K.N.R.Taylor and M.I.Darby - "Physics of Rare Earth Solids", Chapman and Hall Ltd, 1972.
3. E.Lombardi, G.Tanantani, R.Block, R.Roel, G. ter Maten and R.Ritter - Chem. Phys.Letters 12, 534 (1972).
4. T.Kasuya and A.Yanase - Rev. of Mod.Phys. 40, 684 (1968).
5. T.Kasuya and A.Yanase - J. of Phys.Soc. (Japan) 25, 1025 (1968).
6. V.E.Wood - Phys.Letters 30A, 25 (1969).
7. R.E.Watson and A.J.Freeman - Phys.Rev. 152, 566 (1966).
8. T.A.Kaplan, D.H.Lyons - Phys.Rev. 129, 2092 (1963).
9. J.O.Dimmock, A.J.Freeman - Phys.Rev.Letters 13, 750 (1964).
10. P.W.Anderson - Phys.Rev. 115, 2 (1959).
11. P.W.Anderson - in "Solid State Physics" ed F.Seitz and D.Turnbull vol.14 (1964).
12. C.Kusnia and G.Kneer - Phys.Letters 27A, 664 (1968).
13. G.Busch, E.Natterer and H.R.Neukomm - Phys.Letters 23, 190 (1966).
14. C.Kittel - "Quantum Theory of Solids" pg.186.

---

CAPITULO IV

EFEITO DA PRESSÃO EM  $\text{EuO}$  e  $\text{EuS}$

## 1. INTRODUÇÃO

No capítulo anterior mostramos que a interação magnética indireta em semicondutores pode, em princípio, explicar a presença do ferromagnetismo no EuO e no EuS.

O efeito da pressão sobre a temperatura de Curie paramagnética destes compostos foi estudado por vários investigadores (1)(2)(3)(4)(5).

É importante notar que estes estudos mostraram que a variação da "exchange" com o parâmetro de rede é muito diferente da que se encontra usualmente em isolantes e semicondutores (a chamada "lei de 10/3" para a variação, com o volume, da "exchange") (6)(7).

Aqui pretendemos aplicar o mecanismo desenvolvido nos capítulos anteriores, na interpretação daquele comportamento pouco usual.

## 2. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A tabela I abaixo, nos dá a dependência de  $T_c$  com o parâmetro de rede, isto é,  $dT_c/da$ , obtido por Schwob (1) para o EuO e EuS, combinando os efeitos da pressão com as medidas de constantes elásticas.

T A B E L A I

|     | $1/T_c \cdot dT_c/da$ | $E_g$ | $\theta_p$ (°K) | $T_c$ (°K) |
|-----|-----------------------|-------|-----------------|------------|
| EuO | 4,45                  | 1,12  | 76              | 69,4       |
| EuS | 2,21                  | 1,64  | 19              | 16,5       |

As temperaturas de Curie são muito sensíveis a mudanças no parâmetro de rede  $a_0$ . Por exemplo, para uma variação de 2% em  $a_0$ , para o EuO,  $T_C$  passa de, aproximadamente 70°K a 120°K.

Isto corresponde a uma mudança, na pressão, de 0 a 80 kbar.

### 3. CÁLCULOS

Para dar conta dos resultados experimentais devemos supor que os "gaps" de energia variam rapidamente com pequenas mudanças no parâmetro de rede.

Levando em conta que não conhecemos os detalhes da estrutura de bandas destes compostos e, além disso, o fato de que o nosso modelo faz uma média dos parâmetros envolvidos (por partir de superfícies de Fermi esféricas), vamos "plotar"  $dy'/da$  e  $(1/y')(dy'/da)$  contra  $y'$ , para o EuO e EuS, nas figuras 1 e 2. Supostamente, no momento em que conhecermos os valores de  $y'$  a partir de cálculos de banda fidedignos ou das medidas experimentais, poderemos obter, das figuras 1 e 2 os valores das grandezas "plotadas".

