UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

(5)
Verde
971

ESPECTROSCOPIA DE INTERAÇÕES DE EXCHANGE
POR DEGRAUS DE MAGNETIZAÇÃO
EM SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS

Tese apresentada ao
Instituto de Física da Universidade de São Paulo
como parte do concurso para obtenção do
título de Livre Docente

SBI-IFUSP

VALDIR BINDILATTI

São Paulo, agosto de 1994.

*À PRÊ,
com afeto.*

Agradecimentos

Prof. Carlos A. Quadros

*Um agradecimento e uma homenagem especial ao responsável
primeiro pelo laboratório de ultra-baixas temperaturas do IFUSP.*

Prof. Nei Oliveira

*Pelo apoio, incentivo e colaboração nestes mais de dez anos
de trabalho em conjunto. Amizade não se agradece.*

Prof. Yaacov Shapira

Pelo entusiasmo que manifesta a cada pequeno sucesso de nosso trabalho.

Colegas do

DFMT

e do Instituto de Física da USP

Pelos anos de convivência amigável e produtiva.

Corpo Técnico e Administrativo do DFMT

Pela valiosa colaboração.

Departamento de Física dos Materiais e Mecânica

Instituto de Física da USP,

CNPq,

FAPESP,

e FINEP

pelo apoio institucional.

Mais Agradecimentos

Paulão, e Rui

Pela colaboração imprescindível, apesar de tudo.

Carlinhos, Jaimão, Vartão e Ramon

Pela grande ajuda e prontidão.

**Carlito, Geraldo, Vanildo,
e todos os vigias do departamento**
*Pela colaboração e pelo cafezinho e a companhia
nas longas madrugadas e fins de semana.*

Carlão e Renatinho

Nossa convivência faz o trabalho parecer mais leve.

"Nóis ganha poco mais se diverte".

Pretinha

Que seria de mim sem voce?

Índice

Índice	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
Introdução	1
1. O Magnetismo dos Semicondutores Magnéticos Diluídos.	5
1.1. Os íons Mn^{++} , Eu^{++} e Co^{++} nos SMD.	5
1.2. As interações de troca.	6
1.3. O Modelo de Clusters.....	9
1.4. Níveis de energia dos pares e os degraus de magnetização.	14
1.4.1. Os pares	14
1.4.2. O caso do Co^{++} com anisotropia de íon único.	18
1.4.3. As tríades.....	20
2. Técnicas Experimentais.	22
2.1. O Refrigerador de Diluição de Plástico	23
2.2. O Magnetômetro de Força	24
2.2.1. Operação do Magnetômetro	26
2.3. Tratamento dos dados experimentais.....	27
3. Apresentação dos Resultados	31
3.1. $Zn_{1-x}Mn_xS$	31
3.1.1. Dados Experimentais.....	32
3.1.2. Discussão.....	35
3.2. $Pb_{1-x}Eu_xSe$	38
3.2.2. Curvas Experimentais.....	38
3.2.3. Discussão.....	39
3.3. $Cd_{1-x}Co_xS$ e $Cd_{1-x}Co_xSe$	43
3.3.1. Anisotropia de íon único	44
3.3.2. Interações de exchange no $Cd_{1-x}Co_xS$	49
3.3.3. Interações de Exchange no $Cd_{1-x}Co_xSe$	54
4. Conclusão	57
Referências	59
Apêndice: Os degraus de magnetização das tríades.....	63

RESUMO

Apresentamos resultados de espectroscopia de interações de exchange por degraus de magnetização em ultra-baixas temperaturas aplicada a alguns semicondutores magnéticos diluídos contendo Mn, Co e Eu. Nossos resultados incluem a primeira determinação direta das constantes de interação entre segundos vizinhos no $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($J_2/k_B = -0,42 \pm 0,01$ K) e no $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$ ($J_2/k_B = -0,251 \pm 0,004$ K). Para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ uma constante de exchange foi medida ($J/k_B = -1.2 \pm 0,1$ K) mas a sua atribuição a interações entre segundos ou terceiros vizinhos não foi possível, dependendo de novas investigações. Além disso, um novo valor para a constante de anisotropia de íon único em outro material, o $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$, foi estabelecido ($D/k_B = 0,673 \pm 0,005$ K).

ABSTRACT

We present results of exchange interactions spectroscopy, employing the magnetization steps methods in ultra-low temperatures, applied to diluted magnetic semiconductors with Mn, Co and Eu. Our results include: the first direct determination of the next-nearest-neighbor exchange constants for $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($J_2/k_B = -0,42 \pm 0,01$ K), and for $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$ ($J_2/k_B = -0,251 \pm 0,004$ K). For $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ a new exchange constant was measured ($J/k_B = -1.2 \pm 0,1$ K), which can be assigned either to the next-nearest-neighbor or to the next-next-nearest-neighbor interaction, depending on further investigation. Besides, a new value for the single ion anisotropy constant for another material, $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$, has been established ($D/k_B = 0,673 \pm 0,005$ K).

Introdução

Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD) são compostos semicondutores em que uma fração dos cátions é substituída por íons magnéticos. Os exemplos mais estudados são os semicondutores II-VI contendo manganês, como, por exemplo, o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, além de toda a série de calcogenetos de zinco, cádmio, mercúrio, etc.. Nesta mesma classe de semicondutores, o ferro e o cobalto também têm sido utilizados para substituir uma fração dos cátions. Mais recentemente, amostras de SMD baseados em compostos IV-VI, como o PbS , tem sido fabricadas com o manganês, ou uma terra rara como o gadolínio, európio como íons magnéticos.

As propriedades que distinguem esses materiais provêm da interação entre os dois subsistemas de que são formados: os elétrons e buracos nas vizinhanças dos limites das bandas de condução e de valência, de um lado, e os íons magnéticos de outro [1]. Esta interação entre os portadores e os íons magnéticos dá origem a interessantes efeitos sobre sua magnetoresistência e seu comportamento magneto-ótico. Nosso trabalho, no entanto, se concentra no estudo do subsistema magnético e, mais especificamente, na determinação experimental das interações de exchange (J_i) entre pares de íons magnéticos. Estes sistemas magneticamente diluídos permitem o acesso experimental direto a essas interações, como veremos neste trabalho, ao contrário dos sistemas convencionais em que elas só podem ser avaliadas indiretamente. Para nos referir às várias constantes de exchange num SMD, usaremos a notação: J_1 , para a interação entre primeiros vizinhos, J_2 , para a interação entre segundos vizinhos, etc., relativamente à sub-rede dos cátions

Nos caso dos SMD do tipo II-VI com Mn^{++} , o estágio atual do entendimento destas interações do ponto de vista teórico se baseia principalmente nos trabalhos de Larson, Hass, Ehrenreich e Carlsson [2-4]. O mecanismo dominante é o de superexchange, para todos os J_i , o que dá origem, a interações antiferromagnéticas. A interação de exchange entre

primeiros vizinhos (J_1) é a mais intensa. Valores típicos são $J_1/k_B \approx -10\text{K}$ para o Mn^{++} [5]. No caso do Co^{++} , $J_1/k_B \approx -40\text{K}$, segundo resultados de difração de nêutrons e medidas de calor específico [6-7]. As únicas interações entre segundos ou terceiros vizinhos já medidas são as do Co da série $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ [8] e $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$ [9]. Elas são uma ordem de grandeza menores que a interação entre primeiros vizinhos.

