UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DO
SISTEMA $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$**

John Carlos Mantilla Ochoa

Tese apresentada ao
Instituto de Física da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Valdir Bindilatti (Orientador) - IFUSP
Prof. Dr. Gerardo Fabian Goya - IFUSP
Prof. Dr. Adilson J. Aparecido de Oliveira - UFSCAR
Prof. Dr. Antonio Yukio Ueta - INPE
Prof.^a. Dr.^a. Margarida Mizue Hamada - IPEN

São Paulo
2004

DEDICATORIA

A mi Padre Miguel y mis hermanos Judith C. y Carlos J., que siempre están presente, estén donde estén, este triunfo es de ustedes.

A mi compadre y amigo Gilberto Gómez, donde quiera que este mil gracias por su ayuda incondicional, estaré siempre agradecido con usted, este triunfo es suyo.

A mi madre Maria M, fuente y fuerza de inspiración gracias madrecita por existir, este es otro presente para ti, te adoro.

A mi esposa Anita, que siempre me da ese aliento para seguir adelante.

A mis hijos, Daniel y Joanni, gracias por existir, que este esfuerzo les ayude a seguir adelante.

A mis hermanos y sobrinos, gracias.

A mis amigos

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Valdir Bindilatti pela orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ewout Ter Haar, pela orientação, auxílio e seu interesse neste trabalho, que muito contribuiu para o término deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Giancarlo Espósito Brito pela colaboração na realização das medidas de difração de raios-X, assim como pelo auxílio nas análises dos dados obtidos, pelas valiosas sugestões, sem as quais este trabalho não teria sido possível, e pela sua amizade.

Ao Prof. Vicente Sagredo da ULA Venezuela, pela ajuda na preparação dos monocristais usados neste trabalho via CVT.

Ao Prof. Dr. Walter Pontuska e Lionel Gamarra, pela colaboração na realização das medidas de EPR.

Ao Prof. Dr. Pedro Kunihiro Kiyohara, pela colaboração na realização das medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura

Ao Profa. Vera Lucia Salvador, pela colaboração nas medidas de Fluorescência de Raios-X.

Ao pessoal do Grupo de Biofísica Molecular do IFUSP-São Carlos, Prof. Dr. Antonio José da Costa Filho, Sheila Gonçalves pela colaboração das medidas de EPR como função da temperatura.

Ao Prof. Dr. Gerardo Goya e ao Dr. José Coaquira, pelas discussões sobre sistemas desordenados, pela boa vontade em auxiliar e pelas valiosas sugestões.

Ao pessoal da Cristalografia, Profa. Márcia Fantini e Antonio Carlos, pela colaboração na realização das medidas de difração de raios-X.

Ao Sr. Renato Cohen, pela ajuda na parte computacional.

Aos técnicos do departamento de Física dos Materiais e Mecânica pela ajuda e pela amizade.

Aos colegas do laboratório: Alessandro Carneiro, Ricardo Faveron, aos amigos da colônia peruana (arequipeños e limeños), Icimone, Willian cañon, Luciana pelo incentivo e apoio.

A minha esposa Anita e meu filho Daniel por seu amor, carinho e apoio constante.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
1. INTRODUÇÃO	1
2. VIDROS DE SPIN	8
2.1. Comportamento Vidro de Spin	8
2.2. Experimentos em Vidros de Spin	14
3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	20
3.1. Preparação das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xIn_2Se_4$	22
3.1.1. Síntese	22
3.1.2. Crescimento	26
3.2. MEV e Fluorescência de Raios-X	31
3.3. Difração de Raios-X	32
3.4. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	35
3.5. Medidas Magnéticas	39
4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS	41
4.1. Caracterização por MEV e Análises EDX	41
4.2. Análises quantitativas por EDXRF	45
4.3. Caracterização através de Difração de raios-X	47
4.3.1. Diagramas de Laue	55
5. CARACTERIZAÇÃO POR EPR	59
5.1. Dependência da largura de linha com a temperatura	64
6. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	68
6.1. Estudo da fase paramagnética	69
6.1.1. Temperaturas de Curie-Weiss	73
6.1.2. Constantes de troca	77
6.2. Estudo da fase Vidro de Spin	83
6.2.1. Susceptibilidade AC	85
6.2.2. Comportamento crítico dinâmico	89
6.2.3. Dependência de T_f com o campo magnético	96
6.2.4. Susceptibilidade não Linear	99
6.2.5. Escalas e obtenção dos expoentes críticos da χ_{nl}	103
7. CONCLUSÕES	110
Referências	112
Lista de Publicações	119
Anexos	120

RESUMO

Neste trabalho de tese é apresentado um estudo sistemático do crescimento e das propriedades magnéticas e estruturais dos compostos semicondutores magnéticos diluídos (SMD) $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$. Amostras monocristalinas com concentrações de Mn $0 \leq x \leq 1.00$ foram obtidas pela técnica de transporte químico em fase vapor (CVT). Através de técnicas de difração de raios-X (padrões de pó e diagramas de Laue), estudou-se a evolução da estrutura desde a fase romboédrica do MnIn_2Se_4 , até a fase tetraédrica do ZnIn_2Se_4 . Observou-se a existência de uma fase pura romboédrica para $x \geq 0.87$, uma fase pura tetragonal para $x \leq 0.25$ e uma mistura destas duas fases para x entre 0.67 e 0.35. Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram obtidos em temperaturas T desde 4 K até 300 K, para diversas concentrações de Mn. Todos os espectros têm o pico de absorção principal centrado em $g=2$. A largura pico a pico da linha de ressonância, ΔH_{pp} , decresce com o aumento da concentração de manganês e com o aumento da temperatura. Este comportamento está intimamente relacionado com a interação de troca entre os íons magnéticos. A partir de análises da dependência de ΔH_{pp} com a temperatura se extraíram estimativas para a temperatura de Curie-Weiss, Θ , e para a temperatura de congelamento T_f das fases de vidro de spin. Medidas da susceptibilidade magnética em modo DC foram realizadas para temperaturas $2\text{K} \leq T \leq 300\text{ K}$. Dos dados de alta temperatura ($T > 100\text{ K}$), resultaram estimativas para o parâmetro Θ , bem como para a concentração x de Mn. Os valores de Θ obtidos destas medidas concordam bem com os obtidos de EPR e foram utilizados para estimar as constantes de troca antiferromagnéticas nos dois extremos de concentração da

série. Nas amostras com alta concentração de Mn, $x \geq 0.67$, irreversibilidades características de uma transição para uma fase de vidro de spin foram observadas em temperaturas abaixo de 4K. Para melhor caracterizar estas transições, medidas da susceptibilidade AC e DC para diversas frequências e campos magnéticos foram realizadas em temperaturas entre 2 e 20 K. A susceptibilidade DC em baixos campos mostra picos agudos em $T_f \sim 2.5, 3.0$ e 3.5 K, respectivamente para as amostras com $x=0.67; 0.87$ e 1.00 . Nas três amostras, observa-se irreversibilidade entre medidas com esfriamento na ausência de campo (ZFC) e em presença de campo (FC). Evidência de um verdadeiro fenômeno de transição de fase é fornecida pelo crescimento da susceptibilidade não linear, χ_{NL} , próximo de T_f . Análises de escala estáticas de χ_{NL} e análises de escala dinâmicas desenvolvidas a partir de dados da susceptibilidade AC resultaram em expoentes críticos consistentes com os obtidos em outros vidros de spin com interação de curto alcance.

ABSTRACT

This work reports a systematic study on the crystal growth and magnetic and structural properties of the diluted magnetic semiconductors (SMD) $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$. Crystals with Mn concentrations $0 \leq x \leq 1.0$ were grown by chemical vapour transport (CVT). Through x-ray powder diffraction patterns and Laue diagrams of single crystal we studied the transformation from the layered rhombohedral structure of MnIn_2Se_4 to the tetragonal structure of ZnIn_2Se_4 . We observe the presence of a purely rhombohedral phase for $x \geq 0.87$, a purely tetragonal phase for $x \leq 0.25$ and a two-phase mixture for x between 0.67 and 0.35. Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy has been performed in the temperature range 4.2 K to 300 K for various concentrations of Mn. All the spectra had the main absorption peak centered at $g=2$. The resonance peak-to-peak line width, ΔH_{pp} , decreases with increasing concentration of manganese and with increasing temperature. This behavior is intimately related with the exchange interaction between magnetic ions. The analysis of the temperature dependence of ΔH_{pp} resulted in estimates for the Curie-Weiss temperature Θ and for the freezing temperature T_f of the spin glass phase. The DC magnetic susceptibility has been investigated in the range between $2\text{K} \leq T \leq 300\text{ K}$. The high temperature data ($T > 100\text{ K}$) gave estimates for the parameter Θ , as well as for the concentration x of Mn. The values of Θ obtained in this way are in good agreement with those obtained from EPR and were used to estimate the antiferromagnetic exchange constants for the two extremes of concentration of the system. For the samples with high concentration of Mn, $x \geq 0.67$, irreversibilities characteristic of a spin glass transition have been observed at temperatures below 4K. To better

characterize this transition, AC and DC susceptibility measurements for different frequencies and magnetic fields were made in the temperature range between 2 and 20 K. The low field AC susceptibility displayed sharp peaks at $T_f \sim 2.5, 3.0$ and 3.5 K for samples with $x = 0.67, 0.87$ and 1.00 , respectively. Irreversibility between zero field cooled (ZFC) and field cooled (FC) DC measurements was observed in the three samples. Evidence of a true phase transition phenomenon is given by the steep increase of the nonlinear susceptibility χ_{NL} when approaching T_f from above. Static scaling analysis of χ_{NL} and dynamic scaling analysis of the AC susceptibility data have been carried out, which yielded critical exponents consistent with those obtained in other spin-glasses with short-range interactions.

1. INTRODUÇÃO

Semicondutores semimagnéticos começaram a ser estudados na década dos sessenta. Porém é nos anos setenta que surge o aumento no estudo destes compostos, motivado pelo crescente desenvolvimento da tecnologia dos semicondutores. Este desenvolvimento possibilitou a preparação de ligas de compostos semicondutores e compostos semicondutores magnéticos, encontrando-se nestes compostos uma série de propriedades únicas do tipo semicondutor e do tipo magnético [Nikiforov K.G. 1999]. Devido à presença de íons magnéticos no composto, existe um momento de spin fortemente localizado, originando um novo tipo de interação de intercambio entre os momentos magnéticos localizados e os elétrons móveis na matriz do semicondutor. A influência desta interação sobre a estrutura de bandas do semicondutor e sobre as propriedades físicas do cristal tem sido estudada desde Galazka [Galazka R. 1988].

Este novo grupo de compostos, conhecidos como semicondutores magnéticos diluídos (SMD), são compostos semicondutores nos quais uma fração dos cátions não magnéticos é substituída por íons magnéticos. O $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$, composto estudado neste trabalho, é um exemplo de tais sistemas: uma fração dos átomos de Zn na matriz ZnIn_2Se_4 é substituída aleatoriamente por íons magnéticos (manganês, neste caso).

1. INTRODUÇÃO

Podemos considerar que um SMD é constituído por dois subsistemas:

1) O subsistema magnético, que consiste de íons magnéticos $3d$ ou $4f$ formando as impurezas magnéticas do sistema.

2) O subsistema eletrónico que consiste dos elétrons s e buracos p nas vizinhanças dos limites das bandas de condução e de valência, respectivamente [Furdyna J.K. 1986].

Os fenômenos mais interessantes nos SMD procedem da interação $sp-d$ entre os subsistemas eletrónicos e magnéticos. Por causa desta interação, uma perturbação no subsistema magnético, por exemplo, a aplicação de um campo magnético ou mudança na temperatura é transmitida ao subsistema eletrónico. Dito comportamento conduz a uma grande variedade de interessantes fenômenos magneto-óticos e de magneto-transporte, tais como rotações de Faraday gigantes, aparição de pólarons magnéticos e magneto-resistência gigante [Furdyna J.K. 1988].

Os SMD cuja rede é composta em parte por íons magnéticos substitucionais têm recebido bastante atenção por vários motivos [Jain M. 1991]:

Propriedades semicondutoras dos SMD, tais como a lacuna de energia (*gap*), a massa efetiva, etc., podem ser modificadas de forma controlada variando a composição do íon magnético.

1. INTRODUÇÃO

Outra característica importante dos SMD é a aleatoriedade na distribuição de impurezas na matriz semicondutoras, o que ocasiona desordem, que geralmente é responsável pelo aparecimento de transições de fase, por exemplo, transições de fase vidro de spin, formação de clusters antiferromagnéticos, etc.

A presença dos íons magnéticos na rede do SMD dá lugar a interações de troca fortes entre os spins dos momentos magnéticos localizados e os spins dos elétrons da banda, responsáveis pelas propriedades específicas dos semicondutores [Furdyna J.K. 1988]. Dita interação afeta as bandas de energia e os níveis das impurezas magnéticas, originando novos efeitos físicos, particularmente na presença de campos magnéticos.

A grande maioria de íons magnéticos utilizados em SMD tem sido Fe^{+2} , Co^{+2} , Mn^{+2} . Entre todos eles, os constituídos pelo íon Mn^{+2} têm sido mais estudados em compostos típicos da família II-VI (CdTe , ZnSe , CdS , etc.), por exemplo, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}_4$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ etc. [Galazka R.R., 1988, Spalek J. 1986], devido à maneira em que o comportamento magnético associado com o manganês pode modificar ou complementar as propriedades semicondutoras [Furdyna J.K., 1989, Shapira Y., 1988]. O fato de que tanto as propriedades magnéticas como as estruturais dos cristais binários sejam bem conhecidas, significa que é possível estudar os mecanismos básicos das interações magnéticas que intervêm no acoplamento entre os spins da banda de condução e o spin localizado dos íons magnéticos. O tipo de acoplamento entre os spins localizados dá como resultado a diferença entre as fases magnéticas (paramagnética, vidro de spin, antiferromagnética, etc.). Por outra parte, cálculos teóricos das constantes de intercâmbio para o íon Mn^{+2} em II-VI

1. INTRODUÇÃO

SMD demonstram que o mecanismo dominante é o de supertroca [Larson B.E. 1988, Larson B.E. 1990].

Estes SMD baseados no íon manganês têm providenciado uma grande quantidade de informação experimental e contribuído em grande medida para o entendimento do comportamento destes materiais. Materiais de gap estreito ou nulo, por exemplo, o $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, foram os primeiros a revelar propriedades ópticas importantes, motivado a que o composto HgTe apresenta-se com gap de energia $E_g = -0,15 \text{ eV}$ a 300 K que muda gradualmente até valores positivos quando a concentração de Mn é aumentada [Manca P. 1983]. A natureza ternária ou quaternária dos SMD prevê a possibilidade de controlar alguns parâmetros, tais como gap de energia ou constantes de rede, ao ser variada a concentração do íon magnético no composto [Nikiforov K.G. 1999].

Na procura de novos materiais semicondutores, tem sido sintetizada uma nova família de compostos do tipo $\text{II-III}_2\text{-VI}_4$ [Hahn H. 1955]. Geralmente estes compostos são caracterizados por uma variedade de estruturas cristalinas em concordância com a composição cátion-anion e pela preferência do cátion de posicionar-se nos sítios com coordenação tetraédrica ou octaédrica [Philipsborn H. 1971]. Entre estes compostos ternários, dependendo do número de sítios octaédricos e tetraédricos para os cátions, podem-se encontrar três principais tipos de estrutura: estrutura cúbica do tipo espinel, estrutura tetragonal defectiva e a estrutura romboedral.

As duas últimas estruturas são concretizadas nos extremos do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$. A estrutura tetragonal defectiva na qual cristaliza um dos

1. INTRODUÇÃO

extremos da serie é $I\bar{4}2m$ para ZnIn_2Se_4 , apresentando os seguintes parâmetros de rede $a= 5.705 \text{ \AA} = b$ e $c= 11.448 \text{ \AA}$. e $c/a= 2.0$ [Gastaldi L. 1987, Marsh R.E 1988]. Esta estrutura é constituída de vacâncias fixas posicionadas em lugares especiais com átomos metálicos distribuídos aleatoriamente dentro da sub-rede catiônica. Cada átomo de Se se encontra rodeado por uma vacância e três sítios ocupados por um átomo metálico na razão 2/3 de In e 1/3 de Zn.

Entre os estudos realizados em compostos SMD $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{Te}_4$ [Morón M.C., 1999] encontra-se que o sistema apresenta estruturas diferentes dependendo da concentração do íon Mn. Para $x \geq 0.63$ a estrutura é tetragonal defectiva grupo espacial $I-4$, já para $x \leq 0.48$ o sistema apresenta o grupo espacial $I\bar{4}2m$. Propriedades magnéticas revelam que o sistema apresenta comportamento de vidro de spin em concentrações $x > 0.5$ em temperaturas entre $2.1 \text{ K} \leq T \leq 3.2 \text{ K}$.

Posteriormente estudos realizados em compostos $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ [Goya G., 2001] revelaram que o sistema apresenta a estrutura tetragonal defectiva grupo espacial $I\bar{4}2m$. As propriedades magnéticas mostram comportamento de vidro de spin para concentrações $x > 0.5$ em temperaturas entre $2.5 \text{ K} \leq T \leq 3.8 \text{ K}$.

Para o outro extremo do sistema, MnIn_2Se_4 , a estrutura é do tipo romboedral, com grupo espacial $R\bar{3}m$ e parâmetros de rede $a= b = 4.051 \text{ \AA}$ e $c= 39.464 \text{ \AA}$ [Döll G. 1990, Range K. J. 1991]. Nesta estrutura laminar, a célula unitária é constituída de três camadas com acoplamento de Van der

1. INTRODUÇÃO

Walls. Cada camada consiste de quatro lâminas de Se numa sequência ABCA, de tal forma que os cátions são situados entre as camadas de Se que apresentam sítios com coordenação tetraédrica e coordenação octaédrica. Nesta estrutura existe uma desordem catiônica, motivada pela ocupação de ambos os sítios tanto por íons Mn^{+2} quanto por In^{+3} .

Propriedades magnéticas em compostos monocristalinos laminares MnAl_2S_4 e MnAl_2Se_4 com mesma estrutura romboedral $R\bar{3}m$ foram estudadas por Viticoli [Viticoli S. 1986]. Nesses compostos não há desordem catiônica. Os íons de Mn são localizados nos sítios com coordenação octaédrica, e o Al ocupa os sítios com coordenação tetraédrica. Medidas da susceptibilidade magnética em função da temperatura demonstraram que os valores da temperatura de Curie-Weiss são negativos (-163 K, -127 K) indicando a predominante interação antiferromagnética entre os íons de Mn^{+2} .

Em compostos policristalinos MnIn_2Se_4 [Döll G., 1991] medidas da susceptibilidade em função da temperatura desde 2 até 300 K, revelaram que o sistema comporta-se de modo paramagnético para toda a faixa de temperatura não evidenciando nenhum ordenamento magnético.

Para compostos policristalinos do tipo $\text{MnIn}_{2-2z}\text{Ga}_{2z}\text{Se}_4$ [Tovar R. 2002] com $z=0$ (MnIn_2Se_4), medidas da susceptibilidade magnética em função da temperatura revelaram irreversibilidade à temperatura aproximada de 2.5 K, comportamento que poderia ser atribuído a uma transição de fase vidro spin.

Em recentes trabalhos [Woolley J.C. 1995, Quintero M. 1997], o comportamento magnético foi estudado em compostos do tipo MnGa_2Se_4 e

1. INTRODUÇÃO

MnIn_2Te_4 . Encontrou-se que no composto MnGa_2Se_4 , os átomos de Mn e Ga/In são ordenados na estrutura tetragonal dentro da subrede catiônica. As propriedades magnéticas mostram um comportamento quase ideal de material antiferromagnético. No entanto, para o MnIn_2Te_4 observou-se comportamento típico de material vidro de spin.

Para o presente trabalho, nosso interesse centra-se no estudo das propriedades estruturais e magnéticas do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$. Como já mencionamos anteriormente, estes compostos apresentam diferentes estruturas cristalográficas. Entretanto, até o presente momento há poucos resultados na literatura, tanto sobre as propriedades cristalográficas em que variações estruturais são induzidas através de substituições catiônicas, como sobre propriedades magnéticas. Foi preparada uma série de amostras na qual foi substituído o íon zinco pelo manganês $0.01 \leq x \leq 1.0$. Todas as amostras foram obtidas através da técnica de crescimento por transporte químico em fase vapor (CVT). A variação estrutural foi analisada através de espectros de raios-X pela técnica de difração em pó e por diagramas de Laue. Foram realizadas medidas de espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) como função da temperatura e analisada a dependência da largura de linha com a temperatura, para visualizar a dinâmica do sistema. Por último, estudamos o comportamento da transição vidro de spin, a partir de medidas da susceptibilidade magnética DC e AC. Espera-se que os resultados destas investigações possam contribuir para um melhor entendimento das propriedades cristalográficas e magnéticas nesta família de semicondutores semimagnéticos diluídos.