Ora, a partir da definição de  $y'$  obtém-se

$$\frac{dy'}{da} = \frac{1}{\alpha' E_T} \frac{dE_g}{da} - \frac{E_g}{\alpha'^2 E_T} \frac{d\alpha'}{da}$$

$$\frac{1}{y'} \frac{dy'}{da} = \frac{1}{E_g} \frac{dE_g}{da} - \frac{1}{\alpha'} \frac{d\alpha'}{da}$$

Se fizermos a hipótese de que

$$\frac{dE_g}{da} \gg \frac{d\alpha'}{da}$$

e de que  $\Gamma_s$  não varia com a pressão, então as figuras 1 e 2 nos dão  $dE_g/da$  contra  $E_g$  para Eu0 e EuS.

Utilizando os valores experimentais (9) de  $E_g$  para Eu0 e EuS obtemos

$$\frac{dE_g}{da} (\text{Eu0}) \approx 2,4 \text{ eV/\AA}$$

$$\frac{dE_g}{da} (\text{EuS}) \approx 1,6 \text{ eV/\AA}$$

Estes valores tem a boa ordem de grandeza.

#### 4. COMENTÁRIOS SOBRE A VARIAÇÃO DE $\alpha'$ e $\Gamma_s$

Admitimos acima que  $\Gamma_s$  e  $\alpha'$  não dependem apreciavelmente da pressão.

Tentemos justificar esta hipótese.  $\Gamma_s$  é proporcional a integral de "exchange" atômica, 6s-4f (sabemos que isto constitui uma hipótese forte - mas a empregaremos).

Ora, Milstein e Robinson (9) calcularam explicitamente a dependência desta integral com a pressão, para terras raras metálicas, e mostraram que a sua variação é praticamente nula. Isto constitui, pelo menos, um indício de que podemos supor, sem cometer grave erro, que  $\Gamma_s$  não depende fortemente da pressão.

Além disso, na interação indireta,  $y'$  comparece em exponenciais, como vimos no capítulo II.

Por isso podemos admitir que todo o efeito da pressão se faz sentir através de  $y'$ .

Vejamos mais de perto, agora, a segunda hipótese, isto é,

$$\frac{dE_g}{da} \gg \frac{d\alpha'}{da}$$

que equivale, na prática, à  $\frac{d\alpha'}{da} \approx 0$ .

A aplicação da pressão aumenta a densidade de elétrons  $s$  no núcleo. Os resultados experimentais podem ser interpretados supondo, apenas, uma re-normalização das funções de onda dos elétrons  $s$  (10).

Com esta hipótese podemos facilmente mostrar que, na aproximação de Wigner-Seitz,

$$\frac{\Delta\alpha'}{\alpha'} = 3(1 - \alpha') \frac{\Delta r}{r}$$

onde  $r$  é o raio da esfera de Wigner-Seitz.

Fizemos a expansão até a primeira ordem em  $\Delta r/r$  (que é da ordem de 2%, no nosso caso).

Isso nos dá, no máximo,  $\frac{\Delta\alpha'}{\alpha'} \approx 4\%$ . Mudanças em  $\alpha'$  desta ordem de grandeza não afetam de maneira significativa a interação indireta e podem ser desprezadas.

Podemos, concluir, portanto, que a forte variação da temperatura de Curie com a pressão, se deve, fundamentalmente, a mudança do "gap" de energia (devida à pressão, é claro).

Por outro lado, a presença do "gap" em exponenciais na interação indireta, combinada com o fato de termos obtido valores razoáveis para  $dE_g/da$ , constitui também uma evidência a mais de que a interação magnética indireta representa um papel importante nos calcogenetos de Európio.