Os SMD do tipo IV-VI com terras raras são bem mais recentes. Para o Eu^{++} , por exemplo, recorremos ao extensivo trabalho teórico e experimental desenvolvido com seus calcogenetos [10-11]. Neste caso J_1 provém de um mecanismo de exchange indireto, ferromagnético, enquanto que as interações subsequentes envolvem mecanismos de superexchange. Os calcogenetos apresentam $J_1/k_B \leq 1\text{K}$, decrescente quando se vai do EuO para o EuTe . A interação entre segundos vizinhos nesta série apresenta um comportamento interessante, sendo ferromagnética para o EuO ($J_2 \approx J_1$), mas antiferromagnética para os outros calcogenetos ($J_2/k_B \approx -0.1\text{K}$).

Qualitativamente, espera-se que as constantes de exchange J_i diminuam com a distância entre os íons. Entretanto, a forma de decaimento não é bem estabelecida, sendo objeto de diversas sugestões ou previsões [9]. O conhecimento da lei de decaimento de J com a distância é importante para estabelecer a dependência da temperatura da transição spin-glass com a concentração x de íons magnéticos [12], e para cálculos do calor específico [12-13] ou da magnetização [12], por exemplo.

Experimentalmente, estas interações podem ser determinadas, em princípio, através de medidas da susceptibilidade magnética em função da temperatura, por meio do espalhamento inelástico de nêutrons ou pela observação de degraus de magnetização. Uma revisão destes métodos pode ser encontrada num recente trabalho de Shapira [14]. O método dos degraus de magnetização, que utilizamos, será visto em detalhe no capítulo 1. Para a observação de degraus são necessárias temperaturas baixas ($k_B T \ll |2J|$) e campos magnéticos tais que a energia de Zeeman, $g\mu_B H$, seja várias vezes $|2J|$. Nos reportando à ordem de grandeza das interações acima mencionadas, notamos que no caso dos SMD tipo II-VI os campos

magnéticos necessários para a observação de degraus relativos a J_1 é de dezenas de tesla. Ímãs de Bitter ou dispositivos de campo pulsado são essenciais, portanto. No caso das outras constantes de exchange, o campo magnético deixa de ser um problema e cede lugar à temperatura como variável limitante.

O recente desenvolvimento de refrigeradores de diluição feitos totalmente em plástico [15], por nosso grupo em colaboração com o grupo de G. Frossati, do Kamerlingh Onnes Laboratorium da Universidade de Leiden, nos abriu a perspectiva de estender o método dos degraus de magnetização à medida de interações mais fracas nos SMD. Este tipo de refrigerador é ideal para medidas com varredura do campo magnético, devido à sua imunidade às correntes de Foucault. O próximo passo foi a construção um magnetômetro de força, do tipo de diafragma [16], para operar nestes refrigeradores. Com isso, iniciamos um projeto em colaboração com o grupo de Y. Shapira, da Tufts University e do Francis Bitter National Magnet Lab. do MIT, visando o estudo do magnetismo dos SMD, explorando as nossas novas capacidades experimentais.

As amostras que estudamos provêm de laboratórios nos Estados Unidos (grupo de A. Wold do Departamento de Química da Brown University, de Providence) e da Polônia (M. Demianiuk, do Institute of Technical Physics, Wojskowa Akademia Techniczna, de Varsóvia).

Neste trabalho vamos apresentar alguns resultados inéditos e relevantes que obtivemos recentemente no campo da espectroscopia de interações de exchange. Eles constituem uma contribuição experimental para o problema das interações entre vizinhos distantes nos SMD do tipo II-VI além de ser a primeira determinação direta de uma constante de exchange no SMD do tipo IV-VI $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$. Além disso, solucionamos o problema de uma grande discrepância entre observações experimentais recentes e o resultado de um antigo trabalho de EPR que era a referência para a anisotropia de fon único no $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$.

Iniciaremos nossa exposição com uma revisão dos aspectos importantes da teoria do magnetismo nos SMD (Capítulo 1). Vamos

descrever o comportamento dos diversos íons magnéticos quando inseridos na estrutura dos SMD, o fenômeno dos degraus de magnetização e apresentar o modelo de *clusters*, utilizado na interpretação das medidas. No Capítulo 2 vamos tratar do arranjo experimental, envolvendo o refrigerador de diluição plástico e o magnetômetro de força. Nossos resultados serão apresentados e discutidos no Capítulo 3.

O capítulo conclusivo será dedicado às perspectivas de continuação do trabalho.

1. O Magnetismo dos Semicondutores Magnéticos Diluídos.

Neste capítulo vamos examinar o problema do magnetismo nos SMD. Sob este ponto de vista estes materiais são apenas um exemplo conveniente de sistemas magnéticos diluídos. O comportamento de íons magnéticos inseridos em sítios cristalinos é tratado em muitos textos básicos de magnetismo. Vamos iniciar revendo o caso dos íons que nos interessam diretamente, quais sejam, o Mn^{++} , o Co^{++} e o Eu^{++} , nos sítios de cátions de semicondutores II-VI e IV-VI. Depois disso apresentaremos o modelo de "clusters" e as soluções dos problemas quânticos relacionados ao fenômeno dos degraus de magnetização.

1.1. Os íons Mn^{++} , Eu^{++} e Co^{++} nos SMD.

Os SMD de que vamos tratar são de dois tipos: II-VI e IV-VI. Os semicondutores II-VI podem apresentar as estruturas das duas variedades do ZnS, a blenda e a wurtzita. No primeiro caso a sub-rede de cátions é cúbica de faces centradas (cfc) e no segundo é do tipo hexagonal compacta. Neste trabalho estaremos tratando de amostras de $Cd_{1-x}Co_xS$ e $Cd_{1-x}Co_xSe$, com a estrutura da wurzita, e de $Zn_{1-x}Mn_xS$, com a estrutura da blenda. O semicondutor II-VI de que vamos tratar, o $Pb_{1-x}Eu_xSe$, apresenta a estrutura do NaCl, em que a sub-rede de cátions é também do tipo cfc.

A simetria dos sítios de cátions, e portanto do campo cristalino sobre os íons magnéticos, são diferentes nas três estruturas. Na estrutura da blenda a simetria é tetraédrica (T_d), no caso do NaCl é octaédrica (O) e no caso da wurtzita a simetria é trigonal (C_{3v}).

O Mn^{++} , cuja configuração eletrônica é $(3d^5)$, tem um estado fundamental com momento angular orbital nulo, $L=0$, e spin $S=5/2$ (6S), segundo as regras de Hund. A ausência de momento angular orbital faz com que o campo cristalino tenha um efeito insignificante sobre os níveis de energia do íon no cristal e o Mn^{++} pode ser tratado como um spin puro

com fator giromagnético praticamente idêntico a $g=2,0023$. Este é também o caso do Eu^{++} , que com a configuração $(4f^7)$ tem $L=0$ e $S=7/2$ (8S).