2. VIDROS DE SPIN

2.1.Comportamento Vidro de Spin.

Dentro dos diferentes tipos de ordem magnética que são encontrados em sistemas magnéticos, como paramagnética (PM), antiferromagnética (AFM), ferromagnética (FM), etc. [Cullity D.B. 1972], existe a ordem magnética definida como Vidro de Spin (SG), geralmente observada em baixas temperaturas [Mydosh J.A., 1993, Chowdhury D. 1986].

Este novo comportamento pode ser definido como um sistema magnético com interações mistas entre momentos magnéticos e em conflito devido à desordem. O vidro de spin é caracterizado por um congelamento aleatório, porém cooperativo, em uma temperatura bem definida T_f ou T_{irr} (temperatura de congelamento). Abaixo de T_f aparece um estado metaestável e altamente irreversível sem ordenamento de longo alcance espacial convencional (ferro ou antiferromagnético) [Montenegro F., 1988, Villain J. 1980].

Inicialmente a ordem vidro de spin foi observada por Canella, Mydosh e Budnick [Canella 1971] em ligas binárias metálicas diluídas de AuFe. Este comportamento também foi observado em outras ligas binárias como CuMn, AgMn, AuMn e CrMn [Guy C.N. 1978, Bitoh T. 1996, Huang C.Y., 1985].

2. VIDROS DE SPIN

Convencionalmente nestes compostos a interação entre os momentos magnéticos 3d é de longo alcance, sendo atribuído um comportamento oscilante de J_e entre valores positivos ou negativos na medida que a distância entre os momentos magnéticos aumenta. Esta interação conhecida como interação RKKY resulta na competição entre interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas [Peter J. 1982]. O sinal da interação (FM ou AFF) é sensível à distância entre as impurezas, $\vec{r}_{ij}$, e seu valor está escalado por uma constante de rede, a qual, no caso de vidros de spin, é pequena comparada com a distância média entre impurezas [Canella V. 1972]. Poderia se dizer que uma característica interessante para este tipo de sistemas é que a constante de troca J é da forma $J(\vec{r}_{ij})$ e fortemente dependente da separação entre as impurezas. Para discussões mais detalhadas da interação RKKY em sistemas desordenados nós nos referimos à literatura [Kaneyoshi T., 1975, Levy P.M., 1986].

A combinação desordem mais frustração nas interações de troca é ingrediente essencial de um vidro de spin. O conceito de frustração pode ser facilmente entendido através do exemplo de uma rede triangular composta de spin de Ising com interação antiferromagnética como mostra a figura 2.1. Pode-se apreciar que não é possível satisfazer todas as três ligações simultaneamente, já que existem dois spins alinhados em direções opostas, resultando em conflito para um terceiro spin.

Geralmente a frustração se refere à situação, na qual o sistema apresenta competição de interações que não podem ser satisfeitas simultaneamente. Com relação à desordem, esta é devida a impurezas magnéticas distribuídas de

2. VIDROS DE SPIN

maneira aleatória no material alterando as propriedades magnéticas. Normalmente existem duas maneiras de formar um sistema magnético desordenado. A primeira consiste em desordem “quenched,” situação onde a desordem é independente do tempo (impurezas estáticas). O segundo método é desordem “annealed” que ocorre em sistemas dependentes do tempo (impurezas móveis) [Tholence J.L. 1977 e Kennett M.P., 2002]. Nos semicondutores magnéticos diluídos a desordem ocupacional do Mn introduz a desordem “quenched”.

Figura 2.1. Representação esquemática do efeito de frustração numa rede triangular.

Esses ingredientes levam ao aparecimento de multi-degenerescências no estado fundamental. Isto é, várias configurações de quase equilíbrio associadas a mínimos de energia separados uns dos outros por barreiras

2. VIDROS DE SPIN

energéticas que podem ser eventualmente ultrapassadas pelo efeito da agitação térmica [Mydosh A.J., 1993].

A pergunta básica sobre a natureza do acoplamento entre dois íons de um material vidro de spin é considerada um problema não resolvido. Porém sabe-se que a causa que permite o ordenamento antiparalelo num antiferromagneto é o tipo de interação interna entre os momentos magnéticos. Procurando explicar as propriedades dos vidros de spin, foi desenvolvida uma série de modelos teóricos, a grande maioria baseados no modelo proposto por Edwards e Anderson (EA) em 1975. Neste modelo, em lugar de considerar a aleatoriedade nas posições dos spins, esta foi transferida inteiramente para as interações. EA propuseram um modelo baseado no hamiltoniano:

$$H = -\sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j - g\mu_B \vec{H} \cdot \sum_i \vec{S}_i \quad 2.1$$

onde spins clássicos $\vec{S}_i$ são colocados em sítios de uma rede regular. $\vec{H}$, é o campo externo e a interação de troca J_{ij} só depende da separação dos sítios i e j . A desordem é introduzida a partir de uma distribuição gaussiana das constantes de troca J_{ij} :

$$P(J_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{J}^2}} \exp\left[-\frac{(J_{ij} - J_0)^2}{2\bar{J}^2}\right],$$

onde $\bar{J}$ é a largura e J_0 é a média desta distribuição de ligações. Considerando que, abaixo de T_f um dado spin apontando numa certa direção tem uma

2. VIDROS DE SPIN

probabilidade finita por um longo período de tempo de ser encontrado nesta mesma direção, EA propuseram um novo parâmetro de ordem que caracteriza o estado dinâmico, e é dado pela expressão

$$q_{EA}(t) = \overline{\langle S_i(t).S_i(0) \rangle} \quad 2.2$$

onde $\langle \dots \rangle$ representa a média termodinâmica e a barra superior é a média na população de spins S . Na expressão 2.2, q_{EA} descreve correlações no tempo ao invés das correlações de longo alcance [Edwards S.F., 1975, Chowdhury D. 1986 Montenegro F., 1988]. Apesar da aparente simplicidade do modelo EA, uma solução analítica completa para o modelo não foi encontrada.

Um novo modelo foi introduzido por Sherrington e Kirkpatrick (SK) (1975), formulado para spins de Ising com interações de longo alcance. A interação de longo alcance implica que a teoria de campo médio seja exata para o modelo SK. Portanto o modelo SK pode ser considerado vidro de spin com alcance infinito. Apesar destas drásticas suposições, o modelo SK mostra uma autêntica assinatura de comportamento vidro de spin e poderia providenciar desenvolvimentos conceituais inestimáveis para a teoria [Kennett M.P., 2002]. A solução desse modelo na fase de baixas temperaturas é caracterizada por um único parâmetro definido por

$$q_{SK} = \left[\overline{\langle S_i \rangle_T^2} \right] \quad 2.3$$

2. VIDROS DE SPIN

tal que q_{SK} se anula em T_f e se iguala a unidade em $T=0$. A solução do modelo SK foi posteriormente mostrada por Almeida e Thouless (AT) [Almeida J.R.L., 1978] resultando ser instável abaixo da temperatura de congelamento. Uma solução estável foi encontrada através do mecanismo de truque das replicas introduzido por Parisi (1979), onde a permutação das simetrias é espontaneamente quebrada na fase vidro de spin [Parisi G., 1979].

Estes modelos concordam com a existência de um pico na susceptibilidade magnética como função da temperatura e propõem a idéia de uma transição de fase vidro de spin, sendo aplicados em medidas experimentais para avaliar os expoentes críticos que caracterizam o estado vidro de spin e as linhas críticas de transição. Para o presente trabalho a existência e a natureza da transição de fase em $Zn_{1-x}Mn_xIn_2Se_4$ é um dos pontos de discussão. No capítulo 6 é apresentado o estudo acerca do comportamento crítico de vidro de spin e a determinação dos expoentes críticos.

2.2. Experimentos em Vidros de Spin

Diferentes técnicas experimentais têm sido utilizadas na determinação do comportamento de vidro de spin. Do ponto de vista experimental todos os sistemas com comportamento vidro de spin podem ser identificados pelas seguintes características [Chowdhury D., 1986, Mydosh]:

- i) A curva de susceptibilidade AC, em baixo campo e baixa frequência, apresenta um pico agudo em uma temperatura T_f . Este pico é arredondado ao se aplicar um campo magnético pequeno.
- ii) Abaixo da temperatura de congelamento, T_f , a magnetização (M) e a susceptibilidade DC (χ) são fortemente dependente da história. M e χ medidas após o esfriamento a campo nulo (ZFC) são diferentes das quantidades medidas no procedimento de resfriamento com campo aplicado (FC).
- iii) A susceptibilidade magnética DC começa a ter desvios da lei de Curie-Weiss, na fase paramagnética, em temperaturas bem acima do T_f .
- iv) Nenhuma anomalia é observada no calor específico.
- v) Abaixo de T_f , são observados efeitos de histerese e remanência magnética que decai lentamente com o tempo.

2. VIDROS DE SPIN

vi) Abaixo de T_f , é observada a ausência de ordem magnética de longo alcance por medidas de espalhamento de nêutrons.

Na figura 2.2 apresentamos resultados de processos “zero field cooling” (ZFC) e “field cooling” (FC). Este comportamento é característico de um sistema que relaxa, quer dizer, a magnetização evolui no tempo devido às barreiras de potencial que separam os diferentes estados de energia. Então, o processo de ZFC nos leva a condições de não equilíbrio correspondentes a estados locais metaestáveis [Fiorani D. 1988, Huang C.y., 1985].

Figura 2.2. Susceptibilidade magnética DC versus temperatura para a liga CuMn. (a e c FC, b e d ZFC) [Nagata S. 1979].

No gráfico 2.3 podemos apreciar o comportamento vidro de spin através de medidas de susceptibilidade magnética alternada AC (χ_{AC}) [Canella V.

2. VIDROS DE SPIN

1972]. Como mencionamos anteriormente, o campo magnético pode ser pequeno e a frequência pode ser variada.

Figura 2.3. (a) Susceptibilidade AC da liga AuFe para $1 \leq x \leq 8$ [Canella V. 1972].
(b) Susceptibilidade em fase (χ') do composto CuMn para frequências entre 1.33 KHz e 2.6 Hz.

Observa-se o crescimento em magnitude do pico e sua mudança para altas temperaturas na medida em que a concentração de Fe é aumentada. Uma outra característica que pode ser observada é a mudança do pico para temperaturas altas com o crescimento da frequência de medida (fig. 2.3.b). Uma medida desta mudança na temperatura T_f é obtida por meio de razão $(\Delta T_f / T_f \Delta(\log f))$. Na tabela 2.1, podem-se apreciar estas quantidades para alguns sistemas com comportamento vidro de spin e para o composto superparamagnético $\alpha\text{-(Ho}_2\text{O}_3\text{)(B}_2\text{O}_3\text{)}$. Pode-se observar a diferença em magnitude, sendo pequena para vidros de spin canônicos. Esta mudança de T_f

2. VIDROS DE SPIN

em frequência expressa um bom critério para distinguir um vidro de spin canônico de um material superparamagnético.

Tabela 2.1. Mudança de frequências de T_f (definida como o máximo na susceptibilidade AC χ') para diferentes vidros de spin [Mydosh J.A 1993].

Sistema	$(\Delta T_f/T_f \Delta(\log f))$
CuMn	0.005
AuMn	0.0045
AgMn	0.006
PdMn	0.013
NiMn	0.018
AuFe	0.010
(EuSr)S	0.06
(FeMg)Cl ₂	0.08
a-(Ho ₂ O ₃)(B ₂ O ₃)	0.28

Um teste relevante do comportamento crítico tem sido relacionado à análise da dependência em frequência e temperatura das componentes em fase ou fora de fase da susceptibilidade magnética AC perto da temperatura de congelamento T_f . Quando aproximamos da temperatura de congelamento do vidro de spin, o tempo de relaxação característico τ dos momentos magnéticos individuais poderiam mostrar um decremento critico, caracterizado por uma lei de potencia $\tau \sim \xi^z$, onde ξ é a longitude de correlação e z é o expoente de escala dinâmico. Aqui a longitude de correlação ξ esta relacionado com a

2. VIDROS DE SPIN

temperatura reduzida $t=(T_f-T_c)/T_c$, onde T_f é a temperatura de congelamento, de acordo com a hipótese de escala $\xi \sim \tau^\nu$, onde ν é o expoente crítico, de modo que [Zhou Y., 1989]

$$f = f_0 t^{z\nu} \quad 2.4$$

tal que $z\nu$ são expoentes críticos, f_0 é o inverso do tempo de relaxação macroscópico, e $t=(T-T_f)/T_f$ é a temperatura reduzida e T_f a temperatura de congelamento. Uma maneira de estudar a transição de fase tem sido caracterizada por leis de escala dinâmica [Leclercq B., 1993, Zhou Y., 1989] expressa da seguinte maneira,

$$\chi''(\omega, T) \sim t^\beta F[\omega t^{-z\nu}] \quad 2.5$$

onde $F(x)$ é uma função universal de escala característica. Para a obtenção de um bom escalado é realizada uma larga faixa de valores combinados $T_f, z\nu$. Na tabela 2.2. é apresentado um conjunto de expoentes críticos para diferentes compostos com comportamento vidro de spin.

2. VIDROS DE SPIN

Tabela 2.2. Expoentes críticos para diferentes sistemas vidros de spin.

Sistema	γ	β	$z\nu$	Referências
$\text{Zn}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$		1.0 ± 0.2	10 ± 2	Zhou Y., 1989
$\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$	3.3 ± 0.3	0.9 ± 0.2	9.7	Leclercq B., 1993
$\text{Hg}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$		0.8 ± 0.1	9.5 ± 0.5	Continentino M., 1986
$\text{Eu}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{S}$	2.1	1.17 ± 0.11	9 ± 1.7	Bontemps N., 1984

Na atualidade existe uma grande variedade de compostos SMD que apresentam muitas das propriedades vidros de spin já anteriormente mencionadas [Binder K. 1986, Chowdhury D. 1986]. Para o presente trabalho, nosso objetivo principal é estudar as propriedades físicas do composto $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$. A partir das discussões mostradas acima, acredita-se que a substituição do íon zinco pelo íon manganês na matriz ZnIn_2Se_4 fornece informações importantes a respeito da transição da fase paramagnética à fase vidro de spin.

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

As amostras do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ utilizadas no presente trabalho foram produzidas com a técnica de transporte químico em fase vapor (CVT) [Schäfer H. 1964]. Os compostos estudados são semicondutores magnéticos diluídos, onde uma fração dos cátions é substituída por átomos magnéticos, Mn em nosso caso. As amostras produzidas desde $x=1.0$ até $x= 0.01$. O crescimento foi realizado no Laboratório de Magnetismo em Sólidos da Faculdade de Ciências da Universidade dos Andes, Venezuela.

Na primeira parte deste estudo foram realizadas medidas de Fluorescência de Raios-X (EDXRF) com a finalidade de determinar o conteúdo de Mn. As medidas foram realizadas no *Centro de Lasers e Aplicações do IPEN*. Foram também feitas micrografias e análises qualitativa dos elementos químicos constituintes EDS (Energy-Dispersive Spectrometer) no Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) nas amostras em forma de monocristal com a finalidade de avaliar a morfologia, qualidade, e orientação do crescimento. Estas medidas realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IFUSP. Também foi realizado nas amostras em forma de pó medidas de difração de raios-X com o objetivo de acompanhar a formação da fase desejada, determinar os parâmetros de rede, avaliar a transformação de fase. Foram realizados diagramas de Laue, nas amostras em forma de monocristal, com o objetivo de determinar as fases cristalográficas do sistema. As medidas foram realizadas nos Laboratórios de Cristalografia do IFUSP em São Paulo e São Carlos. Foram realizados espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) em função da concentração e da temperatura

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

no intervalo desde 4 K até 300 K. As medidas de EPR foram realizadas no Laboratório Física do Sistemas Amorfo do IFUSP (São Paulo) e no Grupo de Biofísica Molecular do IFUSP (São Carlos). Por último, com o objetivo de estudar o comportamento magnético do Mn no sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$, foram realizados estudos da susceptibilidade magnética DC e AC como função da temperatura e da concentração de Mn nas amostras em forma de monocristal. As medidas foram realizadas num magnetômetro do tipo SQUID pertencente ao IFUSP.

Na próxima seção serão apresentadas as técnicas de caracterização das amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ empregadas neste trabalho de doutorado. Será feita uma descrição do procedimento experimental do crescimento e das diferentes técnicas de caracterização.

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

3.1. Preparação das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$.

A obtenção dos monocristais foi realizada pela técnica de transporte químico em fase vapor (CVT) com agentes transportantes cloreto de alumínio (AlCl_3) e iodo (I_2) [Döll G. 1990 e Sagredo V. 1998]. Para a obtenção dos cristais foram usando elementos com alta pureza (5N). O procedimento de crescimento consiste de duas etapas: síntese do composto na forma policristalina e crescimento dos monocristais. Cada uma destas etapas é descrita a seguir.

3.1.1. Síntese

A síntese consiste na preparação do composto $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ na forma policristalina, no interior de cápsulas de quartzo (Fig. 3.1).

Previamente as cápsulas foram submetidas a tratamento de limpeza, cuja finalidade é eliminar toda contaminação que pudesse afetar a reação química dos elementos no interior da cápsula durante o processo de síntese. Esta limpeza consiste na lavagem das cápsulas com HNO_3 por 48 horas, remoção do HNO_3 com água destilada e secagem a 100°C por 24 horas.

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Figura 3.1. Desenho representativo de uma cápsula de quartzo usado para a obtenção de compostos policristalinos.

Em seguida, as cápsulas foram submetidas a um processo de pirólise, que consiste na decomposição de um composto orgânico (nosso caso acetona CH_3COCH_3) nas paredes internas das cápsulas, para evitar reações químicas dos componentes com o material da cápsula. O procedimento consiste em colocar uma certa quantidade de acetona no interior da cápsula por 24 horas. Posteriormente é removido o líquido e a cápsula é aquecida externamente com um maçarico enquanto gira sob seu eixo longitudinal, logrando-se depositar sob a superfície interna da cápsula uma capa de carbono, como pode ser visto na figura 3.2.

Para o processo de síntese, colocam-se quantidades dos elementos químicos constituintes (Zn, Mn, In, Se) obtidas por cálculo estequiométrico no interior de uma cápsula de quartzo. Tipicamente foram preparadas 2g de cada material. Posteriormente a cápsula é selada a vácuo à pressão de 10^{-5} Torr. Para a reação química utilizou-se um forno vertical (Fig. 3.3). O procedimento foi realizado da maneira descrita a seguir.

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Figura 3.2. Fotografia representativa do processo de pirólise realizado nas cápsulas de quartzo, procedimento que permite uma melhor obtenção de compostos policristalinos.

1) Inicialmente o forno é aquecido desde a temperatura ambiente até 200°C, onde é mantido por 24 horas para evitar possível explosão devida a altas pressões de vapor dos elementos constituintes [Hartmann H. 1977].

2) Transcorrido este tempo, a temperatura é aumentada lentamente de forma controlada (100°C por dia) até alcançar a temperatura de 1000°C, a qual é mantida por 72 horas.

3) Posteriormente começa o processo de esfriamento, no qual a temperatura é diminuída lentamente de forma controlada (100°C por dia) até alcançar a temperatura de 300°C. Nesta temperatura a cápsula é retirada e esfriada bruscamente (quenching). O tempo total de duração da síntese é aproximadamente de 12 dias.

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Figura 3.3. Fotografia representativa do forno vertical para o processo de sínteses.

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

3.1.2.Crescimento

O crescimento de monocristais tem como objetivo fundamental a obtenção de um composto monocristalino e monofásico. Para a obtenção de monocristais semicondutores existem diferentes técnicas, entre as quais temos [Radautsan S.I., 1982, Böttcher K., 1995, Pajaczowska A., 1980]:

1. Métodos de crescimento desde a fase vapor:
 - a) técnica de sublimação do material,
 - b) técnica de transporte químico (CVT).
2. Métodos de crescimento desde a fase líquida:
 - a) técnica de Bridgmann,
 - b) técnica de fusão por zona,
 - c) técnica de arraste.