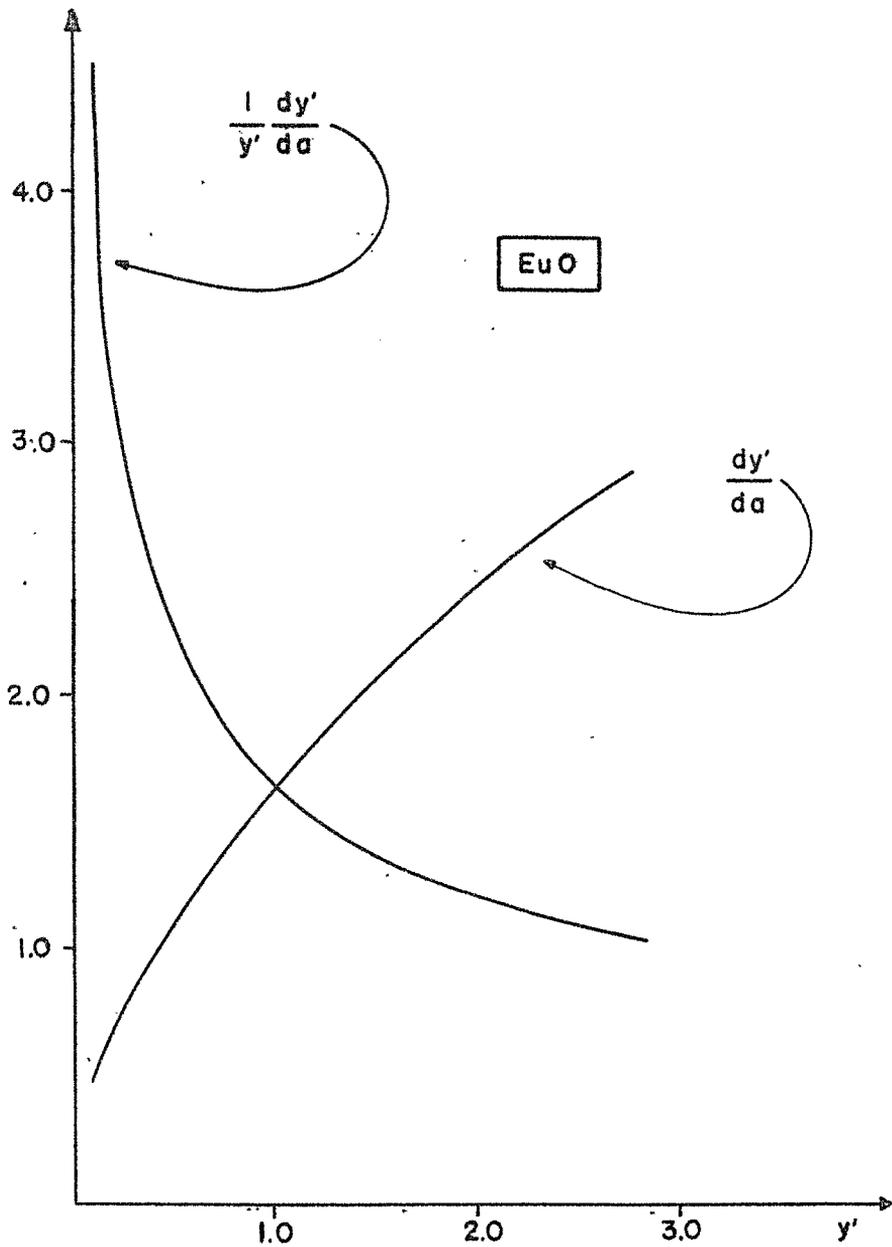