Um caso mais complicado é o do Co^{++} que com a configuração $(3d^7)$ resulta $L=3$ e $S=3/2$ (4F). Neste caso o campo cristalino e a interação spin-órbita têm um efeito importante. No caso de um campo com simetria tetraédrica o estado fundamental 4F do íon livre de Co^{++} é resolvido em três níveis, o de mais baixa energia sendo um singlete orbital com $S=3/2$ [18-19]. O fator- g é isotrópico neste estado e diferente do fator para o spin puro. Este estado controla todo comportamento magnético em temperaturas em torno e abaixo da temperatura ambiente.

Quando a distorção trigonal é superposta ao campo tetraédrico, a degenerescência dos quatro estados é levantada, resultando em dois doubletos de Kramers, correspondendo aos estados com $S_z=\pm 1/2$ e $S_z=\pm 3/2$. Além disso o fator- g passa a ser anisotrópico. Com este efeito, a hamiltoniana de spin para um íon de Co^{++} sob a ação de um campo magnético B , se escreve:

$$\mathcal{H}_s = D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + g_{||}\mu_B B_z S_z + g_{\perp}\mu_B (B_x S_x + B_y S_y) \quad (1).$$

Aqui o eixo z foi escolhido na direção do eixo da distorção trigonal, ou seja o eixo c da estrutura hexagonal. $g_{||}$ e $g_{\perp}$ são os fatores giromagnéticos, μ_B é o magneton de Bohr, e D é a constante de anisotropia de íon único. Nos casos do Co^{++} em CdS [20] e CdSe [21], a constante D é positiva, de maneira que, a campo nulo, a energia do doubleto $S_z=\pm 3/2$ é mais alta que a do $S_z=\pm 1/2$, por $2D$.

1.2. As interações de troca.

A interação entre os íons magnéticos é usualmente descrita em termos de uma hamiltoniana efetiva envolvendo apenas os operadores de spin. Na sua forma mais simples, denominada hamiltoniana de Heisenberg, para um par de íons com spins S_i e S_j ela se escreve:

$$\mathcal{H}_{ij} = -2JS_i \cdot S_j \quad (2).$$

A constante J_{ij} , é denominada constante de interação de troca (ou *exchange*). Este não é nenhum novo tipo de interação, mas uma maneira

conveniente de descrever as diferenças de energia nas diversas configurações possíveis dos spins, determinadas, basicamente, pela interação coulombiana em combinação com a exigência de anti-simetria em relação à troca de partículas nas funções de onda dos elétrons. As constantes exchange num determinado composto dependem da localização relativa dos íons magnéticos envolvidos. No caso dos SMD os íons magnéticos se encontram na sub-rede de cátions. Vamos nos referir a esta sub-rede para denominar os pares como de primeiros vizinhos, de segundos vizinhos, etc., utilizando J_1 , J_2 , etc., para denotar as respectivas interações de exchange.

Em termos elementares, tais interações são resultado da superposição de funções de onda eletrônicas dos íons magnéticos envolvidos, ou de um mecanismo mais indireto que envolve as funções de onda dos ânions eventualmente presentes. O último caso é denominado de *superexchange*, e resulta interações bem mais fracas que o primeiro, em geral. Mecanismos de *superexchange* são dominantes no caso dos SMD-II-VI, conforme estabelecido num trabalho teórico intensivo de Larson e colaboradores[2-4] . Esses autores trataram o caso do Mn^{++} , considerando a estrutura da blenda de zinco. Suas estimativas teóricas estão de acordo com medidas experimentais para o caso de J_1 na série dos calcogenetos de Zn e Cd. Nestes materiais, J_1 e as demais constantes de *exchange* são antiferromagnéticas. Este é também o caso do Co^{++} em SMD-II-VI, para o qual algumas constantes de exchange foram determinadas diretamente, por difração de nêutrons e/ou por degraus de magnetização. Na Tabela 1, fazemos um apanhado das constantes medidas para esta classe de materiais.

Tabela 1 Valores experimentais para constantes de exchange de SMD do tipo II-VI

SMD	J_1/k_B (K)	J_2/k_B (K)	J_3/k_B (K)
$Zn_{1-x}Mn_xS$	-16.1 [23]		
$Zn_{1-x}Mn_xSe$	-12.2 [23]		
$Zn_{1-x}Mn_xTe$	-9.0 [23]		
$Cd_{1-x}Mn_xS$	-10 [24]		
$Cd_{1-x}Mn_xSe$	-8.1/-7.0 [25] *		
$Cd_{1-x}Mn_xTe$	-6.2 [23]		
$Zn_{1-x}Co_xS$		-2.2 [8] **	
$Zn_{1-x}Co_xSe$	-50 [6]	-3.0 [8]	-0.8 [8]
$Zn_{1-x}Co_xTe$	-38 [7]	-5.7 [9]	-2.7 [9]
$Cd_{1-x}Co_xS$			
$Cd_{1-x}Co_xSe$	-37 [26]		
$Cd_{1-x}Co_xTe$			

* Os dois valores são para os dois tipos de primeiros vizinhos da estrutura wurtzita.

** Há dúvidas se esta constante é J_2 ou J_3

O caso do Eu^{++} nos semicondutores IV-VI é de outra natureza. A estrutura do tipo do NaCl destes compostos faz com que os mecanismos de *exchange* sejam diferentes para primeiros vizinhos, onde os ânions não desempenham nenhum papel relevante, e vizinhos mais distantes onde prevalecem mecanismos de *superexchange*. Podemos nos reportar aos resultados sobre os calcogenetos de Eu[10-11], que têm esta mesma estrutura. Para todos eles J_1 é ferromagnética, enquanto que J_2 é ferromagnética no caso do EuO , mas antiferromagnética para os demais [11, p. 75]. Em todos os casos $|J/k_B| < 1K$. Uma razão importante para esta

pequena intensidade é a extrema localização dos das funções de onda dos elétrons $4f$ do Eu.

Dada a origem da interação de *exchange*, entende-se que nem sempre é possível descrever o comportamento de íons magnéticos em termos da hamiltoniana simples acima mencionada. Entre as correções que lhe podem ser adicionadas, vale destacar a chamada interação de Dzyaloshinski-Moriya (DM), um termo de *exchange* anisotrópico que tem a forma:

$$\mathcal{H}_{DM} = -2\mathbf{D}_{DM} \cdot \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j \quad (3).$$

Neste caso $\mathbf{D}_{DM}$ é um vetor, definido em relação à estrutura cristalina e a localização dos íons i e j em questão. Para a série dos SMD-II-VI com Mn, cálculos teóricos [27], confirmados por estimativas experimentais[25], resultam para primeiros vizinhos em $|\mathbf{D}_{DM}/J_1|$ da ordem de 1%.