Em qualquer das técnicas mencionadas, seu funcionamento é regido por diferentes fatores termodinâmicos que permitam o crescimento dos monocristais, entre os quais podemos citar a pressão de vapor do material, o ponto de fusão, a volatilidade e a congruência da fundição do material [Philipsborn H.V. 1971].

Para o presente trabalho o crescimento de monocristais realizou-se mediante a técnica de transporte químico (CVT) em fase vapor em cápsula fechada. Esta técnica foi escolhida já que os cristais são de ótima qualidade cristalográfica, o que favorece uma boa distribuição dos átomos magnéticos.

O princípio do transporte químico em cápsula fechada com um gradiente de temperatura é uma reação na qual os reagentes em fase condensada (sólida) reagem com uma fase gasosa.

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

As reações podem ser esquematizadas através da equação [Spear K.E. 1972]:

onde o A(s) representa o sólido, B(g) o gás transportante e C os gases formados da reação de A e B. A mudança nas condições de equilíbrio requerida para ensejar uma reação heterogênea pode ser alcançada por diferença de temperatura, pressão ou atividade diferente dos sólidos. Transporte químico através de um gradiente de temperatura é comumente usado.

Na figura 3.4, é mostrado o esquema para o procedimento de transporte químico.

Figura 3.4. Diagrama esquemático do crescimento de monocristais mediante a técnica CVT. No processo crescimento $T_2 > T_1$.

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Para a obtenção dos monocristais foram usados dois tipos de agentes transportantes: o AlCl_3 para compostos com alta concentração de Mn ($x > 0.5$) [Döll G. 1990] e o I_2 para compostos com baixa concentração de Mn ($x < 0.5$) [Sagredo V. 1998]. Aproximadamente 5 mg/cm^3 de AlCl_3 e 4 mg/cm^3 I_2 foram acrescentados dentro de ampolas com dimensões aproximadas de 20 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro.

O material sintetizado é pulverizado e introduzido em cápsulas previamente lavadas com os ácidos usados para lavar as cápsulas de síntese, juntamente com o agente de transporte necessário. Posteriormente as cápsulas são seladas a vácuo.

A cápsula é colocada no interior de um forno de crescimento de forma cilíndrica o qual consta de duas zonas de temperatura. O forno é inclinado de um ângulo aproximado de 15° , para ajudar no processo de convecção térmica, principal mecanismo de condução da massa gasosa, (figura 3.5).

Figura 3.5. Fotografia de fornos de duas zonas usados para o crescimento dos monocristais.

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Neste forno, é estabelecida uma diferença de temperatura de 50°C entre os extremos da cápsula a qual é colocada de forma simétrica na zona central do forno. As temperaturas extremas utilizadas para o crescimento foram $T_2=950^\circ\text{C}$ (temperatura do material sintetizado) e $T_1=900^\circ\text{C}$ (temperatura de crescimento), para compostos com alta concentração de Mn ($x > 0.5$). Para compostos com baixa concentração de Mn ($x < 0.5$), $T_2=800^\circ\text{C}$ e $T_1=850^\circ\text{C}$. O controle de aquecimento e esfriamento levou-se a cabo mediante dois controladores de temperatura. O procedimento foi realizado da maneira descrita a seguir.

Inicialmente o forno é aquecido desde a temperatura ambiente até 200°C, onde é mantido por 24 horas. Posteriormente a temperatura é aumentada 100°C por dia de forma controlada, com a diferença de temperatura de 50°C, até alcançar as temperaturas desejadas que são mantidas por 72 horas.

Posteriormente no processo de esfriamento, a temperatura é diminuída lentamente de forma controlada (100°C por dia) até alcançar a temperatura de 300°C. Nesta temperatura a cápsula é retirada e esfriada bruscamente (quenching).

Os cristais obtidos são laminares, com tonalidade de cor negra, e muito flexíveis. Os cristais são de vários tamanhos, com dimensões de área aproximada de 1 cm² e espessuras entre 20 e 30 μm. Na figura 3.6, pode-se apreciar fotografia de alguns dos monocristais obtidos em diferentes concentrações de Mn. Em ditas fotografias aprecia-se que o crescimento dos monocristais é do tipo laminar.

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

$x=0.90$

$x=0.70$

$x=0.30$

Figura 3.6. Monocristais de composto $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ com concentrações nominais $x=0.90$, 0.70 e 0.30 . Obtidos através da técnica CVT. Pode-se observar que o crescimento é do tipo laminar.

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

3.2. MEV e Fluorescência de Raios-X

A caracterização das amostras através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) permite a análise superficial, assim como a análise qualitativa em regiões específicas. Neste trabalho, é utilizado o (MEV) com a finalidade de avaliar qualitativamente a quantidade de elementos constituintes e, por meio de micrografias, obter informação referente ao tipo de crescimento. O equipamento usado foi, um microscópio de varredura marca Jeol, modelo JSM 840 A. Para a análise qualitativa dos elementos componentes da área irradiada foi utilizado um EDS (Energy-Dispersive Spectrometer) anexado ao microscópio (Espectroscópio de Raios-X por energia dispersiva, CEDS, marca Link Analytical, modelo AN10/55S, pertencente ao IFUSP). Para a obtenção das micrografias as amostras foram colocadas numa porta amostras e revestidas com uma camada muito fina de material condutor eletrônico (Au). Esta camada contribui para a obtenção das imagens. Posteriormente, para as micro análises, foi colocada uma deposição de carbono em alto vácuo. Para a realização das medidas no MEV contamos com a colaboração do *Dr. Pedro Kunihiro Kiyohara*.

Posteriormente foi usado o método de Fluorescência de Raios-X, método analítico quantitativo multi-elementar, baseado nas medidas das intensidades dos raios-X característicos emitidos por elementos que constituem a amostra. Para provocar a emissão de raios-X característicos a excitação pode ser feita de várias maneiras: excitação por partículas aceleradas como elétrons, prótons ou íons, excitação por raios-X, etc.

Os raios-X incidentes excitam os átomos constituintes da amostra, que por sua vez emitem linhas espectrais com energias características cujas intensidades estão relacionadas com a concentração. Estas energias são

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

medidas por dois sistemas: dispersão por comprimento de onda (WDXRF wavelength dispersive X-ray fluorescence), que se baseia na Lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$) e dispersão por energia (EDXRF, energy dispersive X-ray fluorescence), também conhecida como fluorescência de raios-X, que utiliza um detector eletrônico de alta resolução com refrigeração tipo PUTE.

Ambos os sistemas permitem análises químicas multi-elementares, rápidas, não destrutivas, sem o uso de curvas de calibração individuais (por meio do método de parâmetros fundamentais), preparação simplificada de amostras e limites de detecção comparáveis às técnicas de absorção/emissão atômica (AES) e suas variantes.

Em nossas amostras foram determinadas as composições químicas, utilizando o sistema EDXRF 900 marca *Shimadzu*, pertencente ao *Centro de Lasers e Aplicações do IPEN*, pelo método de parâmetros fundamentais. Para a obtenção das medidas de EDXRF contamos com a colaboração da *Dra. Vera Lucia Salvador*.

3.3. Difração de Raios-X.

Os monocristais foram caracterizados por técnicas de raios-X. Estas caracterizações foram realizadas mediante a técnica de difração em pó e pelo método de digrama de Laue.

Os diagramas de Laue foram realizados nas amostras na forma monocristalina com diferentes concentrações de Mn. Os mesmos foram obtidos usando o aparelho de Laue pertencente ao Laboratório de Cristalografia do IFUSP, em modo de transmissão, usando radiação Cu K α , com uma corrente de 20 mA e voltagem de 40 kV. As imagens foram gravadas em películas fotográficas com dimensões 100 mm x 86 mm,

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

colocadas a uma distancia de 30 mm do cristal. O tempo de exposição foi de 30 minutos à temperatura ambiente. Na figura 3.7, pode-se apreciar o esquema do Aparelho de Laue.

Figura 3.7. Aparelho de Laue. Podem-se apreciar os componentes usados para a obtenção de diagramas de Laue (A amostra, B= tubo de feixe de raios-X, C= beam stopper e D= lamina).

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Para a obtenção dos difratogramas de pó, os monocristais em diferentes concentrações de Mn foram pulverizadas e colocadas no difratômetro Rigaku, pertencente ao laboratório de cristalografia do IFUSP. As condições usadas para a obtenção dos padrões de difração foram as seguintes: radiação CuK_α com comprimento de onda $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ com filtro de Ni, uma corrente de 20 mA e voltagem de 40 kV. As medidas foram feitas no intervalo angular $10 \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com passo angular de $0.05^\circ/10\text{s}$. É importante ressaltar que as medidas foram feitas a temperatura ambiente. Na figura 3.8, é mostrado o difratômetro Rigaku utilizado para a obtenção dos espectros de raios-X.

Figura 3.8. Difratômetro Rigaku, sistema usado para medidas de raios-X em pó

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

3.4. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

O fenômeno de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) aparece em sistemas de partículas que possuem elétrons desemparelhados. Nesse caso eles tem um momento magnético total μ e um momento angular J , devido ao momento angular orbital L e ao momento angular de spin S .

A EPR é a espectroscopia de absorção de microondas através da transição induzida por um campo magnético entre dois níveis de energia de spin, pertencentes a um elétron desemparelhado (spin $S = 1/2$) ou a um sistema contendo alguns elétrons, cujo spin total é diferente de zero.

A característica principal desta técnica é que sua interação direta é com o elétron desemparelhado, o que faz que a técnica seja de caracterização microscópica e pontual, provindo assim sua grande importância no estudo do efeito sobre o átomo do entorno em que se encontre [Oseroff S.B. 1982].

Em um material paramagnético, os elétrons desemparelhados podem ser considerados relativamente livres, sem nenhuma interação entre eles, com spin orientados aleatoriamente. A aplicação de um campo magnético externo alinha os momentos magnéticos dos elétrons na direção paralela ou antiparalela ao campo, gerando níveis de energia. Se o íon paramagnético no material possui número quântico de spin $S=1/2$, o número quântico $m_s = \pm 1/2$, o que implica duas possibilidades para as auto energias dos spin eletrônicos. A diferença de energia ΔE entre estes estados é então:

$$\Delta E = g\mu_B H,$$

sendo μ_B o magnéton de Bohr e g um fator característico do íon paramagnético. Parâmetro importante, porque os elétrons desemparelhados em diferentes ambientes tem fator g ligeiramente diferentes, resultando no

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

surgimento de sinais para diferentes centros em intensidades de campos magnéticos diferentes. Para elétrons livres, com momento angular intrínseco apenas de spin, $L=0$, $g=2.0023$.

A ressonância ocorre quando há transição de elétrons de um estado de energia para outro (mudança na orientação do spin eletrônico), induzida pela radiação de micro-ondas aplicada sobre a amostra [Carneiro A. 2002]. A energia de micro-ondas de frequência ν fornecida é $\Delta E = h\nu$ (h é a constante de Plank). A condição de ressonância é definida por $h\nu = g\beta H_{ef}$, onde H_{ef} expressa o campo magnético efetivo que age sobre os elétrons.

Figura 3.9. Primeira derivada de linha de absorção [Carneiro A. 2002].

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Na EPR o efeito da interação do elétron com seus vizinhos produz um alargamento da linha de ressonância (Fig. 3.9), pelo que, usando esta técnica pode-se determinar o tipo de interação do átomo com seus vizinhos [Wolley J.C. 1987]. A posição dessas linhas para uma dada intensidade do campo magnético é determinada pelo fator g . O valor de g nesse caso se desvia de seu valor para partículas livres por causa dessas interações internas.

Com a finalidade de estudar a dinâmica da interação entre os spins, foram realizadas medidas de EPR em função de temperatura no intervalo entre 4K até 300K, para diferentes concentrações do sistema $Zn_{1-x}Mn_xIn_2Se_4$. Isto permitiu o estudo do comportamento do alargamento de linha pico-pico ΔH_{pp} como função da temperatura. As medidas foram realizadas no espectrômetro VARIAN linha E de banda X com frequência 9,54 GHz. A figura 3.10 mostra um diagrama de blocos deste espectrômetro. Este sistema consta de um console de controle, uma fonte de micro-ondas, uma cavidade para amostras, um eletroímã, bobinas de modulação, diodo detector de estado sólido e equipamentos eletrônicos para aquisição de dados integrados a um microcomputador. A onda eletromagnética gerada por uma válvula Klystron, é conduzida através de um guia de onda até a cavidade ressonante. A cavidade ressonante encontra-se entre os pólos de um eletroímã capaz de gerar campos magnéticos de até 1.6 T. A amostra é inserida na cavidade na região onde o campo magnético de micro-ondas é máximo. Para a obtenção do espectro de ressonância a frequência de microondas é mantida fixa e o campo magnético do eletroímã é variado como é mostrado na figura 3.9.

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Figura 3.10. Diagrama de blocos mostrando o montagem experimental para o aparelho de Ressonância Paramagnética Eletrônica.

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

3.5. Medidas Magnéticas

As medidas de susceptibilidade magnética como função da temperatura em nossas amostras foram realizadas no sistema PPMS-Physical Properties Measurement System, da Quantum Design. O sistema de detecção é baseado num SQUID.

A medida de momento magnético é feita através de três espiras supercondutoras que são parte de um transformador de fluxo acoplado ao SQUID. Esse equipamento permite efetuar medidas magnéticas em modo AC e DC, na faixa de temperatura de 1,9 a 400 K, em campos magnéticos estáticos de -7 a 7 Tesla.

Para o estudo do comportamento magnético do Mn no sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ foram realizadas medidas de magnetização DC e AC como função da temperatura no intervalo entre 2K até 300 K. As medidas da magnetização DC em função da temperatura foram feitas em duas etapas: usando o modo ZFC (Zero Field Cooled), o qual consiste em resfriar a amostra até 2K na ausência de campo magnético. Após este procedimento, um campo DC desejado é aplicado e mede-se a magnetização do material elevando-se a temperatura até 300 K. O processo FC (Field Cooled) consiste em submeter o material a um campo aplicado DC em temperatura alta (300 K) e decrescer a temperatura medindo-se a magnetização do material. Por este processo foram obtidas curvas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados desde 20 Oe até 2 kOe com a finalidade de realizar análises da susceptibilidade magnética não linear. A

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

susceptibilidade magnética foi obtida através da razão entre os valores de magnetização e o campo magnético aplicado.

Medidas da susceptibilidade AC foram realizadas para o intervalo de temperatura entre 2 K até 30 K, usando um campo magnético AC de amplitude $h_{AC}=5$ Oe com frequências $f = 0.01, 0.1, 1, 10, 100$, e 1000 Hz a campo nulo. Posteriormente foram realizadas medidas da susceptibilidade AC em vários campos magnéticos DC na faixa de 20 até 2.0 kOe à frequência de 10 Hz.

4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

Os resultados obtidos das diferentes caracterizações realizadas no composto $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ são apresentados a seguir. Inicialmente serão apresentados os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura e análises quantitativas por EDXRF. Em seguida, serão mostrados os resultados de raios-X.

4.1. Caracterização por MEV e Análises EDX

Neste trabalho utilizamos a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar a presença de manganês nas diferentes amostras monocristais laminares crescidas por transporte químico em fase vapor (CVT) do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$.

Nas figuras 4.1, estão ilustradas as micrografias obtidas via MEV para as diferentes concentrações de Mn. As imagens obtidas por MEV revelaram que a forma de crescimento das nossas amostras é do tipo laminar.

4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

MnIn_2Se_4

$x=0.87$

$x=0.67$

$x=0.25$

Figura 4.1. Micrografias obtidas via MEV para o composto $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ crescido pela técnica CVT

4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

Na figura 4.2 são mostrados os espectros das análises qualitativas de Energy-Dispersive Spectrometer (EDS) para as mesmas amostras. Os resultados confirmaram que os quatro elementos (Mn, Zn, In, Se) estão presentes nos diferentes pontos submetidos a EDS das diferentes amostras analisadas, além de apresentar uma boa correlação na medida que o Zn é substituído pelo Mn. Mostraram também uma mistura homogênea dos elementos.

Os resultados por MEV sugerem que é possível que o composto $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ seja formado pela técnica de crescimento CVT.

4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

Figura 4.2. Análise qualitativa usando EDS, dos elementos presentes nas diferentes amostras do composto $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$,

4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

4.2. Análises quantitativas por EDXRF

Para ter um controle acerca da qualidade das amostras estudadas realizaram-se medidas de dispersão por energia (EDXRF, energy dispersive X-Ray fluorescence) para as diferentes concentrações de Mn. Foram realizadas em cada amostra três medidas em diferentes pontos da superfície com a finalidade de ter uma melhor estimativa dos resultados. As análises de EDX fornecem as frações de massa de cada elemento nas amostras. A partir desses dados computamos os coeficientes de cada elemento na fórmula química. Esses coeficientes foram normalizados de modo que os coeficientes do Zn (1-x) e do Mn (x) somem 1. Os resultados são apresentados na tabela 4.1. Como se pode observar dos resultados da tabela 4.1, a diferença entre os valores nominais e os valores encontrados usando EDXRF é ao redor de 10 %, o qual é suficiente para dizer a boa qualidade da técnica CVT empregada para a obtenção do nosso material monocristalino de estudo.

4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

Tabela 4.1. Resultados de EDXRF no composto $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$. Foi realizada uma comparação com os valores nominais da concentração de Mn.

Concentração Nominal (x)	Zn	Mn	In	Se
1.00	-	1	$1,92 \pm 0,05$	$4,51 \pm 0,07$
0.90	$0,14 \pm 0,01$	$0,86 \pm 0,01$	$2,06 \pm 0,02$	$4,06 \pm 0,04$
0.70	$0,32 \pm 0,02$	$0,68 \pm 0,02$	$1,95 \pm 0,03$	$3,77 \pm 0,03$
0.60	$0,35 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,01$	$2,06 \pm 0,04$	$3,95 \pm 0,05$
0.40	$0,71 \pm 0,03$	$0,29 \pm 0,03$	$2,0 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$
0.30	$0,79 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01$	$2,1 \pm 0,1$	$4,0 \pm 0,1$
0.03	$0,972 \pm 0,004$	$0,028 \pm 0,004$	$2,04 \pm 0,01$	$4,02 \pm 0,01$
0.02	$0,989 \pm 0,002$	$0,021 \pm 0,002$	$2,00 \pm 0,01$	$3,98 \pm 0,01$
0,01	$0,986 \pm 0,003$	$0,014 \pm 0,003$	$1,97 \pm 0,03$	$3,82 \pm 0,05$

4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

4.3. Caracterização através de Difração de raios-X

Para iniciar esta discussão são apresentados os difratogramas de raios-X obtidos no sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ utilizando o método de pó, com a finalidade de determinar o tipo de estrutura, grupo espacial e respectivos parâmetros de rede.

Os difratogramas para as diferentes concentrações (1.0, 25, 35, 40, 67, 87 e 100 % de Mn) podem ser vistos nas Figuras 4.3., 4.4 e 4.5. As intensidades são apresentadas em escala logarítmica para melhor visualização das reflexões.

É possível notar a existência de distintos comportamentos dependendo da concentração de manganês. Para a amostra pura MnIn_2Se_4 , o material apresenta-se numa única fase estrutural do tipo romboedral característica do composto MnIn_2Se_4 (Ficha cristalográfica #166).

A partir de $x=1$, a substituição de 13% de íons de Mn por íons de Zn não destruiu a fase hexagonal, mas algumas direções não apresentam reflexões, sobrevivendo apenas reflexões fortes. Este fato seria o indício de um decréscimo do ordenamento de longa distância na estrutura.

4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

(a)

(b)

Figura 4.3. (a) Diagramas de raios-X em pó para $x=1,00$. As linhas contínuas mostram os resultados dos ajustes usando o programa Powder Cell v 2.4. (b) Célula unitária da estrutura romboedral $R\bar{3}m$.

4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

Figura 4.4. Diagramas de raios-X em pó para $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$. As linhas contínuas mostram os resultados dos ajustes usando o programa Powder Cell v 2.4.

4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

(a)

(b)

Figura 4.5. (a) Diagramas de raios-X em pó para $x = 0,01$. As linhas contínuas mostram os resultados dos ajustes usando o programa Powder Cell v 2.4. (b) Célula unitária da calcopirita defectiva I-42m.

4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

A substituição com $x=0.67$ conduz a uma redução drástica do número e intensidade dos picos e a tendência de alargamento do perfil. Esta observação indica que a partir desta concentração, o zinco é capaz de afetar a cristalização do composto. Adicionalmente pode ser observado também o início da presença da fase tetragonal. Nas Fig. 4.4, os picos correspondentes às fases tetragonal e hexagonal são indicados como t e h respectivamente, sob cada reflexão observada. O zinco substituindo o Mn na fase hexagonal ocasiona tensão na rede do cristal, processo que pode contribuir para o alargamento das reflexões. Podemos sugerir que nesta amostra a concentração de Zn alcança o limite de solubilidade na fase hexagonal e que a fase tetragonal começa sua precipitação.