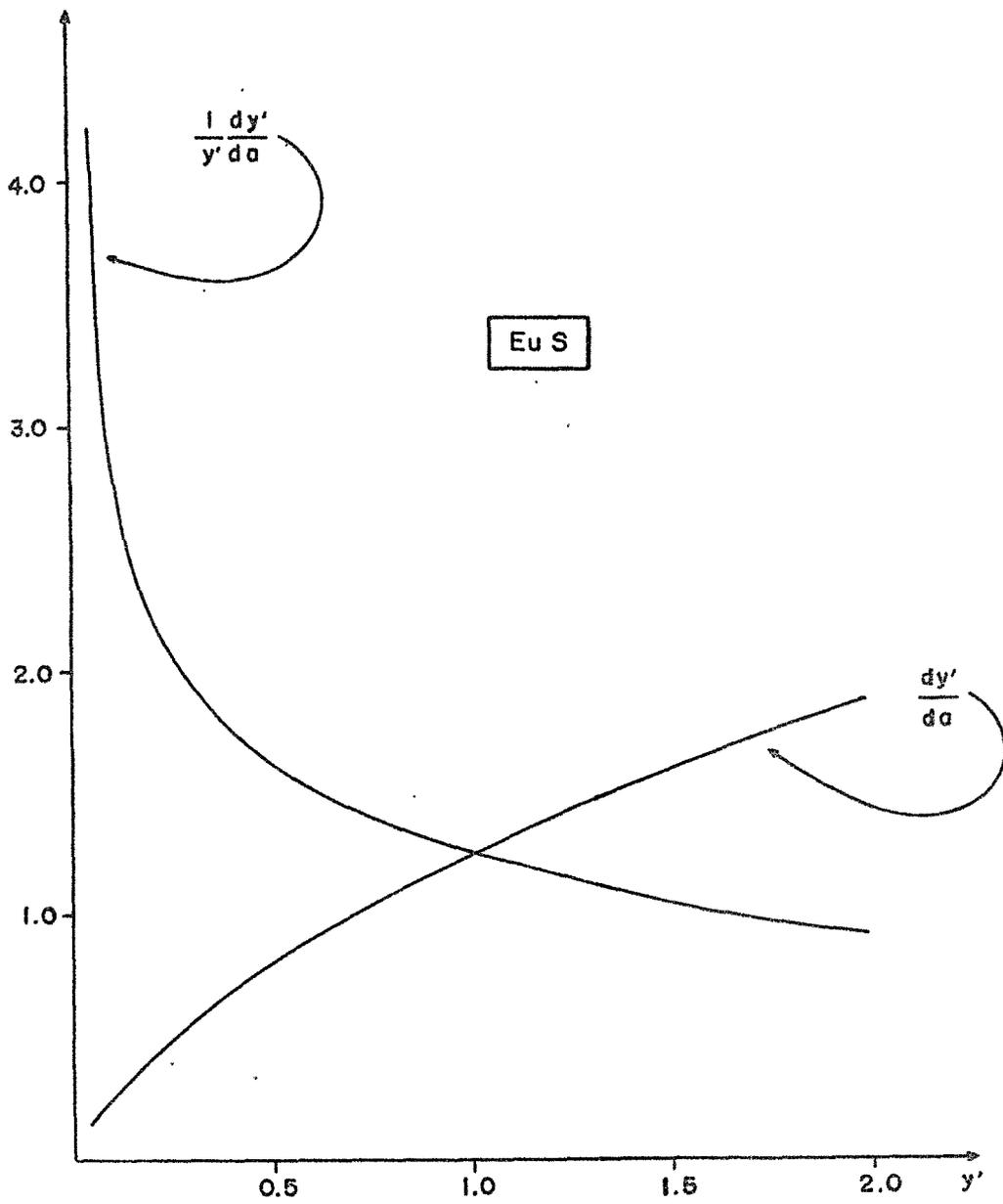