1.3. O Modelo de *Clusters*.

O problema do comportamento magnético dos SMD, e dos sistemas diluídos em geral, é relativamente complicado. Em princípio, o problema a ser resolvido envolve uma hamintoniana do tipo:

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle ij \rangle} -2J_{ij}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \sum_i \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}_i \quad (4),$$

onde a primeira soma se estende sobre todos os pares $\langle ij \rangle$ a segunda sobre todos os íons magnéticos. Para tal seria necessário conhecer a localização de cada íon magnético, o que num sistema diluído é impossível. Entretanto, como as constantes de *exchange* decrescem rapidamente com a distância, é possível, para certos propósitos, simplesmente ignorar a interação entre íons que se encontram além de uma certa distância. Esta aproximação divide o problema em muitos problemas separados, cada um envolvendo um certo tipo de agrupamento (*clusters*) de íons magnéticos.

É claro que permanece o problema de quantos *clusters* de cada tipo há na amostra em questão. Isto pode ser resolvido, em princípio, se se dispõe de informações acerca de como os íons magnéticos se distribuem, tratando o assunto estatisticamente. Pelo menos no caso dos SMD-II-VI com

manganeés, ficou estabelecido experimentalmente que os Mn^{++} se distribuem aleatoriamente pelos sítios de cátions[5,28]. Isto torna possível a determinação da probabilidade de ocorrência dos tipos mais simples de *clusters*, que são os mais abundantes no caso de baixas concentrações de íons magnéticos. Estas probabilidades, para diversos tipos de redes, podem ser encontradas na literatura [29].

São possíveis várias instâncias do modelo de *clusters*, determinadas basicamente pelas interações de pares consideradas. Se nos limitarmos apenas às interações entre primeiros vizinhos, J_1 , construímos o que chamaremos de "modelo de *clusters* de primeiros vizinhos", ou modelo-J1. Os *clusters* mais simples neste caso serão:

- (S) - íons isolados, sem nenhum primeiro vizinho
- (P) - pares de íons com uma ligação J_1 ,
- (T_c) - tríades fechadas, com três ligações J_1 , e
- (T_o) - tríades abertas, com apenas duas ligações J_1 .

Para futura referência, apresentamos na Tabela 2, as probabilidades de ocorrência destes *clusters* para três tipos de redes de nosso interesse, em função da concentração da impureza, x . As expressões apresentadas são as probabilidades de que um dado íon pertença a um cluster do tipo especificado. O caso da rede cúbica é também ilustrado na Figura 1, para x entre 0 e 20%. Neste caso, a máxima probabilidade de ocorrência de pares é de pouco mais de 20%, em torno de $x=9\%$. O máximo das tríades se localiza em concentrações um pouco maiores. Note que a soma das probabilidades dos clusters considerados, Σ , cai rapidamente com a concentração. Entretanto para $x \leq 5\%$ apenas estes clusters simples dão conta de mais de 95% dos íons magnéticos..

Tabela 2 - Probabilidades de uma impureza pertencer a um *cluster* simples no modelo J1, para as estruturas cúbica simples (cs), cúbica de faces centradas (cfc) e hexagonal compacta (hex). [Ref. 29]

Tipo de <i>cluster</i>	$P(x)$		
	cs	cfc	hcp
S	$(1-x)^6$	$(1-x)^{12}$	$(1-x)^{12}$
P	$6x(1-x)^{10}$	$12x(1-x)^{18}$	$12x(1-x)^{18}$
T_c	0	$24x^2(1-x)^{22}$	$3x^2(1-x)^{21}$ $[(1-x)^2+6(1-x)+1]$
T_o	$9x^2(1-x)^{13}[(1-x)+4]$	$18x^2(1-x)^{23}[5(1-x)+2]$	$18x^2(1-x)^{23}[5(1-x)+2]$

Figura 1. Probabilidades $P(x)$ no modelo-J1 na rede cúbica simples para os clusters definidos na Tabela 2. $\Sigma=S+D+T_o$

Considerando-se também as interações entre segundos vizinhos, o modelo J1-J2, novos tipos de clusters devem ser considerados. Vamos nos ater, como anteriormente, aos clusters com um máximo de 3 fons. Os pares podem ser de dois tipos, envolvendo puramente ligações J1 ou ligações J2. Estes serão referidos, respectivamente, como tipos P_1 e P_2 . Às tríades puras que só envolvem um tipo de ligação, devem-se acrescentar os tipos mixtos. Para identificá-los, vamos utilizar a notação T_{klm} , onde k , l e m vão indicar o tipo das três ligações possíveis (usaremos 0, 1 e 2, com 0 significando ausência de ligação). Os tipos de clusters e as respectivas probabilidades para este modelo estão listadas na Tabela II. Note-se que as tríades T_{222} e T_{122} , não ocorrem em nenhuma dessas estruturas.

Neste modelo, o erro estatístico cresce mais rapidamente com a concentração x . Para $x=5\%$ os clusters enumerados dão conta de apenas cerca de 75% dos fons magnéticos nos casos das redes cfc e hexagonal. Os pares de segundos vizinhos nestas redes têm seus máximos de probabilidade para concentrações em torno de 3%, quando são responsáveis por pouco mais de 7% dos fons magnéticos.

Tabela 3 -Probabilidade de uma impureza pertencer a um tipo de *cluster* simples no modelo J1-J2, para as estruturas cúbica (cs), cúbica de faces centradas (cfc) e hexagonal compacta (hex). (Ref. [29])

Tipo de <i>cluster</i>	$P(x)$		
	cs	cfc	hex
S	$(1-x)^{18}$	$(1-x)^{18}$	$(1-x)^{18}$
P_1	$6x(1-x)^{26}$	$12x(1-x)^{26}$	$12x(1-x)^{26}$
P_2	$12x(1-x)^{28}$	$6x(1-x)^{30}$	$6x(1-x)^{30}$
T_{011}	$9x^2(1-x)^{34}$	$90x^2(1-x)^{34}$	$9x^2(1-x)^{33}[9(1-x)+1]$
T_{022}	$18x^2(1-x)^{37}[5(1-x)+2]$	$9x^2(1-x)^{41}[(1-x)+4]$	$9x^2(1-x)^{39}$ $[2(1-x)^3+2(1-x)^2+1]$
T_{111}	0	$24x^2(1-x)^{31}$	$3x^2(1-x)^{29}$ $[(1-x)^4+6(1-x)^2+1]$
T_{222}	$24x^2(1-x)^{35}$	0	0
T_{112}	$36x^2(1-x)^{32}$	$36x^2(1-x)^{34}$	$36x^2(1-x)^{34}$
T_{012}	$72x^2(1-x)^{35}[(1-x)+1]$	$72x^2(1-x)^{37}[(1-x)+1]$	$18x^2(1-x)^{37}[5(1-x)+3]$

1.4. Níveis de energia dos pares e os degraus de magnetização.

Vamos agora considerar os níveis de energia dos clusters definidos na seção anterior. O caso dos íons isolados é tem-se apenas o termo de Zeeman na hamiltoniana e a solução é simples.