A amostra com $x=0.60$ torna-se mais cristalina, como pode ser verificado com a presença de picos estreitos e reflexões mais intensas. Mas reflexões correspondentes à fase tetragonal começam a emergir. Este processo é continuado com a amostra com concentração $x=0.35$, onde se pode notar a presença de picos mais estreitos e suas reflexões intensas, correspondentes às fases tetragonal e hexagonal. Esta amostra é mais cristalina que a que contém $x=0.60$, mas agora, podemos sugerir a precipitação da fase hexagonal na fase tetragonal predominante, já que a amostra é rica em átomos de zinco.

Quando a concentração de Zn aumenta a 75% ($x=0.25$), só é observada a fase tetragonal no perfil difratado. Podemos supor que os átomos de manganês estão em solução sólida dentro da fase tetragonal. Finalmente, o cristal com a maior concentração de Zinco ($x=0.01$), apresenta todos os picos esperados do composto ZnIn_2Se_4 [Gastaldi L. 1987].

4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

4.3.1 Obtenção dos parâmetros de rede.

Os padrões de difração XRPD das diferentes amostras permitiram a determinação dos parâmetros de rede. Os parâmetros foram calculados para ambas as estruturas usando relações cristalográficas derivadas da lei de Bragg [Kasper J.S. 1972]. No cálculo foram utilizadas todas as possíveis reflexões e pares de reflexões de cada amostra. Os resultados são apresentados na tabela 4.2, junto com os parâmetros considerados padrões.

Tabela 4.2. Parâmetros de rede obtidos para as diferentes concentrações do composto

Mn (%)	Fase Cristalina			
	Tetragonal		Hexagonal	
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
0.00 (Standard)*	5.710 ± 0.001	11.420 ± 0.002	—	—
0.01	5.719 ± 0.014	11.514 ± 0.048	—	—
0.25	5.736 ± 0.009	11.517 ± 0.042	—	—
0.35	5.729 ± 0.006	11.489 ± 0.023	4.044 ± 0.009	39.444 ± 0.008
0.60	5.694 ± 0.015	11.418 ± 0.096	4.064 ± 0.015	39.275 ± 0.078
0.67	—	—	—	39.417 ± 0.037
0.87	—	—	4.046 ± 0.025	39.521 ± 0.026
1.00	—	—	4.046 ± 0.022	39.555 ± 0.034
100 (Standard)**	—	—	4.051 ± 0.001	39.464 ± 0.002

* (ZnInSe₄, ICSD collection code 256470)

** (MnInSe₄, ICSD collection code 69696)

4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

Observamos que para as amostras com concentração de Mn $x \geq 0.35$ que apresentam a fase romboedral, o parâmetro a não apresenta modificação considerando as barras de erros. Por outro lado, o parâmetro c decresce quando a concentração de Mn diminui de $x=1$ até $x=0.60$ (ver figura 4.4.). O decrescimento de parâmetro c pode estar associado com a substituição de átomos de Mn na estrutura com fase romboedral por átomos de Zn, visto que o raio iônico do zinco (0.83 Å) é menor que o radio iônico do Manganês (0.93 Å). Aparentemente, os átomos de zinco podem entrar na estrutura na fase hexagonal em concentrações acima de 40%, apesar de provocar distorção da rede. Para a concentração $x=0.35$, o parâmetro c aumenta novamente. Pode-se atribuir este fato à segregação de uma fase tetragonal mais estável, com menores quantidades de átomos de Zn dentro da fase hexagonal. Os parâmetros de rede obtidos para a fase tetragonal para concentração de Zn na faixa de 0.53 a 0.01 são praticamente constantes considerando as incertezas.

Figura 4.4. Parâmetro de rede c da fase romboedral do composto $Zn_{1-x}Mn_xIn_2Se_4$.

4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

Os perfis de XRPD foram comparados com simulações Rietveld, usando o programa Powdercell v 2.4 [Kraus W. 1998]. Para a obtenção das simulações foram colocados como constantes os parâmetros de rede *a* e *c* determinados anteriormente. As posições atômicas de cada um dos elementos nos compostos estudados foram atribuídas a partir das fichas cristalográficas dos extremos da série, ZnIn_2Se_4 e MnIn_2Se_4 .

Para o procedimento de simulação foi considerado o cristal na forma de placas e direção preferencial [11-2] e [009], para as fases tetragonal e hexagonal respectivamente. Foram realizadas várias simulações de perfis para as diferentes concentrações do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$. Partimos das concentrações extremos do sistema. Os parâmetros ajustáveis foram otimizados um a um até se obter o melhor perfil.. Para a concentração $x= 0.35$ simulações foram realizada separadamente para os picos da fase tetragonal e da fase hexagonal. Na figura 4.3 os resultados do melhor perfil do diagrama de raios-X calculados são mostrados como linhas contínuas superpostas aos dados experimentais (círculos abertos). Os resultados dos ajustes mostram um bom acordo com os dados experimentais indicando a consistência da interpretação.

4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

4.3.1. Diagramas de Laue

Outra avaliação da qualidade dos cristais foi realizada por diagramas de Laue nas amostras monocristalinas com concentrações $x=1$, 0.87, 0.67 e 0.25, cujos tamanhos eram maiores que a secção do feixe de raios-X. As imagens foram tratadas usando o programa Orientexpress 3.3 [Laugier J.]. O método usado é baseado na indexação de um pequeno grupo selecionado de reflexões, através do qual o programa sugere possíveis soluções. O programa computa e revela as correspondentes simulações do padrão ou conjunto de padrões de Laue. A melhor solução é obtida facilmente e de forma não ambígua através da comparação visual do padrão experimental com o conjunto de simulações.

As imagens experimentais são mostradas na figura 4.6. Para melhor comparação os padrões de simulações de Laue e os planos indexados refletidos são sobrepostos em cada imagem.

4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

Figura 4.6. Diagramas de Laue do composto $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$. Os círculos brancos representam os resultados das simulações obtidos através do programa Orientexpress 3.3.

4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

A amostra contendo $x=1$ (MnIn_2Se_4) apresenta a estrutura hexagonal, e os dados indicam que o crescimento do cristal é dirigido para a direção $[009]$, direção preferencial observada por XRPD. A boa concordância entre os padrões experimental e da simulação indica a boa qualidade do cristal.

Consistente com os padrões de XRPD, a amostra com $x=0.87$, também exhibe a estrutura hexagonal. No entanto, esta amostra apresenta duplas reflexões cujos padrões formam um ângulo $\Phi \approx 12^\circ$ e com repetições a cada 60° como é mostrado no padrão de Laue. Este fato pode estar associado com a rotação dos planos (ao redor do eixo c), provavelmente causada pela distorção induzida por átomos de zinco substituindo átomos de manganês na estrutura.

O diagrama de Laue da amostra com $x=0.67$ mostra claramente que esta amostra cristaliza na fase hexagonal e confirma a interpretação dos dados de XRPD. Porém, o padrão observado de Laue não pode ser reproduzido usando uma única orientação no cristal. Para a obtenção do padrão de simulação, o plano cristalográfico (009) foi considerado como o plano perpendicular ao feixe de raios-X e direção preferencial de crescimento do cristal. O padrão experimental pode ser simulado com a superposição de vários cristais, com planos cristalinos inclinados perpendicularmente ao eixo cristalográfico c de até $\Phi \approx 9^\circ$. Esta observação pode indicar uma distorção do cristal ao longo deste eixo estando em concordância com o alargamento da linha observada por XRPD [Warren B.E. 1950 e Harrison J. W. 1965]. Simulações considerando-se a presença da fase tetragonal (como foi detectada em espectros de XRPD), foram realizadas, mas a mesma não foi observada na imagem experimental.

4. CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

Para a amostra contendo $x=0.25$ o padrão de Laue apresentou a estrutura tetragonal. A simulação realizada revela que o crescimento do cristal é na direção cristalográfica [11-2]. Os dados de XRPD para dita concentração apresentaram um pico intenso para esta direção, estando em concordância com esta direção preferencial. O plano cristalino (11-2) foi orientado perpendicular ao feixe de raios-X para a obtenção de padrão de Laue nesta amostra.

De forma geral, usamos as técnicas de difração de raios-X e diagramas de Laue para seguir a transformação da estrutura hexagonal a uma estrutura tetragonal. Os resultados de ambas as técnicas são consistentes. Os dados foram usados para obter os parâmetros de rede para diferentes concentrações de manganês e zinco nos diferentes compostos em estudo.

5. CARACTERIZAÇÃO POR EPR

Com a finalidade de estudar a dinâmica da interação entre os spins no sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$, foram realizadas medidas de EPR em função da temperatura no intervalo de 4 K até 300 K. Na figura 5.1, constam os espectros de EPR medidos à temperatura ambiente para diferentes concentrações de Mn. De maneira geral todas as amostras produzem um sinal simétrico e muito largo, na forma da derivada de uma curva Lorentziana. O campo de ressonância consistente com $g \approx 2.0$ é atribuído ao manganês. A largura da linha decresce na medida que é aumentada a concentração de manganês o que pode ser atribuído à forte interação de troca entre os íons de Mn^{+2} [Van Vleck H. 1948, Deigen M. F. 1967, Watkins G. D. 1958, Chehab S, 1986, Samarth N., 1988 Potykevich I. V. 1967].

Na figura 5.2, é apresentado o comportamento dos espectros de EPR em função da temperatura para a concentração $x = 0.67$. Podemos apreciar a evolução do sinal, desde a linha muito alargada devido à interação de troca à baixa temperatura $\Delta H_{pp} = 3439 \pm 50$ G, até $\Delta H_{pp} = 867 \pm 50$ G à temperatura de 100K. Este comportamento foi observado de maneira similar em todas as concentrações, verificando-se a presença do fenômeno de estreitamento da linha devido à agitação térmica (“motional narrowing”) [Gorter C. J. 1947, Van Vleck H. 1948, Janhavi P. 2000]. Porém, para o composto puro MnIn_2Se_4 (figura 5.3), abaixo de 30K observa-se uma diminuição da largura da linha de ressonância com o resfriamento que se estende até 4 K. Este comportamento também foi observado em compostos do tipo $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ [Viticoli S., 1982], e é atribuído à transição da fase paramagnética para vidro de spin.

5. CARACTERIZAÇÃO POR EPR

Figura 5.1. Espectro de EPR para o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ à temperatura ambiente.

5. CARACTERIZAÇÃO POR EPR

Figura 5.2 Espectro de EPR do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ para $x=0.67$ em função da temperatura.

5. CARACTERIZAÇÃO POR EPR

Figura 5.3. Espectro de EPR para o composto MnIn_2Se_4 , em função da temperatura. Pode-se apreciar como no sistema o alargamento de linha aumenta até a temperatura de 30K. Abaixo desta temperatura, a forma de linha modifica-se abruptamente, vindo a surgir em seu lugar uma nova linha bem mais estreita e que possivelmente apresenta vestígios de estrutura hiperfina do íon Mn^{+2} .

5. CARACTERIZAÇÃO POR EPR

A figura 5.4 mostra os espectros de EPR em baixas temperaturas para $x=0,02$. Neste composto, e também no composto com $x=0,01$, observa-se a presença de três ressonâncias: a ressonância principal em $g \approx 2,0$, mais proeminente, outra em $g=2,5$ e outra em $g=4,6$. Na linha em $g=2$ não foi possível observar o padrão hiperfino que deveria estar presente [Nicklin R.C. 1976]. Tais linhas permanecem inalteradas na medida que a temperatura decresce. Este comportamento é consistente com a desprezível interação entre os íons vizinhos de Mn^{+2} magneticamente diluídos como também ocorre com os compostos do tipo $Zn_{1-x}Mn_xIn_2Te_4$ [Silva, P., 2000], e em compostos $CdCr_{2x}In_{2-2x}S_4$ [Viticoli S., 1982].

Figura 5.4. Espectro de EPR do sistema $Zn_{1-x}Mn_xIn_2Se_4$ para $x= 0.02$ em função da temperatura. Observam-se os sinais característicos correspondentes ao Mn^{+2} , cujo significado é apresentado no texto.

5.1. Dependência da largura de linha com a temperatura

Na figura 5.5 é mostrada a dependência com a temperatura das larguras de ressonância, ΔH_{pp} , para várias concentrações de Mn. Pode-se observar no gráfico que ΔH_{pp} varia suavemente com a temperatura acima de $T=100$ K. Este comportamento é esperado nos compostos paramagnéticos, pois a linha muda pouco na região das temperaturas mais altas. Para temperaturas $T \leq 50$ K a separação ΔH_{pp} , apresenta um crescimento mais acentuado. Este comportamento foi estudado por Huber et. al. [Huber D., 1972] em sistemas antiferromagnéticos e por Oseroff et. al. [Oseroff S., 1980, Oseroff S., 1982] em vidros de spin.

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos para explicar o comportamento do alargamento de linha como função da temperatura, a grande maioria baseados na idéia central de Oseroff [Oseroff S., 1980], que atribui o incremento da largura de linha ao incremento das relaxações quando a temperatura se aproxima da temperatura de transição. Chehab e colaboradores [Chehab S., 1985 e 1986] e Woolley e colaboradores [Woolley J., 1986 e 1987] explicaram o comportamento de ΔH_{pp} , para compostos magneticamente diluídos, a partir da idéia de Bhagat e colaboradores [Webb D.J. 1984, Sayad H.A., 1985] que sugeriam ser a variação de ΔH_{pp} com a temperatura uma consequência do alargamento não homogêneo da linha de ressonância causado pela distribuição aleatória dos íons de Mn^{+2} . P. Silva e colaboradores [Pedro S., 1996] sugerem a seguinte expressão:

5. CARACTERIZAÇÃO POR EPR

$$\Delta H_{pp} = \Delta H_{\infty} \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) e^{-j \frac{T_f}{T}}. \quad 5.1$$

A expressão 5.1, anexa uma parte exponencial que se relaciona com o inverso dos tempos de correlação entre os spin, relacionados de algum modo com o tempo de relaxação spin-spin que permite explicar o ΔH_{pp} do espectro EPR como função da temperatura. Como ΔH_{∞} é a largura da linha de ressonância a uma temperatura muito elevada, este parâmetro contém informação referente à concentração de íons magnéticos no sistema e o tipo de interação que domina o comportamento do sinal de ressonância em temperaturas acima da temperatura de transição. O termo exponencial contém o parâmetro j , que pode assumir os valores 1 ou -1, dependendo do tipo de transição (vidro de spin ou antiferromagnético) que ocorre no sistema. T_f é a temperatura de congelamento e θ a temperatura de Curie-Weiss.

5. CARACTERIZAÇÃO POR EPR

Figura 5.5. Dependência da separação da largura de linha de ressonância pico-pico (ΔH_{pp}) em função da temperatura e em função da concentração de Mn para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xIn_2Se_4$. A linha contínua é o ajuste realizado usando a expressão 5.1.

5. CARACTERIZAÇÃO POR EPR

Tabela 5.1 Resultados dos parâmetros de ajustes para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xIn_2Se_4$.

Mn(x)	ΔH_∞ (G)	Θ (K)	T_f (K)	j
0.02	489 ± 10	-3.2 ± 0.3	$0,03 \pm 0.02$	1
0.35	660 ± 16	-22 ± 2	$0,8 \pm 0.4$	1
0.67	692 ± 11	-50 ± 2	$2,1 \pm 0.2$	1
0.87	574 ± 24	-87 ± 5	$3,1 \pm 0.3$	1
1.00	371 ± 12	-116 ± 14	$4,3 \pm 0.5$	1

As larguras das linhas de ressonância ΔH_{pp} obtidas dos espectros de EPR para as diferentes concentrações de Mn, foram ajustados em função da temperatura pela equação 5.1. As curvas ajustadas são mostradas na figura 5.5 e os parâmetros obtidos são apresentados na tabela 5.1.

Pode se apreciar que para o parâmetro j o valor obtido foi +1, indicando a possível existência de uma transição da fase paramagnética a uma fase vidro de spin. Para as três maiores concentrações de Mn, os valores obtidos para T_f são maiores que 2 K, o que torna possível a sua verificação. Os valores de Θ são todos negativos, indicando a predominância de interações antiferromagnéticas.

6. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Com a finalidade de conhecer o comportamento magnético do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$, nesta seção serão apresentados os resultados das caracterizações através de medidas da susceptibilidade magnética $\chi(T)$ AC e DC como função da temperatura, realizados em amostras monocristalinas laminares, para concentrações entre $0.01 \leq x \leq 1.0$.

O estudo será dividido em duas seções, uma dedicada à fase paramagnética presente no regime de altas temperaturas e a outra dedicada à fase de vidro de spin em baixas temperaturas para as amostras com altas concentrações de Mn ($x \geq 0.67$). Ao final de cada seção os nossos resultados serão comparados com resultados publicados na literatura para as famílias de sistemas $\text{II-III}_2\text{VI}_4$ e $\text{II}_{1-x}\text{Mn}_x\text{VI}_4$.

Todas as medidas as de $\chi(T)$ AC e DC foram realizadas através do suscetômetro SQUID (Quantum Design) já descrito na parte experimental. O intervalo de temperatura empregado varia desde 2K até 300K. As frequências de excitação utilizadas nas medidas dinâmicas foram desde 0,01 até 1000 Hz com campo de modulação h_0 de 5 Oe.

6.1. Estudo da fase paramagnética.

Medidas de susceptibilidade magnética DC como função da temperatura $\chi_{dc}(T)=M(T)/H$ para um conjunto de nove amostras, realizadas no modo ZFC com um campo aplicado $H=1000$ Oe são apresentadas na Figura 6.1(a). Podemos observar que dependendo da concentração de Mn duas regiões diferentes de comportamento magnético podem ser distinguidas. Quando a concentração $x<0.60$ o comportamento paramagnético é observado em toda a faixa de temperatura medida (5 – 300)K.

Para altas concentrações de Mn ($x\geq 0.67$), como mostra em detalhe a figura 6.1(b), a magnetização $M(T)$ apresenta um máximo com forma de cúspide em uma temperatura etiquetada como T_{irr} . Os valores obtidos foram $T_{irr}= 2,0; 3.0$ e 3.5 K, respectivamente para as amostras com $x = 0,67; 0,87$ e 1.00 . Tal anomalia observada nos três compostos será objeto de estudo na seção seguinte.

6.1 FASE PARAMAGNÉTICA

Fig.6.1. (a) Susceptibilidade magnética em função da temperatura para nove amostra da serie $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$. No gráfico da figura (b) são mostradas de forma ampliada as curvas de medidas da magnetização no modo ZFC na região de baixas temperaturas para as concentrações $x=1,00$; $0,87$ e $0,67$.

6.1 FASE PARAMAGNÉTICA

A figura 6.2 mostra as curvas do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura para as diferentes concentrações de Mn. No intervalo de altas temperaturas, $100 \leq T \leq 300$, um comportamento Curie-Weiss é observado. Porém, conforme a temperatura decresce abaixo de 50K, desvios são observados para altas concentrações de Mn $x \geq 0.67$. Este comportamento pode ser associado com o começo de ordenamento magnético entre íons de Mn. O desvio da lei de Curie-Weiss observado nas curvas de susceptibilidade pode ser atribuído à presença de aglomerados com acoplamento de troca de entre os íons de Mn [Viticoli S. 1986, Spalek J., 1986]. A existência destes aglomerados poderia ser atribuída à distribuição aleatória dos íons de Mn dentro dos sítios de coordenação tanto tetraédrica assim como octaédrica da estrutura laminar R-3m [Range K. 1991].

6.1 FASE PARAMAGNÉTICA

Fig.6.2. (a) Inverso da Susceptibilidade magnética em função da temperatura para o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$. No gráfico (b) é mostrado o desvio do inverso da susceptibilidade magnética em $T < 50$ K para concentrações de $x=1,00$; $0,87$ e $0,67$.

6.1.1. Temperaturas de Curie-Weiss

Uma outra informação obtida das curvas de inverso da susceptibilidade como função da temperatura $\chi^{-1}(T)$, foi a estimativa da temperatura de Curie-Weiss (Θ) em função da concentração x . Isto foi feito através de um ajuste linear na região de altas temperatura acima de 100 K, de acordo com a lei de Curie-Weiss, derivada para sistemas aleatoriamente desordenados de Heisenberg.

$$\chi^{-1}(T) = \frac{T - \Theta(x)}{C(x)} \quad 6.1$$

onde C é a constante de Curie. Os ajustes são apresentados na Figura 6.3. A contribuição diamagnética, $\chi_d = -(3.19 \pm 0.03) \times 10^{-7}$ emu/g, foi subtraída dos dados da susceptibilidade magnética para todas as concentrações do sistema.