FIG. 1



FFIG. 2

## REFERENCIAS

1. P.Schwob and O.Vogt - Phys.Letters 24A, 242 (1967).
2. G.K.Skolova, K.M.Demchuk, K.P.Radionov and A.A.Samokhalov - JETP (USSR), 49, 452 (1965).
3. R.Stevenson and M.C.Robinson - Can.J. of Physics, 43, 1744 (1965).
4. D.B. Mc Whan, P.C.Sauers and G.Jura - Phys.Rev 143A, 385 (1966).
5. P.Schwob and O.Vogt - J. of Appl.Phys. 40, 1328 (1969).
6. D.Bloch - Thèse, Université de Grenoble (1965).
7. D.Bloch - J.Phys.Chem. of Solids 27, 881 (1966).
8. G.Busch, P.Junod and H.R.Neukomm - Phys.Letters 23, 110 (1966).
9. F.Milstein and L.B.Robinson - Phys,Rev.Letters 18, 308 (1967).
10. A.J.Freeman and R.E.Watson - in "Magnetism" vol.IIA, eds. G.T.Rado and H.Suhl (Academic Press, 1965) pg.215.

---

CAPITULO V

How now Horatio,  
you tremble and  
look pale. Is  
not this some-  
thing more than  
phantasy?

Shakespeare

Hamlet

CAMPOS HIPERFINOS E DESLOCAMENTOS ISOMÉRICOS  
DOS CALCOGENETOS DE EURÓPIO

## 1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo pretendemos discutir a correlação existente entre as propriedades magnéticas e os parâmetros - Mössbauer dos calcogenetos de Európio.

A tabela I nos dá os campos hiperfinos (1) e os deslocamentos isoméricos ("isomer shifts") (2) relativos ao  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , na temperatura ambiente obtidos dos espectros Mössbauer e as temperaturas de Curie paramagnéticas da queles compostos.

T A B E L A I

|      | $\theta_p$ ( $^{\circ}\text{K}$ ) | I.S. (mm/seg)      | $H_{\text{eff}}$ ( $k\theta_e$ ) |
|------|-----------------------------------|--------------------|----------------------------------|
| EuO  | 76                                | - 11.87 $\pm$ 0.11 | 300                              |
| EuS  | 19                                | - 12.52 $\pm$ 0.08 | 331                              |
| EuSe | 9                                 | - 12.65 $\pm$ 0.08 | 287                              |
| EuTe | -6                                | - 12.87 $\pm$ 0.09 | 255                              |

Os resultados da espectroscopia Mössbauer significam que a densidade total dos elétrons - s no núcleo de Európio decresce, ao passo que a densidade de spin passa por um máximo ao longo da série (do EuO ao EuTe).

Vamos admitir que estes compostos são semicondutores com uma banda de valência de caráter - p, uma banda de condução predominante d e uma banda vazia  $f_{\downarrow}$  estreita. Este esquema corresponde a um cálculo de banda

feito por Cho em 1967 (3).

Como não comparecem estados - s na banda de valência, nem no baixo da banda de condução, é difícil e talvez impossível, interpretar os parâmetros Mössbauer em função dos elétrons 6s, como já foi tentado (4).

As mudanças nos "isomer shifts" e nos campos hiperfinos estão relacionados com a blindagem das camadas internas (5)(6) e com a polarização do caroço ("core polarization") (7) respectivamente.

Partindo das propriedades das ligações químicas, combinadas com argumentos relacionados à blindagem das camadas internas, Danon e de Graaf (8) mostraram que existe uma correlação entre as medidas de "isomer shift" e as propriedades magnéticas macroscópicas dos calcogenetos de Európio.

A variação das propriedades magnéticas pode ser entendida da seguinte maneira: os íons  $\text{Eu}^{++}$  se acoplam por dois mecanismos: uma interação indireta, que tende ao ferromagnetismo e a interação cinética ("superexchange" de Anderson) que é antiferromagnética. Na passagem do  $\text{EuO}$  ao  $\text{EuTe}$  o efeito da interação cinética se torna, pouco a pouco, mais importante enquanto que a interação indireta diminui, de modo que finalmente  $\text{EuTe}$  é antiferromagnético.