1.4.1. Os pares

No caso dos pares a hamiltoniana fica:

$$\mathcal{H}_{par} = -2JS_1 \cdot S_2 + g\mu_B H(S_{1z} + S_{2z}) \quad (5),$$

onde escolhemos a direção do campo magnético como o eixo-z. A solução é simples, podendo ser obtida usando as regras para composição de momentos angulares. Fazendo:

$$\begin{aligned} S_T &= S_1 + S_2 \\ S_T^2 &= S_1^2 + S_2^2 + 2S_1 \cdot S_2 \end{aligned} \quad (6)$$

a hamiltoniana (5) é reduzida à forma:

$$\mathcal{H}_{par} = -J(S_T^2 - S_1^2 - S_2^2) + g\mu_B H S_{Tz} \quad (7).$$

Tomando $S_1=S_2=S$, teremos $0 \leq S_T \leq 2S$, com os correspondentes limites para os autovalores de S_{Tz} , M , entre $\pm S_T$. Como a hamiltoniana comuta com S_T^2 e com S_{Tz} , seus auto-estados são os auto-estados comuns a estes dois operadores, $|S_T, M\rangle$. Assim, os auto-valores para a energia do par, a menos de uma constante, serão:

$$E(S_T, M) = -JS_T(S_T + 1) + g\mu_B HM \quad (8).$$

O caso que nos interessa em particular é quando a interação J é antiferromagnética. O diagrama de níveis de energia em função do campo magnético neste caso é ilustrado na Figura 2, para $S=3/2$. Em $H=0$, o estado fundamental tem $S_T=0$, e é não degenerado. Aumentando-se o campo magnético, a energia dos estados excitados é alterada. Em particular, para cada multipletto S_T , o estado com $M=-S_T$ tem a sua energia abaixada mais rapidamente. Desta forma o estado fundamental passa a ser, sucessivamente, os estados com spin total $S_T=1, 2, \dots, 2S$. O cruzamento de

Figura 2- Diagrama de níveis para um par de spins $S=3/2$ com interação antiferromagnética, $J<0$, em função do campo magnético. As setas indicam a posição dos degraus de magnetização que tem origem no cruzamento dos níveis indicados.

nível dos estados com $S_T=n-1$ e $S_T=n$ ocorre quando o campo magnético passa pelo valor:

$$H_n = 2n|J|/g\mu_B \quad (9),$$

onde $n=1, 2, \dots, 2S$.

Este diagrama de níveis dá origem ao aparecimento dos degraus de magnetização. Consideremos uma certa amostra de SMD e seus pares e íons isolados. Na Figura 3 ilustramos a curva de magnetização desta amostra, tomando $S=3/2$, em temperaturas muito baixas, $k_B T \ll 2|J|$. Inicialmente, observamos um aumento rápido da magnetização seguido de uma aparente saturação, quando a magnetização atinge um valor M_0 . Esta é a contribuição dos íons isolados. Os pares ainda se encontram no estado fundamental de momento magnético nulo. Quando o campo passa por H_1 , na expressão (9), ocorre o primeiro cruzamento de nível, o spin total dos pares passa a ser $S_T=1$, $M=-1$, e seu momento magnético dá um salto de

$g\mu_B$. Devido a este fato, a magnetização da amostra passa por um primeiro degrau. Aumentando-se mais o campo magnético, outros degraus podem ser observados. O número de degraus devido aos pares é, como vimos, $2S$, quer dizer, 3 degraus no caso do Co^{++} , 5 o Mn^{++} e 7 no caso do Eu^{++} . Depois destes degraus, a magnetização atinge seu valor real de saturação, $M_s = g\mu_B S$, (em unidades de momento de dipolo magnético por íon).

Figura 3. Curva de Magnetização, em baixas temperaturas, esperada para um SMD, considerando apenas a contribuição de íons isolados e pares com os níveis de energia da Figura 2 ($S=3/2$).

O incremento da magnetização a cada degrau depende da abundância dos pares, ou clusters que lhe dão origem. A contribuição total de um tipo de cluster para M_s , $\Delta M = P(x)g\mu_B S$, é dividida igualmente por cada um dos N degraus da série. Assim, cada um contribui com:

$$\Delta M_d = \frac{P(x)}{N} M_s \quad (10).$$

No caso dos pares $N=2S$, como vimos. Este incremento na magnetização, por degrau, pode vir a ser bem pequeno, principalmente no caso de *clusters* envolvendo segundos vizinhos.

A expressão (9), é a base do método dos degraus de magnetização na espectroscopia de interações de exchange. Ela mostra como as constantes J antiferromagnéticas podem ser determinadas através da diferença de campo, ΔH , entre degraus sucessivos:

$$g\mu_B \Delta H = 2|J| \quad (11)$$

A magnitude relativa dos degraus, por seu lado, pode fornecer informações sobre o tipo de cluster envolvido, e portanto é um aspecto importante na identificação da constante de exchange.

O degrau de magnetização também dá origem a um pico na susceptibilidade magnética em função do campo. Podemos definir a largura de um degrau em termos da largura a meia altura do pico de susceptibilidade correspondente. Uma das variáveis que determinam a largura do degrau é a temperatura. Considerando-se apenas os dois níveis de energia envolvidos no cruzamento que lhe dá origem, a largura do degrau é relacionada com a temperatura pela expressão:

$$\delta H = 3.53 k_B T / g\mu_B \quad (12).$$

Esta expressão ilustra a necessidade de temperaturas baixas para a observação dos degraus de magnetização. Temperaturas altas fazem com que os degraus se superponham, impossibilitando a sua individualização. Comparando as equações (12) e (11), verificamos que a temperatura é limitada por $T < |J|/2k_B$.

Há outros mecanismos que alargam os degraus. Um efeito que afeta a largura intrínseca são os outros termos de *exchange* na hamiltoniana dos pares, como por exemplo o termo de Dzyaloshinski-Moriya apresentado na equação (3). A presença deste termo faz desaparecer os cruzamentos de níveis discutidos anteriormente, dando origem ao que se chama de anti-cruzamento: as energias dos estados se aproximam, mas nunca se igualam, dando lugar a uma variação contínua do momento magnético do estado fundamental em função do campo magnético[25]. Como esta interação é, em geral, pequena comparada com J , a distância mínima entre os estados que anti-cruzam é pequena, e o fenômeno dos degraus de magnetização

subsiste. Esta interação não afeta a posição do centro dos degraus, que continua sendo dada pela equação (9).

Outro efeito que atua sobre a largura dos degraus efetivamente observada é o das interações com outros vizinhos não levadas em conta no modelo. Por exemplo, no modelo J1, as interações com segundos ou terceiros podem ser pequenas mas não nulas. Neste caso, os campos magnéticos em que ocorrem os degraus são ligeiramente diferentes do que consta na equação (9). Estas alterações dependem da população de outros íons magnéticos na vizinhança do par em questão. O que se obtém, olhando todos os pares presentes na amostra, é uma distribuição dos H_n em torno dos valores previstos na equação (9), o que se reflete num aumento da largura do degrau observado experimentalmente. Esta contribuição para δH depende bastante da concentração de íons magnéticos na amostra: quanto menor for x , menor é a ocorrência de pares impuros com vizinhos relativamente próximos, e mais estreitos os degraus de magnetização.