Na figura 6.3(a) observa-se que para as três menores concentrações de Mn as retas obtidas pelos ajustes na região de altas temperaturas cortam ao eixo y em um ponto comum, o que mostra que Θ é proporcional à concentração x [Spalek J. 1986]. O mesmo não acontece para o resto das concentrações utilizadas como é mostrado no gráfico 6.3(b). Os valores obtidos da temperatura de Curie-Weiss são listados na Tabela 6.1.

6.1 FASE PARAMAGNÉTICA

Fig. 6.3. Inverso da Susceptibilidade magnética em função da temperatura na região de altas temperaturas $T \geq 150$ K para o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$. Ajustes usando a equação 6.1 são mostrados pelas linhas contínuas. Note-se que na Fig.6.3.a., $x \leq 0.03$, as curvas apresentam uma interseção comum no eixo y.

Os valores negativos da temperatura $\Theta(x)$, são indicativos da presença dominante de interações do tipo antiferromagnética (AFM) entre os íons de Mn. Estes valores estão em concordância com aqueles obtidos a partir dos ajustes de medidas realizadas nas amostras pela técnica de EPR.

6.1 FASE PARAMAGNÉTICA

Tabela 6.1. Valores de temperatura de Curie-Weiss Θ (K) obtidos no ajuste linear e os valores de temperatura de irreversibilidade T_{irr} observado de dados de medidas de magnetização em função temperatura.

Mn (x)	T_{irr} (K)	Θ (K)
1.00	3.52 ± 0.05	-96 ± 5
0.87 ± 0.02	2.9 ± 0.1	-89 ± 5
0.67 ± 0.02	2.0 ± 0.1	-49 ± 2
0.60 ± 0.01		-48 ± 2
0.35 ± 0.03		-24 ± 3
0.25 ± 0.03		-17 ± 3
0.031 ± 0.002		-4.3 ± 0.3
0.021 ± 0.002		-2.8 ± 0.3
0.011 ± 0.002		-1.4 ± 0.3

Na tabela 6.1 são listados também os valores da concentração de Mn para os diferentes compostos determinados por meio da constante de Curie. Para a amostra com $x=1.00$ O valor do momento efetivo foi $\mu_{ef}=5.88\mu_B$. O valor teórico que corresponde ao íon livre de Mn^{+2} com configuração eletrônica $3d^5$, estado fundamental ${}^6S_{5/2}$ e fator de Lande $g=2$, é $\mu_{eff}=5,92\mu_B$. Os valores obtidos para x apresentam boa concordância com os valores obtidos através das análises de EDXRF.

Na figura 6.4., é representado o gráfico $\Theta(x)$ em função da concentração de Mn. Pode-se notar que, tanto para as concentrações baixas ($x \leq 0.03$) e quanto para as altas ($x \geq 0.87$), uma reta pode ser traçada passando praticamente pela origem. Isto não ocorre para as concentrações

6.1 FASE PARAMAGNÉTICA

intermediárias que não apresentam linearidade da temperatura de Curie-Weiss em função de x . Esta mudança no comportamento magnético pode estar relacionada com a mudança estrutural observada no sistema. O mesmo comportamento também é observado em compostos $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ e $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{Se}_4$ estudados por [Moron M. 1999, Campos J. 1995].

Fig.6.4. Dependência da temperatura de Curie-Weiss com a concentração de Mn para o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$.

6.1 FASE PARAMAGNÉTICA

6.1.2. Constantes de troca

Uma outra análise realizada a partir dos resultados obtidos para temperatura de Curie-Weiss em função da concentração foi uma estimativa das constantes de troca entre os íons de Mn^{+2} no composto $Zn_{1-x}Mn_xIn_2Se_4$. Para a nossa análise assumimos que só os primeiros vizinhos magnéticos desempenham papel importante para determinar do valor de Θ [Lewicki A., 1988]. Isto foi feito utilizando as seguintes relações:

$$C(y) = \frac{S(S+1)g^2\mu_B^2N_A}{3k_B}y \quad 6.2$$

$$\Theta(y) = \frac{2S(S+1)}{3k_B}p(y)zJ \quad 6.3$$

onde N_A é o numero de Avogadro, g o fator giromagnético, μ_B o magneton de Bohr, k_B a constante de Boltzmann, z o número de primeiros vizinhos e J a constante de troca (ou *exchange*) entre estes vizinhos. Assumimos que o momento orbital de íons de Mn^{+2} é nulo ($L=0$), tal que só o spin $S = \frac{5}{2}$ pode ser usado para momentos atômicos. Nas expressões 6.2 e 6.3, y é a fração molar do íon magnético e $p(y)$ a probabilidade de ocupação de um sítio por um íon magnético (Mn).

O sistema $Zn_{1-x}Mn_xIn_2Se_4$ apresenta duas fases cristalográficas que dependem da concentração do manganês. Para concentrações baixas, o sistema encontra-se na estrutura tetragonal (I-42m) (ver figura 6.5). Nesta estrutura os cátions encontram-se distribuídos de maneira aleatória dentro dos sítios tetraédricos [Woolley J.C 1994, Tovar R., 2002, Moron M. 2001, Marsh R., 1988]. De acordo com Marsh, para os cátion Zn, In e Mn a sua distribuição pode ser representado da seguinte maneira: $In^{2(a)}((Mn-Zn)In)^{4(d)}Se_4$. Neste tipo

6.1 FASE PARAMAGNÉTICA

de estrutura cada ânion está pseudo-tetraedricamente coordenado com três cátions e uma vacância, ocasionando um ligeiro deslocamento do ânion na direção da vacância 2(b). De acordo com esta análise, a probabilidade de ocupação do íon de Mn nos sítios tetraédricos dentro da estrutura tetragonal seria $p=0.5x$.

Fig.6.5. Célula unitária da calcopirita defectiva I-42m.

Analisando o caso para $x=0,01$, temos que o número de primeiros vizinhos, sítios 4(d), é $z=4$, o que resulta $J_1/k_B = -12,0 \pm 0,3K$, tomando em conta só os primeiros vizinhos do íon Mn^{+2} . Dito valor é comparável com os de outros sistemas com estrutura tetragonal $Hg_{1-x}Mn_xSe$ [Spalek J., 1986], e $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ [Morón M.C., 2001].

6.1 FASE PARAMAGNÉTICA

Fig.6.6. Estrutura cristalina do MIn_2Se_4 , grupo espacial R-3m. (a) A seqüência laminar de ânions (Se), e sítios catiônicos octaédricos $\text{M}_{\text{oct}}(\text{o})$ e tetraédricos $\text{M}_{\text{tet}}(\tau)$. Na figura (b) os triângulos e os quadrados representam os sítios catiônicos com coordenação tetraédrica e octaédrica respectivamente.

Para altas concentrações de Mn $x \geq 0,87$ o sistema apresenta a estrutura romboédrica (R-3m) (figura 6.6). Range et al. [Range K.J., 1991] sugerem que 44% dos íons de Mn é distribuído aleatoriamente nos sítios de simetria tetraédrica, e os 56% restantes nos sítios com coordenação octaédrica. Assim, neste caso vamos utilizar $y_t=0,44x$ e $y_o=0,56x$, respectivamente para os Mn nos sítios tetraédricos e octaédricos. Pode-se verificar na figura 6.6 que nesta estrutura há dois planos de sítios tetraédricos para cada plano de sítios octaédricos. Assim as probabilidades de ocupação dos sítios de primeiros vizinhos são, respectivamente, $p=0,22x$ e $p=0,56x$. O número de coordenação de primeiros vizinhos é $z=6$ para ambos os planos.

6.1 FASE PARAMAGNÉTICA

Analizamos o caso para Mn 100% (MnIn_2Se_4). Como há íons Mn em dois tipos de sítios, assumimos que a susceptibilidade total é a soma de duas susceptibilidades, uma devida a contribuição dos sítios com simetria tetraédrica e outra devida aos sítios com coordenação octaédrica:

$$\chi_T = \frac{C_t}{T - \theta_t} + \frac{C_o}{T - \theta_o}, \quad 6.4$$

onde C_t e C_o estão relacionados com as frações y_t e y_o , definidas anteriormente. θ_t e θ_o são as temperaturas de Curie-Weiss devidas aos sítios tetraédricos e octaédricos.

Foi realizada uma série de simulações e ajustes em nossos dados da susceptibilidade em função da temperatura para diferentes intervalos de temperaturas desde 50 até 300 K procurando observar alguma distorção que pudesse ser atribuída a uma diferença entre as duas temperaturas de Curie-Weiss. Os resultados negativos mostraram que as temperaturas de Curie-Weiss dos sítios tetraédricos e octaédricos têm valores muito similares.

Posteriormente foi realizado o cálculo da interação de troca através da equação 6.3. Por causa das diferentes probabilidades ocupacionais, o mesmo valor de Θ , conduz a valores diferentes para as constante de troca associadas a cada um dos sítios. Para os pares de Mn nos sítio de simetria tetraédrica obtivemos $J_1/k_B = -12,5 \pm 0,3\text{K}$. Já para os sítios de simetria octaédrica o valor encontrado da constante de troca foi $J_1/k_B = -4,9 \pm 0,2\text{K}$. Os resultados se encontram resumidos na tabela 6.2, comparados a outros dados da literatura.

6.1 FASE PARAMAGNÉTICA

Tabela 6.2. Estimativa da constante de intercambio J_1 obtida a partir dos dados da constante de Weiss Θ (K).

Sistema	<i>Estrutura</i>	J_1/K_B (K)	<i>Referências</i>
$Cd_{1-x}Mn_xSe$	Wurtzite	$-10,6 \pm 0,9$	Larson B.E., 1986
$Cd_{1-x}Mn_xTe$	Zinc-Blende	$-6,9 \pm 0,2$	Shapira Y., 1984
$Zn_{1-x}Mn_xSe$	Zinc-Blende	$-12,3 \pm 0,2$	Giebultowick T.M., 1987
$MnGa_2Se_4$	Tetragonal	$-8,5 \pm 0,3$	Morón M.C. 2001
$MnIn_2Te_4$	Tetragonal	$-8,4 \pm 0,3$	Goya G.F., 2001
$MnIn_2Se_4$	Romb.:Tetraédrico	$-12,5 \pm 0,3$	Nosso Trabalho
	Octaédrico	$-4,9 \pm 0,2$	
	Tetragonal	$-12,0 \pm 0,3$	

6.1 FASE PARAMAGNÉTICA

Podemos resumir que nossas medidas da susceptibilidade em altas temperaturas podem ser representadas por uma lei de Curie-Weiss. Para baixas concentrações de Mn ($x \leq 0.03$) a temperatura de Curie-Weiss escala linearmente com a concentração x , estando em concordância com a teoria desenvolvida por [Spalek 1986]. O valor de J_1 obtido para os íons de Mn^{+2} na região de alta diluição $x \leq 0.03$ é próximo do obtido para os compostos $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{Se}_4$ estudados por [Moron M. 1999], e similar aos dos sistemas semicondutores semimagnéticos tradicionais do tipo $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, etc. [Furdyna J. 1988, Galazka R. 1980, Lewicki A. 1988, Shapira Y. 1984]. Para altas concentrações de Mn $x \geq 0.87$ o valor de J_1 obtido nos sítios com coordenação tetraédrica para os íons de Mn^{+2} é comparável ao do $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, um semicondutor semimagnético diluído II-VI com estrutura da blenda de zinco [Giebultowick T.M., 1990, Foner S., 1989, Bindilatti V., 1998], e similar aos de outros compostos com estrutura tetragonal [Goya G., 2001, Morón M.C., 2001].

6.2. Estudo da fase Vidro de Spin

Nesta seção nos centraremos no estudo e caracterização da fase vidro de spin que foi observada em compostos com concentração $x=1.0$; 0.87 e 0.67.

Na figura 6.7, são apresentadas as curvas da susceptibilidade magnética DC em função da temperatura usando ciclos de magnetização do modo ZFC e FC, para amostras com concentração $x \geq 0.67$. Pode-se observar que ditas curvas apresentam irreversibilidade entre as medidas ZFC e FC. As amostras são resfriadas a partir de uma temperatura acima de irreversibilidade T_{irr} com campo magnético nulo. Aplica-se um campo constante e obtêm-se as curvas ZFC com o aumento da temperatura. Depois disso, as curvas FC são medidas, durante o novo resfriamento. A irreversibilidade observada nas três concentrações a uma temperatura T_{irr} é indicativa de um comportamento típico vidro spin e sugere um congelamento cooperativo entre os íons de Mn. Os valores de T_{irr} , indicados na figura 6.7, são similares aos valores obtidos nas análises dos espectros de EPR (Cap. 5).

Este pico característico na posição T_{irr} , chamada de temperatura de bloqueio, indica a separação de dois estados magnéticos diferentes [Chowdhury D. 1994]. Acima de T_{irr} o sistema tem comportamento paramagnético e para temperaturas menores de T_{irr} o sistema se encontra num estado de congelamento dos spins em direções ao acaso. É possível observar neste estado diferentes propriedades, como remanência magnética, irreversibilidades, etc.. Este comportamento observado pode ser entendido em termos das componentes reversível e irreversível da magnetização [Löhneysen H.V. 1980]. A componente reversível é a resposta à excitação externa dos

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

aglomerados não congelados que conseguem acompanhar o campo magnético, de modo que a curva ZFC é uma medida desta componente. Porém a componente irreversível é a resposta dos aglomerados que estão no estado congelado. A curva FC é uma medida das duas componentes, que abaixo do pico é independente da temperatura [Coaquira J. 1998]. O estado de congelamento de spins observado pode estar relacionado ao grau de desordem observado na estrutura R-3m, devido a competição ocupacional In-Mn.

Fig.6.7. Susceptibilidade magnética em função da temperatura (na região de baixas temperaturas) no modo ZFC e FC, para as concentrações $x=1.00$; 0.87 e 0.67 . No gráfico inserido observa-se de forma ampliada a irreversibilidade para a concentração $x=0.67$.

6.2.1. Susceptibilidade AC.

Medidas da susceptibilidade em campo alternado (χ_{AC}) foram realizadas a campo DC nulo com campo alternado de amplitude $h \approx 5$ Oe em função da temperatura para as concentrações $x = 1.0$ e $x = 0.87$. Foram obtidos dois sinais chamados em fase (parte real, χ') e em quadratura (parte imaginária, χ''). Na figura 6.8 são apresentadas as curvas de susceptibilidade para ambas concentrações nas frequências 100 Hz e 10 Hz.

Como pode ser apreciado nas figuras, ambas componentes apresentam um pico bem definido ao redor da temperatura de congelamento T_f . O pico da componente imaginária é deslocado para temperaturas ligeiramente menores em relação ao pico da componente real ($T_f \approx 3,5$ K, $T_f \approx 2,8$ K) como pode ser observado na figura 6.8, comportamento observado em outros sistemas de vidros de spin [Vincent E., 1986, Coaquira J., 1998].

As posições dos picos das curvas de susceptibilidade magnética AC em fase são deslocadas para temperaturas maiores em relação às posições dos picos observados nas medidas da susceptibilidade magnética DC. Este comportamento também característico de sistemas vidro de spin. Na tabela 6.3 podem-se apreciar as posições dos picos obtidos usando as duas técnicas para comparação.

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

Figura 6.8. Componentes em fase χ' e fora de fase χ'' da susceptibilidade em função da temperatura para os compostos (a) MnIn_2Se_4 e (b) $\text{Zn}_{0.13}\text{Mn}_{0.87}\text{In}_2\text{Se}_4$.

Tabela 6.3. Posição do pico da susceptibilidade magnética DC obtidas por medidas da magnetização e susceptibilidade AC para as frequências $f = 100 \text{ Hz}$ e $f = 10 \text{ Hz}$.

Mn(x)	$T_{irr} \text{ (K)}, \chi_{DC}$	$T_f \text{ (K)}, \chi_{AC}$
0,87	$3,0 \pm 0,1$	$3,05 \pm 0,01$
1,00	$3,5 \pm 0,1$	$3,79 \pm 0,01$

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

Na figura 6.9. é mostrado um conjunto de curvas obtidas a partir de medidas da susceptibilidade magnética em fase χ' e em quadratura χ'' em diversos valores de frequências (0.01, 0.1, 1, 10, 100, 1000 Hz). De forma idêntica a outros vidros de spin canônicos, tanto nas curvas da componente em fase χ' , como nas em quadratura χ'' , observa-se como a posição das curvas de susceptibilidade apresenta uma dependência com a frequência do campo alternado, de modo que a temperatura de congelamento T_f tende para valores menores quanto menor é a frequência utilizada. Este comportamento é observado em outros sistemas de vidros de spin [Vincent E. 1986, Mauger A. 1988, Zhou Y. 1989, Batlle X. 1991, Leclercq B. 1992, Coaquira J., 1998, Goya G. 2001].

O pico observado na susceptibilidade magnética AC pode ser explicado da seguinte maneira. Em altas temperaturas $T \gg T_f$, os átomos magnéticos comportam-se paramagneticamente, seguindo comportamento típico Curie-Weiss. Quando a temperatura é diminuída, estes átomos magnéticos associam-se formando aglomerados fortemente correlacionados e a susceptibilidade magnética é desviada do comportamento inicial. Para $T = T_f$ estes aglomerados são congelados em direções ao acaso. Abaixo de T_f , os aglomerados não conseguem acompanhar a dinâmica introduzida pelo campo magnético alternado originando um decrescimento da susceptibilidade.

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

Figura.6.9. Componente em fase e fora de fase χ'' da susceptibilidade magnética AC em função da temperatura. Medidas realizadas em diversos valores de frequência para o composto $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ com concentrações (a) $x = 1.00$ e (b) $x = 0.87$.

6.2.2.Comportamento crítico dinâmico

A dependência da susceptibilidade magnética em relação à temperatura é governada pela dinâmica da função de correlação de spin [Ogielski A.T. 1985]. Em vidros de spin um comportamento de escala dinâmico tem sido observado acima da temperatura de transição em várias quantidades medidas.

Aqui nós discutiremos o comportamento crítico dinâmico de vidro de spin observado no composto $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$, a partir de dados experimentais de susceptibilidade magnética alternada AC perto da temperatura de congelamento.

Como análise preliminar e para facilitar a comparação com outros trabalhos, nós escolhemos a temperatura de esfriamento T_f dependente da frequência no máximo da susceptibilidade em fase. Para a variação relativa da temperatura de congelamento por década de frequência obtivemos $(\Delta T_f / T_f) / \Delta \log f \approx 0.022$ [Mantilla J. 2003]. Apesar que nestas concentrações a estrutura (R-3m) é diferente de aqueles compostos II-VI, $(\Delta T_f / T_f) / \Delta \log f$ apresenta um valor intermediário entre aqueles dos vidros de spin metálicos reportados na literatura (0.7×10^{-2}) [Tholence J.L., 1984], e do tipo isolante $\text{Eu}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{S}$ (5×10^{-2}) [Ferre J., 1981], porém similar aos outros sistemas reportados vidros de spin [Mydosh J.A., 1993, Shand P.M., 1998, Goya G. 2001]. O pequeno valor indica um comportamento real vidro de spin, aumentando a controvérsia referente à distribuição dos íons Mn sobre a sub-rede catiônica.

Posteriormente foi realizada a análise da dinâmica crítica, baseada no descaimento convencional, válido para transições de fase vidro de spin assumindo uma transição de fase em T_c [Leclercq B. 1992]. A divergência do

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

tempo de relaxação τ dos momentos magnéticos poderia mostrar um decremento crítico, caracterizado por uma lei de potência $\tau \propto \xi^z$, onde ξ é a distância de correlação e z é o expoente dinâmico. Aqui a longitude de correlação ξ esta relacionada com a temperatura reduzida $t = (T_f - T_c) / T_c$, onde T_f é a temperatura de congelamento. De acordo com a hipótese de escala estática $\xi \sim t^{-\nu}$, ν é um expoente critico, temos que

$$f = f_0 t^{z\nu}. \quad 6.5$$

Os valores de f_0 comumente usados na literatura para vidros de spin canônicos típicos estão no intervalo de 10^{11-13} Hz [Coaquira J., 1998, Goya G., 2001]. A relação 6.5, chamada de comportamento de decaimento crítico, tem sido utilizada para providenciar uma excelente descrição da dinâmica na região critica acima de T_c [Mauger A. 1988].