O ponto fundamental deste capítulo consiste em atribuir a este aumento da "superexchange" o papel determinante da variação dos parâmetros Mössbauer.

É importante mencionar que a interação indireta não interfere, nem contribui aos mecanismos de blindagem associados às camadas internas.

A interação cinética tem origem essencialmente em dois efeitos:

- i) os elementos de matriz, não diagonais, da interação de Coulomb, dão um caráter de quase-partícula aos elétrons  $f$ , em virtude da mistura ("mixing") com a rede diamagnética.

- ii) um cálculo de segunda ordem da interação destas quase-partículas nos dá o acoplamento entre os íons  $\text{Eu}^{++}$  vizinhos.

O ponto sobre o qual queremos chamar a atenção é o do caráter de quase-partícula dos elétrons  $f$ , em segunda quantização:

$$S_{k,\uparrow}^+ = C_{k,\uparrow}^+(f) - \sum_{k',k''} \frac{J_k^{(d)}(k',k'')}{E_d(k',k'') - E_p(k')} C_{k''\uparrow}^+(f) C_{k+k'-k'',\uparrow}^+(d) C_{k',\uparrow}(p) - \\ - \sum_{k',k''} \frac{J_k^{(f)}(k',k'')}{E_{f\downarrow}(k'') - E_p(k')} C_{k''\downarrow}^+(f) C_{k+k'-k'',\uparrow}^+(f) C_{k',\downarrow}(p) \quad \text{eq(1)}$$

onde  $J_k^{(d)}(k',k'')$  são os elementos de matriz, não diagonais da interação de Coulomb (a notação aqui empregada é a de Herpin (9)).

Conclui-se da eq(1) que os estados  $S_k^+ |\Psi_0\rangle$  contem uma amplitude  $d_{\uparrow}$  com spin paralelo ao íon  $\text{Eu}^{++}$  e uma amplitude  $f_{\downarrow}$  (antiparalela). Estas contribuições estão ausentes do cálculo de banda a um elétron que nos dá  $|\Psi_0\rangle$ .

Podemos fazer duas considerações, a partir da eq(1): em primeiro lugar devemos esperar que  $J_k^{(d)}(k',k'') > J_k^{(f)}(k',k'')$  ao longo da série; em segundo lugar, já se demonstrou (10) que as diferenças de energia entre as bandas  $p$  e  $f_{\downarrow}$  decrescem ao longo da série enquanto que as diferenças de energia entre as bandas  $p$  e  $d$  devem aumentar.

Estes fatos acarretam que no  $\text{EuO}$  e no  $\text{EuS}$  a amplitude  $d_{\uparrow}$  domina enquanto que no  $\text{EuSe}$  e no  $\text{EuTe}$  a contribuição principal vem das amplitudes  $f_{\downarrow}$ .

Isto acarreta duas consequências fundamentais: a primeira é a de que há um aumento na blindagem do potencial nuclear para os elétrons  $s$  internos devidos a estes elétrons  $d_{\uparrow}$  ou  $f_{\downarrow}$  (blindagem das camadas internas). Desse modo decresce a densidade de elétrons  $s$  no núcleo de Európio.

Por outro lado, como a amplitude  $d_{\uparrow}$  domina ao passarmos do  $\text{EuO}$  ao  $\text{EuS}$  devemos ter um aumento da polarização do caroço e conseqüentemente um aumento do campo hiperfino.

Para o  $\text{EuSe}$  e o  $\text{EuTe}$  a amplitude  $f_{\downarrow}$  domina de modo que temos um decréscimo no campo hiperfino.

Isto explica qualitativamente a tabela I.