1.4.2. O caso do Co^{++} com anisotropia de íon único.

Quando há anisotropia de íon único os diagramas de energia se alteram. No caso dos íons isolados a hamiltonia da equação (1), com H aplicado paralelamente ao eixo de anisotropia fica, a menos de uma constante irrelevante:

$$\mathcal{H}_s = DS_z^2 + g_{\parallel}\mu_B HS_z \quad (13),$$

cujos auto-valores são:

$$E(M) = DM^2 + g_{\parallel}\mu_B H \quad (14).$$

Para $D > 0$, é fácil observar que haverá cruzamentos dos níveis, e portanto também degraus de magnetização em baixas temperaturas. No caso específico, com $S=3/2$, há apenas um degrau em $g_{\parallel}\mu_B H = 2D$. Vamos utilizar este degrau para estabelecer o valor de D nas amostras de $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ e $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$.

No caso de pares, $H//z$, a hamiltoniana assume a forma:

$$\mathcal{H}_{\text{par}} = -2JS_1 \cdot S_2 + D(S_{1z}^2 + S_{2z}^2) + g\mu_B H(S_{1z} + S_{2z}) \quad (15),$$

com a supressão da mesma constante do problema anterior.. Nesta situação a hamiltoniana não mais comuta com S_T^2 . Ainda podemos adotar como base os auto-estados $|S_T, M\rangle$, e diagonalizar a hamiltoniana. Se $D>0$ e $J<0$, haverá cruzamento de níveis e degraus de magnetização. Para $S=3/2$, há 16 estados para o par. Abaixo damos a energia dos quatro níveis que dão origem aos degraus. Nestas expressões, $e=E/D$, $j=|J|/D$ e $h=g\mu_B H/D$

$$\begin{aligned}
 e_1 &= \frac{5}{2} + 3j - \sqrt{4 + (3j)^2} \\
 e_2 &= \frac{3}{2} + 7j - \sqrt{1 + (5j)^2} - 2j - h \\
 e_3 &= \frac{5}{2} + 6j - 2h \\
 e_4 &= \frac{9}{2} + 12j - 3h
 \end{aligned}
 \tag{16}.$$

As posições dos degraus são dadas na Figura 4 em função da relação $|J|/D$. A não ser no limite $|J|\gg D$, os degraus não se apresentam igualmente espaçados. Note que há um degrau de magnetização mesmo em $J=0$. Este degrau ocorre em $g\mu_B H=2D$ devido ao cruzamento de níveis dos íons isolados. Numa amostra real os degraus de pares ligados por uma certa constante de exchange estarão superpostos ao degrau dos íons isolados (que só participem de interações com vizinhos mais distantes). Isto complica a observação dos três degraus dos pares se $|J|$ for da mesma ordem de grandeza de D , ou muito menor.

Figura 4 Posição dos três degraus de magnetização devidos à interação antiferromagnética $|J|$ na presença de anisotropia de ion único D . A figura se aplica para íons com spin $S=3/2$.

1.4.3. As tríades

Consideremos agora o problema dos *clusters* com três íons, sem anisotropia. Neste caso há duas classes de soluções. As tríades que envolvem no máximo dois tipos de interação admitem uma solução geral. Para os que envolvam 3 tipos de interação, como os T_{012} , a solução tem que ser obtida pela diagonalização numérica da hamiltoniana. O modelo-J1 só tem tríades na primeira classe. No modelo-J1-J2, apenas o já mencionado terno T_{012} necessita de solução numérica.

Consideremos o caso com apenas duas interações diferentes, na forma:

$$\mathcal{H}_{\text{terno}} = -2LS_1 \cdot S_2 + -2KS_3 \cdot (S_1 + S_2) + g\mu_B H(S_{1z} + S_{2z} + S_{3z}) \quad (17)$$

Neste caso a solução é construída compondo primeiro o momento do par, $S_p = S_1 + S_2$ e , em seguida o momento total $S_T = S_3 + S_p$. Para $S_1 = S_2 = S_3 = S$, as regras de composição de momentos angulares implicam em $0 \leq S_p \leq 2S$, e $|S_p - S| \leq S_T \leq S_p + S$. Vamos considerar apenas os casos em que os spins dos íons, S , sejam semi-inteiros. Neste caso S_T varia entre $1/2$ e $3S$, dentro das restrições já mencionadas que dependem de S_p .

A hamiltoniana (17) comuta com S_T^2 , S_p^2 e S_{Tz} e os seus auto-valores são, a menos de uma constante:

$$E(S_T, S_p, M) = -(K - L)S_p(S_p + 1) - LS_T(S_T + 1) + g\mu_B HM \quad (18).$$

É um diagrama de níveis bastante complexo, mas nos interessamos pelos prováveis degraus de magnetização e, portanto, pelos estados fundamentais em função do campo magnético. O problema é tratado em detalhe no Apêndice.

Uma característica dessas tríades de spins semi-inteiros é que o momento magnético do estado fundamental é diferente de zero, mesmo a campo nulo. Desta forma, elas contribuem, juntamente com os íons isolados, para a susceptibilidade inicial e a saturação aparente da magnetização ilustrada na Figura 2.

Além disso elas dão origem também a degraus de magnetização que estão explicitados em detalhe no Apêndice. No caso de spins semi-inteiros , as tríades puras, tipos T_{111} ou T_{011} , dão origem a degraus em múltiplos ímpares da correspondente interação de exchange. As tríades fechadas dão origem uma série de $(6S-1)/2$ degraus, com o primeiro em $g\mu_B H = 3|J|$ e o último em $g\mu_B H = 6S|J|$. A série dos degraus das tríades abertas coincide com os últimos $2S$ termos desta série.

As outras tríades também levam, eventualmente, a degraus de magnetização. Voltaremos a elas na análise de nossos resultados quando tivermos um problema específico a tratar.

2. Técnicas Experimentais.

A aplicação do método dos degraus de magnetização à espectroscopia de interações de troca de vizinhos distantes requer condições experimentais adequadas. No aspecto dos campos magnéticos a situação é facilitada pela baixa intensidade das interações, que darão origem a degraus em campos relativamente baixos, normalmente dentro dos limites de magnetos supercondutores convencionais.

Para que os degraus de interesse possam ser observados, a sua largura tem que ser menor que o espaçamento entre degraus sucessivos. Como vimos anteriormente, equações (11) e (12) do capítulo anterior, isto requer temperaturas tais que $k_B T < |J|/2$. Nossos refrigeradores de diluição plásticos em operação podem atingir temperaturas na faixa de 20mK, o que, ao menos em princípio, coloca nosso limite inferior para medidas em $|J|/k_B \approx 0.05\text{K}$.

Outro aspecto importante é a magnitude dos degraus, que é determinada pela concentração de íons magnéticos na amostra de SMD. No caso de pares de segundos vizinhos numa rede cfc, por exemplo, o máximo de magnitude ocorre em torno de $x=3\%$, que dá a ordem de concentração das amostras mais favoráveis para sua observação. Nesta situação cada degrau representa apenas cerca de 1% da magnetização total da amostra, que é da ordem de 1emu/g. Vemos que a medida do momento magnético tem que ter alta sensibilidade, uma vez que a magnetização total já é relativamente pequena, mas também alta resolução se se pretende observar os degraus individualmente.