Nossos dados de $T_f(f)$ foram ajustados segundo a expressão 6.5. Os resultados são apresentados nas figuras 6.10. Os valores obtidos para T_c e $z\nu$, para as amostras com $x=0,87$ e $x=1,00$, são mostrados na tabela 6.4.

Podemos dizer que os valores obtidos para o expoente crítico $z\nu$ são comparáveis com outros compostos com comportamento critico de vidro de spin [Goya G., 2001, Granberg P., 1991], assim como em vidros de spin não convencionais (cerâmicos) do tipo $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$ [Jönsson P. 2001]. Observa-se que o parâmetro $z\nu$ aumenta com o decrescimento da concentração de Mn, comportamento observado em sistema vidros de spin [Vincent E., 1986, Eftimova K., 1997].

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

Figura 6.10. Gráfico da dependência da frequência em função da temperatura de esfriamento nas amostras (a) $x=1.00$ e (b) $x=0.87$ do composto $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$.

Tabela 6.4 Parâmetros obtidos do ajuste dos pontos experimentais utilizando a equação 6.5.

As incertezas são indicadas entre parênteses.

Mn (x)	T_c (K)	zv
0.87	2,53 (3)	14,2 (2)
1.00	3,40 (2)	10,7 (2)

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

Uma outra tentativa para escalar T_f em diferentes τ e explicar a dinâmica observada nas medidas da susceptibilidade para várias frequências pode ser feita considerando a dependência de T_f com a frequência de medida por meio de um tipo de expressão dada pela lei de Arrhenius [Tholence J. 1979]. De modo que para cada aglomerado, a probabilidade de superar a barreira de energia anisotrópica é caracterizada em termos de um tempo de relaxação:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_b T}\right) \quad 6.6$$

τ_0 é um tempo de constante intrínseco. E_a é a energia de anisotropia, que pode ter diferentes origens: acoplamento dipolar, acoplamento de troca, anisotropia de superfície etc. [Shtrikman S. 1981, Tholence J. 1980].

Uma melhor descrição dos dados experimentais pode ser obtida usando a seguinte expressão [Vincent E. 1986, Tholence J.L. 1980]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{E_a}{k_b (T - T_0)}\right] \quad 6.7$$

chamada lei de Vogel-Fulcher. Nesta expressão, T_0 é a medida das interações que ocorrem entre os aglomerados magnéticos [Mauger A. 1988]. Os parâmetros T_0 e E_a podem ser obtidos diretamente ao graficar T_f em função de $1/\ln(\tau/\tau_0)$, com $\tau=1/f$ e assumindo o valor de $\tau_0=10^{-13}$ s para as duas concentrações, valor comumente usado na literatura. Estes gráficos são apresentados na figura 6.11.

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

Figura 6.11. T_f versus $1/\ln(\tau_0/\tau)$, usando $\tau_0 = 10^{-13}$ s. O cruzamento da reta com o eixo vertical fornece o valor de T_0 e da inclinação da reta o valor de E_a/k_B .

Os valores dos parâmetros obtidos do ajuste linear dos pontos experimentais se encontram na tabela 6.5. Os resultados são razoáveis, no sentido de que as energias de anisotropia são fisicamente aceitáveis. O parâmetro T_0 que caracteriza a interação entre aglomerados magnéticos é da mesma ordem das temperaturas T_{irr} obtidas das medidas da magnetização nas amostras.

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

Tabela 6.5. Valores dos parâmetros obtidos do ajuste dos pontos experimentais utilizando a lei de Vogel-Fulcher. As incertezas são indicadas entre parênteses.

Mn (x)	T_0 (K)	E_a/k_B (K)
0.87	2.2 (2)	18.6 (7)
1.00	2.9 (2)	19.0 (6)

Podemos resumir que, a partir dos argumentos fenomenológicos da lei de Vogel-Fulcher, foi possível conseguir interpretar de maneira razoável os resultados experimentais da variação do pico T_f em função da frequência de medida no sistema $Zn_{1-x}Mn_xIn_2Se_4$.

Outra análise efetuada em nosso composto $Zn_{1-x}Mn_xIn_2Se_4$ que pudesse descrever o comportamento crítico vidro de spin usando leis dinâmicas de escala e explicar a transição de fase, foi considerar a seguinte dinâmica de escala [Binder K. 1986]:

$$T\chi''(f,T) \sim \varepsilon^\beta G[f\tau^{-z\nu}] \quad 6.9$$

onde $\tau = \tau_0 \varepsilon^{z\nu}$ é o tempo de relaxação próximo a temperatura de transição, $\varepsilon = T/T_c - 1$ é a temperatura reduzida, τ_0 é o tempo de relaxação microscópico, β , $z\nu$ são expoentes críticos e G uma função de escala característica, proposição sugerida por Geschwind S. [Geschwind S., 1988].

Para a obtenção do melhor escalado dos nossos dados experimentais foi realizada uma série de testes para os diferentes expoentes críticos β e $z\nu$ e temperatura crítica T_c . Nas figuras 6.12., são apresentados os resultados das melhores superposições (colapso) para os dados em diferentes valores de

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

freqüência, na forma de escala conveniente para o intervalo de temperatura entre $1.8\text{K} < T < K$. Os valores obtidos para os expoentes críticos do melhor escalado são comparáveis com outros vidros de spin [Beauvillain P. 1986, Pappa C. 1985], enfatizando o similar comportamento vidro de spin 3D com interações de curto alcance [Martinez B., 1994, Leclercq B., 1993, e Zhou Y., 1989].

Figura 6.12. Escalado dinâmico através da susceptibilidade fora de fase χ'' para o composto $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$, (a) $x = 1.00$ e (b) $x = 0.87$, baseado na forma de escalada equação 6.9.

6.2.3. Dependência de T_f com o campo magnético

Outra análise importante e de grande interesse tanto teórico como experimental para compostos com comportamento de vidro de spin é a inspeção do diagrama $H-T_f$, o estudo da influência de um campo magnético sobre a temperatura de transição vidro de spin [Campbell I. 1984]. Para determinar o diagrama $H-T_f$, foram realizadas medidas da susceptibilidade AC aplicando vários campos magnéticos H_{DC} na faixa de 20 até 2.0 kOe nas amostras ricas de Mn ($x= 1.00$ e 0.87) à frequência de 10 Hz. Os resultados são mostrados na figura 6.13.

Figura 6.13. Componente em fase da susceptibilidade magnética AC em função da temperatura em diversos campos magnéticos com $f=10$ Hz: (a) para o composto com concentração $x= 1,00$; (b) para o composto com concentração $x= 0.87$.

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

A partir destes dados, definimos uma temperatura $T_f(H)$ pela localização do pico da susceptibilidade $\chi'(T)$. Para valores pequenos de campo magnético esta temperatura é próxima da temperatura de irreversibilidade obtida dos dados DC. Porém, conforme o campo magnético aumenta o pico se torna mais arredondado e é deslocado para valores inferiores de temperatura. Este deslocamento da posição do pico foi observado em outros sistemas vidros de spin [Coaquira J, 1998].

Do comportamento de $T_f(H)$ foi determinado o valor de ϕ_{H-T} , obtido ajustando os pontos experimentais por meio da relação [Montenegro F., 1988]:

$$H \approx (-t)^{\frac{\phi_{H-T}}{2}} \quad 6.10$$

onde $t=(T_f(H)-T_f(0))/T_f(H)$ é a temperatura reduzida, ϕ é um expoente crítico. O ajuste é mostrado na figura 6.14. Os valores dos parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 6.6.

O valor obtido para expoente crítico ϕ encontra-se em concordância com os valores teóricos para uma linha de irreversibilidade de Almeida e Thouless [Almeida J.R.L., 1978, Malozemoff A.P., 1983] comportamento também observado em outros compostos vidros de spin [Campos J., 1995, Coaquira J., 1998, Dhar S., 2003].

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

Tabela 6.6. Parâmetros obtidos do ajuste dos pontos experimentais utilizando a equação 6.10. As incertezas são indicadas entre parênteses.

Mn (x)	T_f (K)	ϕ_{H-T}
0.87	3.01 (1)	3.1 (2)
1.00	3,69 (2)	3.58 (2)

(a)

(b)

Figura. 6.14. Diagramas H - T_f para os compostos $Zn_{1-x}Mn_xIn_2Se_4$. Com (a) $x = 1.00$ e (b) $x = 0.87$.

6.2.4. Susceptibilidade não Linear

A susceptibilidade não linear é uma das mais importantes grandezas físicas que caracterizam a existência da transição vidro de spin. Vários autores [Chalupa J. 1977, Suzuki M. 1977] têm pesquisado sobre os termos não lineares nas curvas de $M(H)$ e a dependência de tais termos com a temperatura. Foi comprovado que ditos termos não lineares devem divergir quando T se aproxima de T_{irr} . Tal comportamento crítico foi estabelecido numa grande variedade de compostos com comportamento vidro de spin [Mauger A. 1990, Omari R. 1983].

Com a finalidade de extrair a parte não linear da susceptibilidade DC e poder verificar a existência da fase vidro spin em nossos compostos, foram realizadas medidas de imantação em função da temperatura no modo FC em vários campos magnéticos, desde 20 Oe até 2 kOe, para as amostras com $x=1.0$ e 0.87. As medidas foram feitas para temperaturas entre 2K e 15K para a amostra com $x=1.0$. No caso da amostra com $x=0.87$ problemas com o sistema PPMS impediram a obtenção de temperaturas menores que 2,5K. Nas figuras 6.15 e 6.16 são apresentados detalhes dos dados para M/H em torno da temperatura de irreversibilidade. Acima desta faixa de temperatura M é praticamente proporcional a H para todos os valores de campo magnético utilizado. O comportamento não linear de M com H mostrado nas figuras é observado em outros sistemas vidros de spin por outros autores [Borgermann F. 1986, Mcalister S.P. 1984, Tholence J.L. 1984].

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

Figura 6.15. Susceptibilidade magnética obtida no modo FC para vários campos magnéticos para o composto MnIn_2Se_4 .

Figura 6.16. Susceptibilidade magnética obtida no modo FC para vários campos magnéticos para o composto com $x=0.87$.

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

A magnetização pode ser expressa da seguinte maneira [Omari R. 1983]

$$M(H, T) = \chi_1(T)H - \chi_2(T)H^3 + \chi_4(T)H^5 + \dots \quad 6.11$$

onde $\chi_1(T)$ é a susceptibilidade linear e o resto dos coeficientes são os termos não lineares. Como a susceptibilidade magnética total $\chi(T, H)$, e sua componente linear $\chi_1(T)$ não são divergentes, a relevante quantidade física para identificar a transição de fase é a susceptibilidade não linear [Eftimova K., 2000]

$$\chi_{nl}(T, H) = \chi_1(T) - M(T, H) / H \quad 6.12$$

Para obter a parte não linear da susceptibilidade DC considerou-se que a susceptibilidade magnética medida para o menor valor do campo magnético (20 Oe), encontra-se dentro da zona linear da curva $M(H)$. Assim, tomamos $\chi_l = \chi(H=20 \text{ Oe})$. Nos gráficos 6.17 e 6.18, mostram-se os resultados obtidos para a susceptibilidade não linear para os compostos $x=1.0$ e $x=0.87$.

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

Figura 6.17. Susceptibilidade magnética não linear em função da temperatura para diferentes campos magnéticos para o composto MnIn_2Se_4 . A susceptibilidade magnética inicial considerada foi a medida a 20 Oe

Figura 6.18. Susceptibilidade magnética não linear em função da temperatura para diferentes campos magnéticos para o composto com $x=0.87$. A susceptibilidade magnética inicial considerada foi a medida a 20 Oe

6.2.5. Escalas e obtenção dos expoentes críticos da χ_{nl} .

O aspecto mais importante da transição de fase em vidros de spin é a questão da validade das leis de escala acima de T_c . Se estamos ante uma transição de fase vidro de spin, então o relevante teste do comportamento crítico é obtido por medidas e análise da parte não linear de susceptibilidade magnética $\chi_{nl}(H, T)$. No caso de uma transição de fase vidro de spin, a $\chi_{nl}(H, T)$ na região crítica deve seguir relações universais [Suzuki M. 1977, Chalupa J. 1977, Bárbara B. 1981]. Para descrever a $\chi_{nl}(T, H)$ na região crítica, foram usadas as seguintes relações de escala [Bárbara B. 1981]:

$$\chi_{nl} = t^\beta f\left(\frac{H_0^2}{t^{\beta+\gamma}}\right), \text{ e} \quad (6.13.a)$$

$$\chi_{nl}(H, T) \propto H^{2/\delta} f\left(\frac{t}{H^{2/\phi}}\right). \quad (6.13.b)$$

onde $t = (T - T_c)/T_c$ é a temperatura reduzida, δ e ϕ são expoentes críticos. O parâmetro ϕ está relacionado com δ como $\phi = \delta\beta$ [Martinez B., 1994], onde β é o expoente de parâmetro de ordem abaixo de T_c . É assumido na equação 6.13 que a temperatura de esfriamento poderia coincidir com a temperatura da transição de fase vidro de spin. A função de escala $f(x)$ tem o comportamento assintótico [Bárbara B. 1981, Martinez B., 1994]:

$$f(x) = \text{constante} \quad \text{quando } x \rightarrow 0 \quad 6.14$$

$$\text{e } f(x) = x^{-\gamma} \quad \text{quando } x \rightarrow \infty. \quad 6.15$$

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

onde γ é o expoente da susceptibilidade. A equação 6.14 representa a susceptibilidade não linear quando $T=T_c$ com um valor não nulo do campo magnético aplicado. Assim [Binder K., 1986] na temperatura de transição a $\chi_{nl}(T_c, H)$ deve depender de H como:

$$\chi_{nl}(T=T_c) \propto H^{2/\delta}. \quad 6.16$$

A equação 6.15 representa o caso em que $T > T_c$ e com campos magnéticos pequenos aplicados, estabelecendo que a $\chi_{nl}(T, H)$ total de um composto deve divergir ao redor da temperatura de transição T_c como [Binder K., 1986]:

$$\chi_{nl}(T) \propto t^{-\gamma} \quad 6.17$$

de modo que o parâmetro γ da equação 6.17 é o expoente da susceptibilidade. Os expoentes γ , δ e ϕ estão relacionados através da relação hiper-escala [Mauger A., 1990]:

$$\gamma = \phi(1 - 1/\delta) \quad 6.18$$

Outras formas de escala existem e são largamente utilizadas para análise do comportamento crítico de vidros de spin. A nossa escolha pela forma de escala (eq. 6.13.a e b) para análise dos dados de susceptibilidade não linear no sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ se deve ao fato que ela relaciona os expoentes críticos que determinamos experimentalmente de maneira independente. A determinação de tais expoentes críticos é o objetivo que planejamos a continuação.

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

Figura 6.19. Curvas da Susceptibilidade não linear para o composto MnIn_2Se_4 , ($x=1$) analisados usando as relações (a) Eq. 6.14. (b) Eq.6.15.

Figura 6.20. Curvas da Susceptibilidade não linear para a amostra $x=0.87$, analisados usando as relações (a) Eq. 6.14 (b) Eq.6.15.

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

Para a obtenção dos melhores parâmetros críticos, foram realizadas dezenas de gráficos (ver fig. 6.19 e 6.20), observando-se que nossas escalas começam a piorar significativamente para valores de expoentes ligeiramente diferentes dos calculados para este trabalho.

Os expoentes listados na Tabela 6.7. correspondem aos valores médios obtidos a partir dos dois tipos de escala (eq. 6.13.a e b). Os nossos valores de expoentes críticos podem ser comparáveis com expoentes críticos de outras materiais com comportamento vidro de spin, por exemplo, AgMn [Lévy L.P. 1986], e com previsões teóricas a partir de estudos de Monte Carlo [Ogielski A.T. 1985] e expansões em série [Haake F. 1987] a altas temperaturas em sistemas Ising modelos com interação de curto alcance.

Tabela 6.7. Valores dos parâmetros de escalado obtidos usando

$$\chi_{nl}(H, T) \propto H^{2/\delta} f\left(\frac{t}{H^{2/\phi}}\right) \text{ e } \chi_{nl} = t^\beta f\left(\frac{H_0^2}{t^{\beta+\gamma}}\right). \text{ As incertezas no último dígito são}$$

dadas entre parênteses.

Mn(x)	T_c (K)	β	δ	γ	ϕ
1.00	3.43(2)	1.09 (2)	4.18 (6)	3.28 (2)	4.50 (2)
0.87	2.66 (3)	1.08 (3)	3.45 (4)	3.33 (2)	4.50 (4)

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

De maneira geral, a análise dos resultados mostra a existência do comportamento crítico na vizinhança da transição vidro de spin para o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$, em concentrações de Mn $x= 1.00$ e 0.87 . A principal evidência que apresenta um sistema com frustração provém da disparidade entre a temperatura de Curie-Weiss Θ_{C-W} e a temperatura de irreversibilidade T_{irr} . Usando o quociente Θ_{C-W}/T_{irr} como parâmetro que nos permita quantificar o grau de frustração para nosso sistema, observamos que ditos valores são da ordem de 28, 35,6 e 24.5, para as concentrações $x=1.00$; 0.87 e 0.67 , respectivamente. Este alto grau de frustração é uma característica importante destes compostos. Ditos valores podem ser comparados com outros compostos altamente frustrados $\text{Zn}(\text{Cr,Ga})_2\text{O}_4$ [Fiorani D. 1985] ou CsNiFeF_6 [Alba M. 1982].

A frustração em geral, pode ser devida principalmente a dois efeitos, a topologia da rede cristalina e a presença de interações de troca entre os primeiros e segundos vizinhos. O efeito que surge na rede, no sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$, é devido à competição entre os íons de Mn^{+2} e In^{+3} de ordenar-se dentro da estrutura nos sítios de simetria tetraédrica assim com nos sítios com coordenação octaédrica. Com esta disposição, na medida em que é acrescentado o Mn, um alto grau de frustração é observado, ingrediente necessário para a aparição da fase vidro de spin.

Para semicondutores semimagnéticos deste tipo pode-se demonstrar de forma teórica [Gonçalves da Silva 1973] que a interação entre os íons de Mn é de curto alcance e pode ser explicada em termos de interação entre os elétrons d de Mn através da banda de valência por meio de uma transição virtual [Spalek J. 1986]. Ademais, nas temperaturas onde aparecem as anomalias,

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

estes compostos comportam-se como isolantes e conseqüentemente não tem lugar a interação RKKY.

Das medidas de susceptibilidade AC e DC, anteriormente descritas, encontramos uma dependência com a frequência na temperatura T_f , e uma irreversibilidade entre os ciclos ZFC e FC, característica comum de sistemas com comportamento vidro de spin. Este comportamento resulta de um bloqueio ou congelamento dinâmico de aglomerados superparamagnéticos [Binder K 1986].

A divergência observada de χ_{nl} em uma temperatura finita com seus respectivos expoentes críticos constitui uma forte evidencia de que nosso sistema apresenta um comportamento vidro de spin tridimensional, já que vidros de spin bidimensionais só podem existir em uma temperatura igual a zero [Decker C. 1988].

Da análise acima e relações de escala nós listamos na tabela 6.9 o conjunto de expoentes críticos obtidos para o sistema $Zn_{1-x}Mn_xIn_2Se_4$ e os comparamos com aqueles de vidro de spin metálicos (Ising) AgMn [Bouchiat H., 1986], compostos da serie II-Mn-VI e compostos do tipo II-III₂VI₄. Pode-se observar que existe uma concordância entre os valores experimentais e aqueles reportados na literatura para sistemas vidros spin Heisenberg 3D [Mauger A., 1990], o que nos leva asseverar que a interação entre os íons de Mn é de curto alcance com mínima anisotropia.

Por outra parte, é observado que a susceptibilidade DC medida usando o modo FC continua crescendo abaixo de T_f , comportamento que difere de

6.2 FASE VIDRO DE SPIN

vidros de spin tradicionais como $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ ou CuMn onde é observado que as medidas FC são independente da temperatura $T < T_f$. Esta característica tem sido observada em compostos vidros de spin baseados em sistemas antiferromagnéticos com frustração [Borgermann F.J. 1986]. Este comportamento pode ser explicado em termos de um congelamento progressivo de pequenos grupos de spin na medida que a temperatura decresce [Mcalister S.P. 1984].

Tabela 6.9. Comparação de expoentes críticos de vários compostos vidros de spin. Os parêntesis indicam as incerteza estimadas pelos autores.