## REFERÊNCIAS

1. H.H. Wickman e R.L. Cohen e, independentemente G.K. Shenoy - comunicação pessoal através de J.Danon.
2. G. Gerth, P. Kienle and R. Luchner - Phys.Letters 27A, 557 (1968).
3. S.J. Cho - Phys.Rev. 157, 632 (1967).
4. F.A. Deeney, J.A. Delaney and V.P. Ruddy - Phys.Letters 25A, 370 (1967).
5. L.R. Walker, G.K. Wertheim and V. Jaccarini - Phys.Rev.Letters 6, 98 (1961).
6. R. Ingalls - Phys.Rev. 155, 157 (1967).
7. R. Watson and A.J. Freeman - Phys.Rev.Letters 27, 388 (1961).
8. J.Danon and A.M. de Graaf - Phys:Chem. of Solids 27, 1953 (1966).
9. A. Herpin - in "Low Temperature Physics" ed. C. de Witt; École d'Été de Physique Théorique, Les Houches 1961, Gordon and Breach Science Publishers, New York 1962, pg.307.
10. S.J. Cho - Phys.Letters 29A, 129 (1969).

---

APÊNDICE

SUPERCÂMBIO EM ISOLANTES

## 1. INTRODUÇÃO

Estudaremos, neste apêndice a teoria do supercâmbio ("superexchange") (ou "exchange" cinética) de Anderson.

A idéia 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 porque 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 ligantes, e as determinações dos parâmetros do campo cristalino ou das integrais de intercâmbio. Verificou-se também que a interação hiperfina não depende do estado magnético. 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 da 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 on-

da 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 covariância entre os elétrons magnéticos e os ligantes ainda permanece aberto.

Daqui ao fim do apêndice 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 segunda quantização.

## 2. FORMALISMO

Caracterizamos 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 magnéticos é muito estreita de modo que a transferência de elétrons é pequena. Assim, o cristal é isolante. Os estados dos elétrons serão definidos por funções de Bloch ortogonais  $\phi_k^n(r)$  onde  $n$  designa a banda  $c$ ,  $v$  ou  $d$ . O vácuo, representado por  $|0\rangle$ , é o estado no qual não há elétrons nas três bandas.

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

O estado fundamental da rede diamagnética é representado por

$$|\Psi_0\rangle = \prod_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma}^\dagger |0\rangle$$

A criação de um elétron na banda  $d$  nos dá

$$|\Psi\rangle = a_{k\sigma}^{d\dagger} |\Psi_0\rangle$$

A interação entre o elétron  $d$  e a rede diamagnética produz uma perturbação em  $|\Psi\rangle$ , 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

$$S_{k\sigma}^{d\dagger} |\Psi_0\rangle = |\Psi_1\rangle$$

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

A energia dos elétrons  $d$  renormalizados será

$$H_d = \sum_{k\sigma} \epsilon(\vec{k}) S_{k\sigma}^{d\dagger} S_{k\sigma}^d \quad \text{eq(1)}$$

A banda  $d$  é estreita e  $\epsilon(\vec{k})$  aproximadamente constante, se a interação entre os elétrons  $d$  e a rede diamagnética for fraca.

Para a descrição do isolante, passemos à representação de Wannier,

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

Devemos introduzir os operadores de criação e absorção de elétrons localizados na vizinhança de um íon  $R$ :

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

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

substituindo na eq(1), obtemos

$$H_d = \sum_{\vec{R}} \epsilon s_{\sigma}^{\dagger}(\vec{R}) s_{\sigma}(\vec{R}) + \sum_{\vec{R} \neq \vec{R}'} b_{R-R'} s_{\sigma}^{\dagger}(\vec{R}) s_{\sigma}(\vec{R}')$$

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

Uma vez caracterizada a hamiltoniana de quase-partículas  $H_d$ , 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 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

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

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 sais de elementos de transição, é produzida pelos elementos não diagonais de  $H_d$  e corresponde à transferência virtual de um elétron, de um íon a outro.

A energia de perturbação de segunda ordem é

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

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  $s_{\sigma}(\vec{R})$  deverão satisfazer as regras de anticomutação de fermions. Nesse caso é fácil mostrar que

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

$i, j$  designam íons magnéticos.