Os degraus de magnetização podem ser detectados, em princípio, pela medida da magnetização ou da susceptibilidade da amostra. A técnica de medidas de susceptibilidade é bem estabelecida em nosso laboratório, onde empregamos o método da indutância mútua, com corrente alternada. Para medidas de momento magnético dispúnhamos apenas do magnetômetro de amostra vibrante, mas esta técnica ainda não está adaptada aos refrigeradores de diluição[30]. Para possibilitar as medidas de momento magnético, optamos por construir um magnetômetro de força. Além de ser

fácilmente adaptável ao refrigerador, este dispositivo permite medidas praticamente estáticas, o que evita complicações de relaxação e equilíbrio térmico na amostra, que podem decorrer do emprego da técnica de susceptibilidade AC. De qualquer forma, este programa dotou nosso laboratório de uma técnica experimental importante.

2.1. O Refrigerador de Diluição de Plástico

Os refrigeradores de diluição construídos quase que totalmente em plástico, são um desenvolvimento recente, devido principalmente a G. Frossati [15], em que nosso grupo de ultra-baixas temperaturas teve uma participação importante. Ainda hoje continuamos a explorar as potencialidades deste novo tipo de refrigeradores de diluição que tem algumas virtudes importantes. A maior delas talvez seja a sua imunidade às correntes de Foucault, que permite a sua utilização mesmo sob campos magnéticos ruidosos como os produzidos por ímãs de Bitter ou híbridos. O seu formato bastante compacto, permite que eles sejam completamente inseridos no espaço útil dos ímãs convencionais, sem a necessidade de prolongamentos ou outros dispositivos para resfriamento da amostra. Um terceiro aspecto é o baixo custo dos materiais neles empregados, o que torna possível a construção de um refrigerador para cada experimento se for o caso.

O objeto desta tese não é os refrigeradores em si, mas a sua aplicação num programa de investigação dos SMD. Os princípios de funcionamento dos refrigeradores de diluição são extensivamente descritos na literatura [31]. Os refrigeradores plásticos foram objeto de uma dissertação de mestrado do IFUSP recentemente [32]. Um artigo relatando nossa experiência no desenvolvimento desses refrigeradores está em fase de preparação [33].

O refrigerador que utilizamos é uma versão cujo diâmetro externo é de 32mm. Na configuração atual de nosso sistema ele opera dentro de uma câmara de vácuo cuja superfície está em contato com o banho externo de ^4He . É usual empregar-se uma blindagem térmica ancorada a um pote de

^4He a 1K, mas isto não é possível neste experimento devido a restrições de espaço. Operando nestas condições, o refrigerador atinge uma temperatura mínima de 20mK em regime contínuo. A amostra e os sensores são instalados dentro da câmara de mistura, a parte mais fria do refrigerador, em contato com o líquido (^3He - ^4He).

A termometria não é fundamental no tipo de experimento que vamos apresentar neste trabalho. A temperatura só precisa ser baixa o suficiente para revelar os degraus nas curvas de magnetização. Nosso sistema termométrico básico é baseado na susceptibilidade magnética do CMN, um sal paramagnético que obedece a lei de Curie até temperaturas de mK. Este termômetro é calibrado a cada resfriamento do refrigerador. Normalmente utilizamos um resistor de germânio calibrado de fábrica, e calibramos o termômetro de CMN na faixa entre 1 e 0,3K. A extrapolação da lei de Curie permite medir as temperaturas mais baixas.

Na presença de campo magnético a baixas temperaturas a susceptibilidade do CMN satura rapidamente e o sistema deixa de funcionar. Para monitorar a temperatura durante os experimentos utilizamos um terceiro termômetro, que é um capacitor com um tipo especial de vidro [17], praticamente insensível ao campo magnético. Este termômetro é calibrado a campo nulo, contra a temperatura do CMN.

2.2. O Magnetômetro de Força

O magnetômetro de força do tipo de diafragma é uma técnica de medida de momento magnético muito conveniente para o uso refrigeradores de diluição[34] . Ele é um dispositivo simples que opera baseado na força sobre uma amostra magnetizada devido a um gradiente de campo magnético:

$$F_z = m_z \frac{dH}{dz}$$

A amostra é montada sobre uma membrana flexível que constitui uma das placas de um capacitor. O deslocamento da membrana dá origem a uma

variação na capacitância que, dentro de certos limites, é proporcional à força sobre a amostra, permitindo a medida do seu momento magnético.

Uma complicação é o fato de que esta não é a única força sobre a amostra, principalmente no caso de amostras com anisotropia magnética. Assim, o sinal devido ao gradiente de campo se encontra superposto a sinais espúrios que não são diretamente proporcionais ao momento da amostra (os torques magnéticos são proporcionais, mas o seu efeito sobre a membrana não é simples). Estas outras contribuições têm que ser subtraídas do sinal.

Pode-se utilizar o mesmo magneto para produzir o campo magnetizante (H_0) e o gradiente de campo magnético, posicionando a amostra fora de centro. Neste caso o sinal do transdutor de força não é proporcional ao momento magnético, mas isto é facilmente levado em conta. Há inconvenientes, porém. Um deles é a perda de sensibilidade em campos magnéticos baixos, uma vez que o gradiente é proporcional a H_0 . O outro é a dificuldade de separar a contribuição devida ao gradiente das outras que podem não ser proporcionais ao momento da amostra. A melhor solução é utilizar uma fonte independente para o gradiente, o que resolve os dois problemas. Esta foi a nossa opção.

Para implementar esta técnica em nosso laboratório construímos o transdutor de força e bobinas independentes para o gradiente de campo magnético. O transdutor de força está descrito num trabalho que apresentamos na LT20 [16], reproduzido no final deste capítulo para referência. Ele é construído com um cuidado especial quanto à possibilidade de aquecimento por correntes induzidas.

As bobinas de gradiente foram construídas utilizando fios supercondutores de NbTi. Elas constituem um par de enrolamentos simétricos que são percorridos pela corrente, I_g , em sentidos contrários. Elas são enroladas sobre um carretel que depois é fixado rigidamente ao magneto principal. Dispomos de dois conjuntos deste tipo, um adaptado a um magneto de 55 kOe e outro a um magneto de 80 kOe. Os dois conjuntos foram submetidos a testes para determinar o seu limite de operação. O

primeiro é capaz de manter um gradiente de até 1 kOe/cm num campo de 50 kOe. Para segundo o limite é um gradiente de 0,8 kOe/cm num campo de até 75 kOe.

2.2.1. Operação do Magnetômetro

A capacitância do transdutor (7 a 8 pF) é medida por uma ponte de capacitância, operando numa frequência f_p , usualmente de 10 kHz. Um detector síncrono (lock-in) é empregado como detector de zero. A sensibilidade do transdutor depende do diafragma utilizado, mas é tipicamente de 10^{-1} pF/emu para um gradiente de 1 kOe/cm. As amostras geralmente têm momentos magnéticos de fração de emu, o que implica numa variação menor que 1% na capacitância do transdutor. Nestas condições, o sinal de erro do detector síncrono conectado à ponte é proporcional às variações da capacitância.