	T_f (K)	β	δ	γ	ϕ	zv	<i>Ref.</i>
AgMn (0.4%)	18.2 K	1.0 (2)	3.1 (2)	2.2 (1)	3.2 (2)		Bouchiat H., 1986.
$\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$	3.45 K	0.8 (1)	-	3.2 (3)	4.0 (1)		Mauger A., 1990
$\text{Hg}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$	8.4 K	0.8 (1)	-	2.3 (1)	3.5 (1)		Zhou Y., 1989
$\text{Fe}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{F}_2$	10.0 K	1.0 (2)	3.3 (2)	2.4 (2)	3.4 (2)	7.5	Montenegro F., 1988.
$\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$	3.45 K	0.6 (1)	5.0 (4)	3.28 (2)	4.4 (5)	9.0(3)	Martinez B., 1994.
$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	9.9 K	0.6 (3)	-	-	-	9.0	Leclercq B., 1993.
$\text{Zn}_{0.49}\text{Mn}_{0.51}\text{Te}$	20.7 K	1.0 (2)	-	-	-	10.0 (2)	Shand P., 1998.
$\text{Zn}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{In}_2\text{Te}_4$	3.4 K	0.9 (1)	-	3.6 (4)	-	10.3 (2)	Goya G.F., 2001
MnIn_2Se_4	3.69 K	1.09 (2)	4.18 (6)	3.28 (2)	3.58 (2)	10.7 (9)	Este Trabalho

7. CONCLUSÕES

É possível concluir que o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ para concentrações entre $0,0 \leq x \leq 1,0$ pode ser obtido na forma de monocristais laminares por meio da técnica de transporte químico em fase vapor CVT, apresentando diferentes fases cristalográficas dependendo da concentração do Mn. Entre estas temos: uma fase puramente romboedral para $x \geq 0,87$; uma mistura de fases romboedral e tetragonal para x entre 0,67 e 0,35 e para concentrações de Mn abaixo de 0,25 uma fase puramente tetragonal. Este resultado foi confirmado através das medidas de raios-X utilizando as técnicas de difração em pó e diagramas de Laue revelando na sua maioria compostos com alta cristalinidade.

Usando a técnica de ressonância paramagnética eletrônica EPR foi possível realizar uma caracterização magnética do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$. Para o composto MnIn_2Se_4 em $T < 30\text{K}$ o sistema apresenta uma diminuição da largura de linha de ressonância, comportamento que pode ser atribuído à transição de fase paramagnética para a fase vidro de spin. Análises das larguras de ressonância em função da temperatura em diferentes amostras permitiram obter a temperatura de Curie-Weiss e a temperatura crítica de uma possível transição de fase vidro de spin.

De medidas de susceptibilidade em altas temperaturas ($T > 100\text{ K}$), resultaram estimativas para o parâmetro de Curie-Weiss Θ , bem como para a concentração x de Mn. Os valores obtidos de Θ estão em boa concordância com os obtidos de EPR e foram utilizados para estimar as constantes de troca antiferromagnéticas nos dois extremos de concentração da série.

7. CONCLUSÕES

Medidas de magnetização DC e susceptibilidade AC, realizadas nas amostras $x \geq 0.67$ mostraram a existência de um efeito cooperativo que resulta na ocorrência de uma transição de fase em T_{irr} .

Os parâmetros críticos obtidos por escalados dinâmicos da susceptibilidade AC estão em concordância com os encontrados para outros sistemas vidros spin. A análise da susceptibilidade não linear permitiu determinar os expoentes que caracterizam a fase vidro de spin estando estes em concordância com os preditos teoricamente para sistemas vidros de spin Heisenberg 3D.

Referências

- [1] Alba M., Hammann J., Jacobini C. e Pappa C., *Phys Lett.* **89A**, 423 (1982).
- [2] Almeida J.R.L., e Thouless D.J., *J. Phys. A.*, **11**, 983 (1978).
- [3] Barbara B., Malozemoff A.P. e Imury Y., *Phys. Rev. B.* **47**, 1852 (1981).
- [4] Batlle X., Labarta A., Martinez B., Obradors X., Cabanas V. e Valletregi M., *J. Appl. Phys.* **70**, 6172 (1991).
- [5] Beauvillain P., Dupas C., Renard J.P. e Veillet P., *Phys. Rev. B.* **29**, 4086 (1986).
- [6] Berton A, Chaussy J, Odin J, Prejean J.J., Rammal R, Souletie J e Tournier R., *J. Magn. Magn. Mater.* **15**, 203 (1980).
- [7] Binder K e Schroder., *Phys. Rev. B* **14**, 2141 (1976).
- [8] Binder K. e Young A.P., *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
- [9] Bindilatti V., Ter Haar E., Oliveira N.F., Shapira Y., e Liu T.M., *Phys. Rev. B* **80**, 5425 (1998).
- [10] Bitoh T., Ohba K., Takamatsu M., SAhirane T. e Chikazawa S., *J. Magn. Magn. Mat.* **154**, 59 (1996).
- [11] Borgermann F.J., Maletta H. e Zinn W., *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57**, 71 (1986).
- [12] Bouchiat H., *J. Physique (Paris)*. **47**, 7 (1986).
- [13] Campbell S.J. e Whittle G.L., *Hyp. Inter.* **28**, 989 (1986).
- [14] Campo J., *Tese de Doutorado*. Universidad de Zaragoza (1995).
- [15] Canella V Mydosh J.A., e Budnick J., *J. Appl. Phys.* **42**, 1689 (1971).
- [16] Canella V e Mydosh J., *Phys. Rev. B* **6**, 4220 (1972).

- [17] Carneiro A., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Goiás (2001).
- [18] Chalupa J., *Solid State Comm.* **22**, 315 (1977).
- [19] Chehab S.F. e Woolley J.C., *J. Less-Common Metals.* **106**, 13 (1985).
- [20] Chehab S., Woolley J.C., Manoogian A. e Lamarche G., *J. Magn. Magn. Mater.* **62**, 312 (1986).
- [21] Chowdhury, *Spin Glasses and other Frustrated Systems* (World Scientific Publishing, Singapore, 1986) p. 283.
- [22] Chowdhury D., *Spin Glasses and other Frustrated Systems*. (World Scientific Publishing, Singapore, 1994) p. 77.
- [23] Coaquira J., *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo (1998).
- [24] Cullity D.B. *Introduction to Magnetic Materials*. (Addison Wesley Publishing co., Massachussetts, 1972).
- [25] Dhar S., Brandt O., Trampert A., Friedland K.J., Sun Y.J., e Ploog K.H., *Phys. Rev. B.* **67**, 165205 (2003).
- [26] Decker C., Arts A.F.M. e Wifer H.W., *J. Appl. Phys.* **63**, 4334 (1988).
- [27] Deigen M.F., *Soviet Phys. Solid State.* **9**, 773 (1967).
- [28] De Seze J., *J. Phys. C* **10**, L353 (1977).
- [29] Döll G, Luxsteiner M.C, Kloc C, Baumann JR e Bucher E., *J. Cryst. Growth.* **104**, 593 (1990).
- [30] Döll G., Anghel A., Baumann J.R., Bucher E., Ramirez A.P., e Range K.-J., *Phys. State Solid.* **126**, 237 (1991).
- [31] Eftimova K., e McGuire J.J., *J. Phys. Condens. Matter.* **12**, 1819 (2000).
- [32] Eftimova K., Laiho R., Lähderanta E., e Nordblad P., *J. Magn. Magn. Mater.* **166**, 179 (1997).
- [33] Ferre J., Rajchenbach J., e Maletta H., *J. Appl. Phys.* **52**, 1697 (1981).
- [34] Fiorani D, Dormann J.L., *J. Physique.* **49**, 1829 (1988).

- [35] Fiorani D., Dormann J.L., Tholence J.L. e Soubegroux J., *J. Phys. C*, **18**, 3053 (1985).
- [36] Foner S., Shapira Y., Heiman D., Becla P., Kershaw R., Dwight K., e Wold A., *Phys. Rev. B* **39**, 11793 (1989).
- [37] Furdyna J. K., *Journal. Vac. Sci. Technol.* **A4**, 2000 (1986).
- [38] Furdyna J.K. *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1988).
- [39] Furdyna J., Samarth N., Frankel R.B. e Spalek J., *Phys. Rev. B* **37**, 3707 (1988).
- [40] Galazka R.R, Dobrowolski W, Lascary J.P, Nawrocki M, Bruno A, Broto J.M e Ousset J.C., *J. Magn. Magn. Mater.* **72**, 174 (1988).
- [41] Galazka R.R., Nagata S., e Keesom P.H., *Phys. Rev. B* **22**, 3344 (1980).
- [42] Gastaldi L, Simeone M.G e Viticoli S., *J. Solid State Chem.* **66**, 251 (1987).
- [43] Geschwind S., Ogielski A.T., Devlin G., Hegarty J. e Bridenbaugh P., *J. Appl. Phys.* **63**, 3291 (1988)
- [44] Giebultowicz T.M., Rhyne J.J., e Furdyna J.K., *J. Appl. Phys.* **61**, 3537 (1987).
- [45] Gonçalves da Silva. e Falicov L.M. *J. Phys. C. C5*, **142** (1973).
- [46] Gorter C.J., *Phys. Rev. B* **72**, 112 (1947).
- [47] Goya G. e Sagredo V., *Phys. Rev B.* **64**, 2352081 (2001).
- [48] Granberg P., Mattsson J., Nordblad P., Lundgren L., Stubi R., Bass J., Lesliepelecky D.L. e Cowen J.A., *Phys. Rev. B.* **44**, 4414 (1991).
- [49] Guy C.N., *J. Phys. F: Metal Phys.* **8**, 1309 (1978).
- [50] Haake F., Lewestein M. e Wilkens M., *Z. Phys. B* **66**, 1201 (1987).
- [51] Hahn H., Franck G., Klinger W., Storger A. e Storger G. *Z. Anorg. Allog. Chemie.* **279**, 241 (1955).
- [52] Harrinson J.W., *Acta Cryst.* **20**, 390 (1965).

- [53] Hartmann I.L., *J. Cryst. Growth.* **42**, 144 (1977).
- [54] Huang C.Y., *J. Magn. Magn. Mater.* **51**, 1 (1985).
- [55] Huber D.L., *Phys. Rev. B* **6**, 3180 (1972).
- [56] Jain M., *Diluted Magnetic Semiconductors*. World Scientific (1991).
- [57] Janhavi P.j., Rajeev G., Sood A.K. e Bhat S.V., *Phys. Rev. B* **65**, 24410 (2000).
- [58] Jönsson P., Hansen M.F., Svendlindh P. e Nordbland P., *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230**, 1315 (2001).
- [59] Kaneyoshi T., *J. Phys. F.* **5**, 1014 (1975).
- [60] Kasper J.S. e Lonsdale K., *International Tables for X-Ray Crystallography*. vol II- Mathematical Tables (Birmingham , England: The Kynoch Press), p 225 (1972).
- [61] Kennett M.P., *Tese de Doutorado*. Universidade de Boston, USA (2002).
- [62] Krauss W e Nolze G, *Powder Diffr.* **13**, 256 (1998).
- [63] Larson B.E., Hass K.C., Ehrenreich H. e Carlsson A.E., *Phys Rev. B.* **37**, 4137 (1988).
- [64] Larson B.E. e Ehrenreich H., *J. Appl. Phys.* **67**, 5084 (1990).
- [65] Laugier J e Bochu B., OrientExpress (<http://www.inpg.fr/LMGP>).
- [66] Leclercq B., Rigaux C., Mycielski A. e Menaut M., *Phys. Rev B.* **47**, 6169 (1993).
- [67] Levy L.P. e Ogielski A.T., *Phys. Rev. Lett.* **57**, 3288 (1986).
- [68] Levy P.M., e Zheng Q., *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57**, 133 (1986).
- [69] Lewicki A., Spalek J., Furdyna J.k. e Galazka R.R., *Phys. Rev. B* **37**, 1860 (1988).
- [70] Löhneysen H.V. e Tholence J.L., *J. Magn. Magn. Mater.* **15-18**, 171 (1980).

- [71] Mauger A., Ferre J., Ayadi M. e Nordblad P., *Phys. Rev B.* **37**, 9022 (1988).
- [72] Mauger A., Villain J., Zhou Y., Rigaux C., Bontemps E Férre J., *Phys. Rev. B* **41**, 4587 (1990).
- [73] MacAlister S.P., Furdyna J.K. e Girit W., *Phys. Rev. B* **29**, 1310 (1984).
- [74] Manca P., *Il nuovo Cimento.* **2D** # 6, 1609 (1983).
- [75] Mantilla J. 2004., Brito G.C.E., Haar E.Ter., Sagredo V. e Bindilatti V., *J. Phys. Condens. Matter.* **16**, 3555 (2004).
- [76] Mantilla J., Bindilatti V., Haar E.Ter, Coaquira J.A.H., Brito G.C.E., Gratens X. e Sagredo V., *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, 1308 (2004).
- [77] Marsh R.E. e Robinson W.R., *J. Solid State Chem.* **73**, 591 (1988).
- [78] Montenegro F., *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Pernambuco (1988).
- [79] Morón M.C., Campo J.,Palacio F., Attolini G. e Pelosi C., *J. Magn. Magn. Mater.* **197**, 437 (1999).
- [80] Morón M.C., e Hull S., *Phys. Rev. B* **64**, 220402-1 (2001).
- [81] Mydosh J.A., *Spin Glasses: an experimental introduction.* (Edited by Taylor & Francis) 1993.
- [82] Nagata S, Keeson P.H. e Harrison H.R., *Phys. Rev. B* **19**, 1633 (1979).
- [83] Nicklin R.C., Farach H.A. e Poole C.P., *J. Chem. Phys.* **65**, 2998 (1976).
- [84] Nikiforov K.G., *Progr. Crystal Growth and Charact.* **39**, 1 (1999).
- [85] Ogielski A.T. e Morgenstern I., *Phys. Rev. Lett.* **54**, 928 (1985).
- [86] Omari R., Préjean J.J. e Souletie J., *J. Phys.* **45**, 1809 (1983).
- [87] Oseroff S.B., *Phys. Ver. B* **25**, 6584 (1982).
- [88] Oseroff S., Calvo R. e Girit W., *Solid State Comm.* **37**, 539 (1980).
- [89] Pappa C., Hammann J. e Jacobini C., *J. Phys. (Paris)* **46**, 637 (1985).

- [90] Peter J., *Comemp. Phys.* **23**, 141 (1982).
- [91] Philipsborn H.von., *Z. Krist.* **133**, 464 (1971).
- [92] Quintero M, Morocoima M, Rivero A, Bocaranda P e Woolley J.C., *J. Phys. And Chem. Solid.* **58**, 491 (1997).
- [93] Range K-J, Klement U, Döll G, Bucher E e Baumann J.R., *Z. Naturforsch.* **B46**, 1122 (1991).
- [94] Sagredo V., Silva P., Diaz M., Chalboud L.M. e Morales J., *Phys. Status Solidi. B* **220**, 237 (2000).
- [95] Sagredo V., *Inst. Phys. Conf. Ser.* **152**, 861 (1998).
- [96] Samarth N. e Furdyna J.K., *Solid State Comm.* **65**, 801 (1988).
- [97] Sayad H.A., e Bhagat S.M., *Phys. Rev. B* **31**, 591 (1985).
- [98] Schäfer H., *Chemical Transport Reactions*. (Academic Press, New York, 1964).
- [99] Shapira Y., Mcniff E.J., Oliveira N.F., Honig E.D., Dwight K. e Wold A., *Phys. Rev B.* **37**, 411 (1988).
- [100] Shtrikman S. e Wohlfarth E.P., *Phys. Lett.* **85A**, 487 (1981).
- [101] Silva P., Fermin J., Chourio M., Betancourt L. e Sagredo V., *Cryst. Res. Tech.* **1-2**, 559 (1996).
- [102] Spalek J., Lewicki A., Tarnawski Z., Furdyna J.K., Galazka R.R. e Obuszko Z., *Phys. Rev. B.* **33**, 3407 (1986).
- [103] Spear K.E., *J. Chem. Educ.* **49**, 81 (1972).
- [104] Suzuki M., *Prog. Theor.Phys.* **58**, 1151 (1977).
- [105] Tholence J.L. e Tournier R., *J. Phys. Paris.* **35**, C4-229 (1974).
- [106] Toulouse G., *Commun. Phys.* **2**, 115 (1977).
- [107] Tholence J., *J. Appl. Phys.* **50**, 7310 (1979).
- [108] Tholence J.L., *Solid State Comm.* **35**, 115 (1980).
- [109] Tholence j., *Solid State Comm.* **35**, 113 (1980).

- [110] Tholence J.L., Benoit A., Mauger A., Escorne M. e Triboulet R., *Solid State Comm.* **49**, 417 (1984).
- [111] Tovar R, Quintero M, Quintero E, Bocaranda P, Ruiz I, Cadenas R, Mora A.E, Hoeger L, Briceno J.M, Rakoto H, Broto J.M e Barbaste R., *Materials Research Bulletin.* **37**, 1011 (2002).
- [112] Van Vleck H., *Phys. Rev.* **74**, 1168, 1948.
- [113] Villain J, *Z. Fur Physik. B* **33**, 31 (1980).
- [114] Villain J, *Z. Fur Physik. B* **19**, 1610 (1979).
- [115] Vincent E., Hammann J. e Alba M., *Solid State Comm.* **58**, 57 (1986).
- [116] Viticoli S., Fioran D., Nogues M. e Dormann J.L., *Phys. Rev. B* **26**, 6085 (1982).
- [117] Viticoli S., *Prog. Cryst. Growth Chem.* **13**, 105 (1986).
- [118] Warren B.E. e Averbach B.L., *J. Appl. Phys.* **21**, 595 (1950).
- [119] Watkins G.D., *Phys. Rev.* **110**, 986 (1958).
- [120] Webb D.J., Bhagat S.M. e Furdyna J.K., *J. Appl. Phys.* **55**, 2310 (1984).
- [121] Wohlfarth E.P., *Physica.* **386-88 B**, 852 (1977).
- [122] Woolley J.C, Chebab S.F., Donofrio T., Manhas S., Manoogian A. e Lamarche G., *J. Magn. Magn. Mater.* **66**, 23 (1987).
- [123] Woolley J.C, Bass S, Lamarche A.M e Lamarche G., *J. Magn. Magn. Mater.* **131**, 199 (1995).
- [124] Zhou T., Rigaux C., Mycielski A., Menaut M. e Bontenpa N., *Phys. Rev B.* **40**, 8111 (1989).

Lista de Publicações

Nesta seção são listados alguns trabalhos acerca do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ que foram feitos ao longo do desenvolvimento do projeto de doutorado. Por outro lado eles foram publicados em revistas de circulação internacional, como pode ser verificado abaixo.

- (1) “The structure of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ crystals grown by chemical vapour phase transport”

J. Mantilla, G.E.S. Brito, E. ter Haar, V. Sagredo and V. Bindilatti, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **16**, 3555, (2004).

- (2) “Spin glass behavior in MnIn_2Se_4 and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ magnetic semiconductors”.

J. Mantilla, V. Bindilatti, E. ter Haar, J.A.H. Coaquira, G.E. Brito, X. Gratens, and V. Sagredo.

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **272-276**, 1308, (2004).

Anexos

The structure of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ crystals grown by chemical vapour phase transport

J Mantilla¹, G E S Brito¹, E ter Haar¹, V Sagredo² and V Bindilatti¹

¹ Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66.318, 05315–970 São Paulo, SP, Brazil

² Laboratorio de Magnetismo, Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela

E-mail: vbindilatti@if.usp.br

Received 27 November 2003, in final form 7 April 2004

Published 14 May 2004

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/16/3555

DOI: 10.1088/0953-8984/16/21/005

Abstract

Single crystals of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ were grown by the chemical vapour phase transport (CVT) technique. Through x-ray powder diffraction patterns and Laue diagrams of single crystals we studied the transformation from the layered rhombohedral structure of MnIn_2Se_4 to the tetragonal structure of ZnIn_2Se_4 . On the ZnIn_2Se_4 side, we observe single-phase, solid solution samples for $x = 0.01$ and 0.25 , as is the case for the MnIn_2Se_4 side with $x = 1$ and 0.87 . For the intermediate concentrations $x = 0.35$, 0.60 and 0.67 we observe our samples to be two-phase mixtures.