O termo constante não diz respeito à orientação relativa dos spins  $\vec{S}_i$  e  $\vec{S}_j$ , logo não contribui para as excitações magnéticas. A energia magnética

$$E_M = \sum_{i \neq j} 2 \frac{|b_{ij}|^2}{U} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

corresponde a um acoplamento antiferromagnético. Esse mecanismo de interação é chamado de intercâmbio cinético, e é da ordem de  $100^{\circ}\text{K}$  a  $1000^{\circ}\text{K}$  em sais de metais de transição. Para a maioria dos isolantes antiferromagnéticos  $b/U=0,1$  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.

Vejam 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 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 à interação indireta do tipo Bloembergen-Rowland. Com o formalismo aqui esquematizado podemos obter as fórmulas do segundo capítulo.

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

Nessas considerações utilizamos somente uma única banda e um só orbital  $d$ . De fato há cinco bandas e cinco orbitais (ou sete orbitais  $f$  no caso de terras raras), 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.

*Je traite toujours mon sujet le moins mal qu'il m'est possible; et après y avoir corrigé ce qu'on me fait connaître d'inexcusable, je l'abandonne au public. Si je ne fais bien, qu'un autre fasse mieux; je ferai des vers à sa louange au lieu de le censurer. Chacun a sa méthode: je ne blâme point celle des autres, et me tiens à la mienne*

*ceux qui ne les approuvent pas peuvent se dispenser d'y venir gagner la migraine;*

*Cornelle - La Suivante*

Le cybernanthrope n'investit qu'à coup sûr. Le cybernanthrope cherche un style. Il le trouve, il l'a trouvé parce qu'il l'a fait. C'est le style Prisunic, le style Inno, le style Supermarché.

Le cybernanthrope n'est ni tragique ni comique. Il est cocasse.

L'anthrope devra savoir qu'il ne représente rien et qu'il prescrit une manière de vivre plus qu'une théorie philosophico-scientifique. Il devra perpétuellement inventer, s'inventer, se réinventer, créer sans crier à la création, brouiller les pistes et les cartes du cybernanthrope, le décevoir et le surprendre. Pour vaincre et même pour engager la bataille, il ne peut d'abord que valoriser ses imperfections: déséquilibre, troubles, oublis, lacunes, excès et défauts de conscience, dérèglements, désirs, passion, ironie. Il le sait déjà. Il sera toujours battu sur le plan de la logique, de la perfection technique, de la rigueur formelle, des fonctions et des structures. Autour des rocs de l'équilibre, il sera le flot, l'air, l'élément qui ronge et qui recouvre. Il mènera le combat du réclaire contre le mirmillon, du filet contre l'armure. Il vaincra par le Style.

Henri Lefebvre - Contre les Technocrates

*Mais vous venez de faire une préface.*

*- Du moins est-elle courte.*

*Michel Foucault*

*Histoire de la folie à l'âge classique*

|  |    |
|--|----|
| RESUMO   | 1  |
| AGRADECIMENTOS   | 2  |
| INTRODUÇÃO GERAL   |    |
| Comentários Gerais:  |    |
| Principais Resultados  | 5  |
| CAPÍTULO I   |    |
| Interações Magnéticas Indiretas em<br>Semicondutores Dopados             | 17 |
| CAPÍTULO II  |    |
| Interações Magnéticas Indiretas em<br>Semicondutores Intrínsecos         | 39 |
| CAPÍTULO III   |    |
| Propriedades Magnéticas dos Calcogenetos do Európio                      | 59 |
| CAPÍTULO IV  |    |
| Efeito da Pressão em EuO e EuS   | 71 |
| CAPÍTULO V   |    |
| Campos Hiperfinos e Deslocamentos isoméricos dos Calcogenetos de Európio | 79 |
| APÊNDICE   |    |
| Supercâmbio em Isolantes   | 85 |