1. Introduction

While much is known about II–VI diluted magnetic semiconductors (DMS) containing manganese [1], the structurally and magnetically more complex ternary and quaternary systems have only recently begun to be studied [2], in the expectation of exploring and manipulating the interactions between the electronic, magnetic and structural degrees of freedom. An example is cation disorder, which can be studied by its effect on the magnetic properties [3, 4]. Spin-glass behaviour was observed in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ [5] and in MnIn_2Se_4 [6], the endpoint of the $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ series we investigate here. The low Mn concentration side of the series is structurally similar to the II–VI DMS, in which extensive investigation of the exchange interactions between Mn^{2+} ions has been performed [7]. To extend these investigations to $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$, an important first question is for what substitution concentrations it is possible to obtain homogeneous solid solutions, since in this series the two endpoint compounds are in different crystal systems.

The structures of the ternary compounds of the II–III₂–VI₄ family (II: bivalent metal, III: trivalent metal and VI: chalcogen atom) are found in three major types: a cubic structure

(spinel), a tetragonal defective zinc blende structure, and a rhombohedral structure [8]. The latter two structures are realized by the endpoints of the $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ series.

ZnIn_2Se_4 crystallizes in a tetragonal cell of space group $I4_2m$ with parameters $a = 5.710 \text{ \AA}$ and $c = 11.420 \text{ \AA}$. This structure is a defective chalcopyrite with the metal atoms randomly distributed within the cationic sub-lattice [9, 10]. MnIn_2Se_4 exhibits a rhombohedral structure with space group $R\bar{3}m$ and lattice constants $a = 4.051 \text{ \AA}$ and $c = 39.460 \text{ \AA}$. In this layered structure, the unit cell consists of three van der Waals coupled slabs, each slab consisting of four Se layers in the sequence ABCA. Between these layers there are octahedral and tetrahedral sites, which are again thought to be randomly filled by the Mn and In atoms [11, 12].

In this paper we report the growth of single crystals as well as the structural characterization of the $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ series. We used x-ray techniques to study the transformation from the tetragonal structure of ZnIn_2Se_4 to the rhombohedral structure of MnIn_2Se_4 .

2. Experimental details

2.1. Sample preparation

Single crystals of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ with nominal Mn concentrations $0 \leq x \leq 1$ were prepared by a vapour phase chemical transport technique in an evacuated and sealed quartz tube of 20 cm length and 2 cm diameter. The best single crystals were obtained using AlCl_3 for high Mn concentration compounds ($x > 0.5$) [12] and I_2 for low Mn concentration ($x < 0.5$) [13, 14] as transporting agents in the reaction. About 5 mg cm^{-3} of AlCl_3 (4 mg cm^{-3} I_2) was added into the ampoules together with 1.5 g of reactants. The starting materials for the growth were polycrystalline samples prepared in a vertical furnace at 1000°C .

The transport reaction was carried out in a two-temperature zone furnace in temperature gradients between 900 and 950°C for AlCl_3 and between 800 and 850°C for I_2 . The temperatures were ramped up at 100°C/day . The reaction periods were two or three days, after which the temperature was lowered over a period of about five days. The resulting crystals were layered, had bright black faces, and were very flexible. Their dimensions were up to 1 cm^2 , with thicknesses between 20 and $30 \text{ }\mu\text{m}$.

The resulting Mn concentrations, x , were obtained from the Curie constant, extracted from high temperature magnetic susceptibility measurements. Their precision was around 5%, but the method assumes stoichiometric amounts of the other elements. Additional compositional analysis of the crystals was carried out with a Shimadzu EDX-900 energy dispersive x-ray fluorescence spectrometer. The assumed stoichiometry and the Mn concentrations obtained from magnetic measurements were confirmed within 10%.

2.2. X-ray measurements

X-ray powder diffraction (XRPD) patterns of the powdered samples were recorded using a Rigaku powder diffractometer utilizing Ni-filtered $\text{Cu K}\alpha$ radiation (20 mA , 40 kV) $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ in step scanning mode ($0.05^\circ/10 \text{ s}$). Data collection was done for 2θ between 10° and 80° .

Single crystal Laue diagrams were registered using Cu radiation (20 mA , 40 kV), in transmission mode, recorded on an image plate ($100 \text{ mm} \times 86 \text{ mm}$) with an imaging distance of 30 mm from the crystal. The exposition time was 30 min .

3. Results and discussion

3.1. XRPD profiles

Figure 1 shows the experimental XRPD profiles for all the samples studied. Peaks for the pure MnIn_2Se_4 ($x = 1$) and $x = 0.87$ samples, as well as for the ZnIn_2Se_4 with $x = 0.01$ and 0.25 samples could be indexed assuming the expected crystal structures described in the introduction. For the intermediate concentration samples, peaks from both structures could be discerned, from which we infer a two-phase mixture. In what follows, we will refer to the MnIn_2Se_4 structure as the ‘rhombohedral’ phase, and the ZnIn_2Se_4 structure as the ‘tetragonal’ phase.

Starting from $x = 1$ (MnIn_2Se_4), a substitution of 13% of the Mn ions by Zn ions ($x = 0.87$) results in the disappearance of reflections from some crystallographic directions, while only the strongest reflections are observed. Assuming that the rhombohedral structure is not completely destroyed, the surviving reflections are mostly due to the hexagonal planes, perpendicular to the c -direction of the unit cell. Since the Laue diagram (see below) still indicates a rhombohedral symmetry, we believe that at this concentration we can still speak of a solid solution, albeit with a decrease of the long range order in the structure.

The substitution with $x = 0.67$ leads to an even more drastic reduction of the number and intensities of the peaks, and to a broadening of the profiles. This observation indicates that, at this concentration, the presence of zinc affects the crystallization of the compound even more. This is the least crystalline of the samples we have investigated. Zn substituting Mn in the rhombohedral phase causes strains in the crystal network, which can lead to broadened reflections. Furthermore, one observes that signs of the presence of a tetragonal phase begin to appear. In figure 1, the peaks corresponding to the tetragonal and rhombohedral phases are labelled, respectively, ‘t’ and ‘r’ above each observed reflection. We suggest that in this sample the Zn concentration has reached its limit of solubility in the rhombohedral phase, and that the tetragonal phase begins to segregate.

However, the $x = 0.60$ sample becomes more crystalline, as one can verify by the narrower peaks and their higher intensities. More reflections due to the tetragonal phase begin to emerge, and we now clearly have a two-phase system. This process is continued with the $x = 0.35$ sample, where one can notice the presence of narrow and intense reflections corresponding to both the rhombohedral and the tetragonal phases. This sample is more crystalline than that with $x = 0.60$, but now one can infer the segregation of the rhombohedral phase in a predominantly tetragonal phase, since the sample is richer in Zn atoms. When the Zn concentration increases to 75% ($x = 0.25$), only the tetragonal phase is observed in the diffraction profiles. One can suppose that the Mn atoms are in solid solution within the tetragonal phase. Finally, the crystal rich in Zn ($x = 0.01$) presents all the peaks expected for the ZnIn_2Se_4 compound [8].

3.2. Lattice parameters

The XRPD patterns allowed the determination of the lattice parameters. They were determined using single reflection peaks, when possible, and pairs of peaks identified for each sample [15]. The averages and error bars were calculated. The results are shown in table 1, together with literature data for comparison.

For the samples with an average Mn concentration $x \geq 0.35$, which contain the rhombohedral phase, the parameter a does not change, considering the error bars. On the other hand, the parameter c decreases with the decrease of Mn concentration down to $x = 0.60$ (see figure 2). The decrease of the c parameter can be associated with the substitution of Mn atoms in the rhombohedral structure by Zn atoms, since the ionic radius of zinc is smaller than that

Figure 1. Experimental XRPD profiles (circles) for the $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ samples. The continuous lines show the results of Rietveld simulations. Also given are Miller indices for the peaks in the tetragonal (t) ($x = 0.01$) and rhombohedral (r) ($x = 1$) phases. For the two-phase samples the identified peaks from each structure are indicated.

of manganese. For the even higher dilution $x = 0.35$, the c parameter increases. We interpret this fact as being due to the segregation of the more stable tetragonal phase, leaving a smaller amount of Zn atoms to go into the rhombohedral phase. The cell parameters obtained for the tetragonal phase for x ranging from 0.35 to 0.01 are practically constant, considering the uncertainties.

The XRPD profiles were compared with Rietveld simulations using the program PowderCell v2.4 [16]. In the simulations the previously obtained lattice parameters were introduced as constants. The simulation procedure was carried out by considering the crystallites in the shape of plates and preferential directions [112] and [001], respectively, for

Figure 2. Cell parameter c of the rhombohedral phase for samples with $x \geq 0.35$. The decrease of c for x from 1 down to 0.60 is due to the smaller ionic radius of Zn^{2+} compared to Mn^{2+} .

Table 1. The lattice parameters obtained for each observed phase in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$. For the rhombohedral phase, a and c refer to a hexagonal unit cell. For comparison, literature standards are also listed.

x (%)	Crystalline phase			
	Tetragonal		Rhombohedral	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
0 (standard) ^a	5.710 ± 0.001	11.420 ± 0.002		
1	5.719 ± 0.014	11.514 ± 0.048		
25	5.736 ± 0.009	11.517 ± 0.042		
35	5.729 ± 0.006	11.489 ± 0.023	4.044 ± 0.009	39.444 ± 0.008
60	5.694 ± 0.015	11.418 ± 0.096	4.064 ± 0.015	39.275 ± 0.078
67				39.417 ± 0.037
87			4.046 ± 0.025	39.521 ± 0.026
100			4.046 ± 0.022	39.555 ± 0.034
100 (standard) ^b			4.051 ± 0.001	39.464 ± 0.002

^a ZnIn_2Se_4 , ICSD collection code 256470.

^b MnIn_2Se_4 , ICSD collection code 69696.

the tetragonal and rhombohedral phases. The results are shown in figure 1 as continuous lines over the experimental data points. The results are in good agreement with the experimental data, indicating the consistency of the interpretation.

3.3. Laue patterns

To further evaluate the phase transformation and the crystal quality we measured Laue diagrams for the samples. It was possible to collect the Laue patterns of the samples with $x = 1, 0.87, 0.67$ and 0.25 , whose sizes were bigger than the cross-section of the x-ray beam. The images were treated using OrientExpress 3.3 [17]. The lattice parameters given in table 1

Figure 3. Laue diagrams for the samples with $x = 1, 0.87, 0.67$ and 0.25 . White circles on the pictures for $x = 0.25, 0.67$ and 1.00 represent the OrientExpress simulations.

were introduced in the data input files for the simulations. The method used, based on the indexing of a small set of selected reflections, proposes one or a small number of solutions. The program computes and displays the corresponding simulated Laue patterns (all reflections) or set of patterns. The best solution is easily and unambiguously obtained through a visual comparison of the experimental pattern with the set of simulated ones. Once the correct solution is found, the program makes it possible to compute the rotations which, applied to the sample holder axes, will set the crystal to any desired new orientation. The experimental images are displayed in figure 3. For comparison, the simulated Laue patterns and the indices of some reflecting planes are superposed over each image.

The $x = 1$ sample (MnIn_2Se_4) presents the rhombohedral structure and the data indicate that the crystal was grown towards the c -axis, the preferential direction observed by XRPD. The good agreement between the experimental and the simulated Laue patterns points to a good crystal quality.

Consistent with our interpretation of the XRPD pattern, the sample with $x = 0.87$ also exhibits the rhombohedral structure. However, this sample presents double reflections, which are rotated by $\phi \simeq 12^\circ$ around the beam direction. This fact can be associated with rotated planes (around the c -axis), probably caused by distortions induced by Zn atoms substituting the Mn atoms in the structure.

The Laue diagram of the sample with $x = 0.67$ again shows the symmetry expected for the rhombohedral phase, and confirms the interpretation of the XRPD data. However, the observed Laue pattern cannot be reproduced by using a single orientation of the crystal. For the displayed simulated pattern, the c -axis was considered as the direction of the x-ray beam. The experimental pattern can be simulated as the superposition of several crystals, each with a different orientation for the c -axis. The relative tilting of different crystals was up to about 9° . This observation points to a distortion of the rhombohedral crystal structure along this axis, in agreement with the line broadening observed by XRPD [18, 19]. Simulations considering the presence of the tetragonal phase (as detected in the XRPD spectrum) were made, but no signs of such a phase were seen in the experimental Laue image. Apparently the minority tetragonal phase segregates in a rhombohedral matrix, in the form of small crystallites. They are not oriented coherently enough to form a Laue image.

For the sample with $x = 0.25$, the Laue pattern shows only the tetragonal structure, and the simulation indicates that the crystal grew along the $[112]$ crystallographic direction. Accordingly, the XRPD presents a more intense peak for this direction. The (112) crystal plane was oriented perpendicular to the x-ray beam to obtain the Laue diagram for this sample.

4. Conclusions

X-ray diffraction measurements were performed on CVT grown crystals of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$, with x ranging from 0.01 to 1. The results indicate that the crystals present a purely rhombohedral phase for $x \geq 0.87$ and a purely tetragonal phase for $x \leq 0.25$. For the samples with x between 0.67 and 0.35, a mixture of rhombohedral and tetragonal phases was observed. These results represent approximate limits on the range of concentrations for which single phase solid solutions can be grown. Furthermore, the substitution of even small amounts of Mn ($x = 0.25$) or Zn ($x = 0.87$) leads to a distortion of the original structures and degraded crystallinity.

Acknowledgments

The authors thank M C Fantini for helpful discussions. This work was supported in part by the Brazilian agencies CNPq and FAPESP.

References

- [1] Dietl T 1994 *Handbook on Semiconductors* vol 3b, ed T S Moss (Amsterdam: North-Holland) p 1251
- [2] Nikiforov K G 1999 *Prog. Cryst. Growth Charact.* **39** 1
- [3] Woolley J C *et al* 1995 *J. Magn. Magn. Mater.* **150** 353
- [4] Morón M C and Hull S 2001 *Phys. Rev. B* **64** 220402
- [5] Goya G F and Sagredo V 2001 *Phys. Rev. B* **64** 235208
- [6] Mantilla J C *et al* 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276P2** 1308
- [7] Shapira Y and Bindilatti V 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 4155
- [8] Fiorani D *et al* 1983 *Solid State Commun.* **48** 865
- [9] Gastaldi L *et al* 1987 *J. Solid State Chem.* **66** 251
- [10] Marsh R E and Robinson W R 1988 *J. Solid State Chem.* **73** 591

- [11] Range K-J *et al* 1991 *Z. Naturf.* B **46** 1122
- [12] Döll G *et al* 1990 *J. Cryst. Growth* **104** 593
- [13] Sagredo V *et al* 1998 *Inst. Phys. Conf. Ser.* **152** 861
- [14] Schäfer H 1964 *Chemical Transport Reactions* (London: Academic)
- [15] Kasper J S and Lonsdale K (ed) 1972 *Mathematical Tables (International Tables for X-Ray Crystallography* vol 2) (Birmingham: Kynoch) p 225
- [16] Kraus W and Nolze G 1998 *Powder Diffr.* **13** 256
- [17] Laugier J and Bochu B ORIENT EXPRESS (<http://www.inpg.fr/LMGP>)
- [18] Warren B E and Averbach B L 1950 *J. Appl. Phys.* **21** 595
- [19] Harrison J W 1965 *Acta Crystallogr.* **20** 390

ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272–276 (2004) 1308–1309

www.elsevier.com/locate/jmmm

Spin glass behavior in MnIn_2Se_4 and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ magnetic semiconductors

J.C. Mantilla Ochoa^a, V. Bindilatti^a, E. ter Haar^{a,*}, J.A.H. Coaquira^a,
G.E. de Souza Brito^a, X. Gratens^a, V. Sagredo^b

^a*Instituto de Física, Universidade de São Paulo, C.P. 66318, São Paulo, SP 05315-970, Brazil*

^b*Physics Department, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela*

Abstract

We present measurements of the magnetic and structural properties of the magnetic semiconductor MnIn_2Se_4 and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$ ($x = 0.87$). The localized Mn ions in the layered rhombohedral structure undergo a spin-freezing transition below 3.5 K. The frequency-dependent freezing temperature T_f varies as $\Delta T_f / (T_f \Delta \log \omega) \approx 0.022$, indicating spin-glass behavior.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 75.50.Lk; 75.50.Pp

Keywords: Spin glasses; Magnetic semiconductors

1. Introduction

Although spin-glass behavior in semiconductors with short ranged antiferromagnetic interactions have been studied for a long time, their relation to canonical spin glasses is still under investigation [1]. We report here on structural and magnetic properties of another site-disordered semiconductor with short-ranged antiferromagnetic superexchange interactions between Heisenberg spins but with a quasi-two-dimensional structure: $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Se}_4$.

As was established by Range et al. [2], and confirmed by us, this structure consists of slabs of four Se layers, which are van der Waals coupled to each other. Within the slabs the metal cations are distributed over three triangular layers between the Se layers, in a tetrahedral–octahedral–tetrahedral site sequence. Even in the non-diluted compound MnIn_2Se_4 there is a disordered distribution of Mn and In ions in a quasi-two-dimensional cation sublattice. The Mn^{2+} ions provide

localized, pure spin ($S = \frac{5}{2}$) magnetic moments which interact through short range antiferromagnetic superexchange. For the Mn ions in the tetrahedral layers, the exchange paths are similar to the ones of zinc-blende II–VI diluted magnetic semiconductors, which have exchange constants J of order -10 K. In the latter materials spin-glass behavior is found for Mn concentrations above the percolation threshold [3]. But in the present materials, the cations are distributed over a layered cation lattice, and diluted by two In ions for every Mn ion, which would be below the percolation threshold for a triangular lattice. Nevertheless, indications for a spin freezing transition have been reported [4].

2. Results and discussion

Plate-like single crystals were grown with a chemical vapor transport technique. The samples were characterized with X-ray Laue and powder diffraction (Fig. 1, see Table 1 for the lattice constants), confirming the rhombohedral structure (space group $R\bar{3}m$) described

*Corresponding author. Tel.: +55-11-30916889; fax: +55-11-30916984.

E-mail address: ewout@if.usp.br (E. ter Haar).

Fig. 1. Powder XRD data for $x = 1$ and 0.87 .

Table 1

Lattice constants a and c (space group $R\bar{3}m$), Curie–Weiss temperature θ and DC magnetization irreversibility temperature T_{irr}

x	a (Å)	c (Å)	θ (K)	T_{irr} (K)
1	4.046 ± 0.025	39.521 ± 0.026	-96 ± 5	3.52 ± 0.05
0.87	4.046 ± 0.022	39.532 ± 0.034	-89 ± 5	2.9 ± 0.1

above. Low field magnetization measurements were carried out in a SQUID magnetometer, down to $T = 2$ K. At high temperatures, Curie–Weiss behavior was observed, which gave an effective Bohr magneton $\mu_{eff} = 5.88$ for the $x = 1$ sample (compare to $\mu_{eff} = 5.92$ for localized $S = \frac{5}{2}$ spins) and the concentration $x = 0.87$ for the diluted sample. The Curie–Weiss temperatures are collected in Table 1. Both the magnetization and the XRD data are consistent with the Zn ion substituting the Mn ion in the diluted sample.

Irreversibilities in the DC magnetization, as evidenced by field cooled and zero field cooled measurements at low field (20 Oe), first indicated freezing behavior below 3.5 and 2.9 K for $x = 1$ and 0.87 , respectively. We characterized the transition further with AC magnetization measurements around the freezing temperature (Fig. 2). As a preliminary analysis and to facilitate comparison with other works, we chose the frequency dependent freezing temperature T_f at the

Fig. 2. DC magnetization (ZFC and FC) and AC in-phase susceptibility of $MnIn_2Se_4$ ($x = 1$). Inset: the frequency dependent freezing temperature T_f .

maximum of the in-phase susceptibility. It varies as $\Delta T_f / (T_f \Delta \log \omega) \approx 0.022$.

Despite the very different structure of the present materials, $\Delta T_f / (T_f \Delta \log \omega)$ is very similar to other short range antiferromagnetic spin glasses [1,3,5]. The small value indicates real spin-glass behavior, raising questions as to the distribution of the Mn ions over the cation sublattice, the role of further neighbor interactions and whether the transition can be described with a conventional critical slowing down picture.

References

- [1] J.A. Mydosh, Spin Glasses: An Experimental Introduction, Taylor & Francis, London, 1993.
- [2] K.-J. Range, et al., Z. Naturforsch. 46b (1991) 1122.
- [3] P.M. Shand, et al., Phys. Rev. B 58 (1998) 12876.
- [4] R. Tovar, et al., Mater. Res. Bull. 37 (2002) 1011.
- [5] G. Goya, et al., Phys. Rev. B 64 (2001) 235208.