O sistema do magnetômetro pode ser operado de dois modos, que vamos chamar de modo DC e modo AC.

No modo DC alimentam-se as bobinas de gradiente com uma corrente, I_g , constante, normalmente o máximo possível dentro da faixa de campo que se vai trabalhar. A variação do sinal de erro da ponte de capacitância é usado como medida do momento magnético, enquanto se processa a varredura do campo principal, H_0 . O sinal medido vai conter, além da uma parcela proporcional ao momento magnético da amostra, contribuições provenientes de outras fontes: torques sobre a amostra e eventualmente uma componente não linear de força devida a um gradiente do próprio campo H_0 . Faz-se, portanto, necessário realizar medidas adicionais para isolar estas contribuições. Isto é feito repetindo-se a varredura com $I_g=0$. O sinal medido nesta varredura é então subtraído do sinal original.

No segundo modo de operação, modo AC, esta correção é feita automaticamente. As bobinas de gradiente são alimentadas com uma corrente alternada de baixa frequência, f_g , de apenas alguns Hz. A força devida ao gradiente, portanto, oscila nesta frequência, enquanto que as outras contribuições para a variação desta capacitância são

aproximadamente estáticas. Levando ao mínimo a constante de tempo do detector síncrono da ponte, o sinal de erro será uma superposição da parte oscilatória, estritamente proporcional ao momento magnético da amostra, com as outras contribuições espúrias. Conectando este sinal a um segundo detector, sincronizado com a fonte da corrente I_g , as contribuições espúrias são eliminadas. Neste caso, a saída deste detector síncrono é utilizada como medida direta do momento magnético.

Um exemplo de comparação entre os dois métodos é apresentado no trabalho reproduzido ao fim desta seção. Observa-se a consistência dos dois métodos pela perfeita reprodução das curvas de magnetização num caso em que a amostra medida era anisotrópica. O método AC tem a desvantagem de produzir aquecimento. Em nossa implementação, com o uso do refrigerador de plástico e uma construção cuidadosa do transdutor, este efeito é minimizado. Mas é impossível evitar completamente a presença de metais neste tipo de aparato e o método AC tem que ser utilizado com uma corrente pequena (utilizamos no máximo 0,5 A-rms), o que limita a sua sensibilidade.

2.3. Tratamento dos dados experimentais.

A natureza dos experimentos aqui apresentados exige que as medidas sejam repetidas várias vezes. Os degraus de magnetização que procuramos observar são, na maior parte das vezes, muito pequenos comparados com a magnitude da magnetização total da amostra. Para verificar que o que está sendo observado é realmente um degrau de magnetização, as medias são repetidas diversas vezes e os resultados confrontados. Isto é possibilitado pelo uso de um sistema de aquisição de dados por computador, que facilita a manipulação das diversas traços experimentais.

Para efetuar a correção dos traços medidos no modo DC, discutida anteriormente, é necessário computar a diferença de dois traços experimentais. Para isto, os dados são inicialmente projetados numa grade comum de campo magnético. Define-se uma sequência de valores para o campo magnético, igualmente espaçados e contendo um número de pontos

comparável a cada conjunto de dados a ser tratado. Cada curva experimental é então projetada nesta grade, por interpolação linear. Os diversos traços podem então ser corrigidos, e eventualmente somados ponto a ponto para produzir uma média de vários experimentos.

Para uma melhor identificação da posição dos degraus de magnetização é útil construir a derivada da magnetização em função do campo. Com os dados projetados numa rede de igual espaçamento em campo, o procedimento é simplesmente a subtração de pontos sucessivos. Isto conduz, entretanto, a curvas muito ruidosas, onde mesmo os detalhes que são visíveis a olho nú na curva de magnetização ficam pouco evidentes. Por isso, antes do processo de diferenciação, as curvas experimentais são submetidas a um processo de filtragem numérica. Empregamos um esquema que utiliza um filtro gaussiano de frequências sobre a transformada de Fourier discreta da curva experimental. Para minimizar os efeitos de borda inerentes do processo, as curvas experimentais são rebativas para campos negativos com sinal invertido, antes da filtragem. O sistema funciona bem dependendo do grau de filtragem que é aplicado. A comparação da curva filtrada com o traço original serve de guia para indicar o quanto é adequado. Isto depende também da região da curva de magnetização em que estamos interessados. A região mais crítica é a região de baixo campo onde a magnetização cresce muito rápido, mas esta não é, em geral a região de interesse.

Operation of a diaphragm magnetometer in a plastic dilution refrigerator, with an oscillating field gradient.

Valdir Bindilatti and Nei F. Oliveira Jr.

Instituto de Física da Universidade de S. Paulo,
C.P. 20516, S. Paulo, SP, Brazil, CEP 01498-970

The use of a diaphragm magnetometer with an oscillating magnetic field gradient, to pick up directly the magnetization signal in anisotropic samples, is demonstrated at temperatures near 20 mK, inside a plastic dilution refrigerator. The performance is compared to the operation with a steady field gradient.

1. INTRODUCTION

The diaphragm magnetometer [1] is a simple device for the measurement of magnetic moments by the force method. It consists of a capacitor with a flexible membrane as one of the electrodes, on top of which sits the sample. The magnetic force due to a field gradient (dH/dz) on the sample displaces the membrane, changing the capacitance. One inconvenience is that, with anisotropic samples, the signal due to the force comes on top of a usually complicated background due to torques, that has to be subtracted.

An interesting possibility is to generate an oscillating gradient and to employ synchronous detection to eliminate the spurious signal. The recent development of dilution refrigerators built completely with plastic materials [2], opens up the possibility of using such method even in the millikelvin range. In this paper we compare the performance of a diaphragm magnetometer inside a fully plastic dilution refrigerator with steady and oscillating field gradients.

2. EXPERIMENTAL

Figure 1 shows a sketch of the device. The support and cap were built with PVC. The diaphragm is a stretched mylar sheet 15 μm thick, aluminized in one side, glued with Stycast 1266 to a ring of fiber glass with 15 mm internal diameter. The lower electrode, built from printed circuit board, has radial grooves in the copper layer to cut down eddy currents. The capacitance of the device is 8 pF (0.2 mm gap).

Figure 1. Sketch of the magnetometer assembly.

The dilution refrigerator was similar to the one described in ref. [2] except that the structural parts were made of PVC and the heat exchanger had only the teflon tubing section, with 275 cm² of area. The temperature was measured with a Glass Capacitance Thermometer [3], calibrated against CMN.

The gradient coils, rigidly attached to the bore of the superconducting magnet, were fed with either DC or 3.8 Hz AC current. In the AC mode, the output of the lock-in amplifier measuring the capacitance (10 kHz and time constant of 1 ms), followed well the 3.8 Hz changes, and its output was fed to another lock-in amplifier working at 3.8 Hz.

3. RESULTS

Initial test runs with Ni samples at ⁴He temperatures, yielded a spring constant for the membrane of 550 d/cm. The sensitivity was found to be nearly proportional to dH/dz up to 1 kOe/cm, where it was 0.067 pF/emu. The reproducibility after several cycles to room temperature (with

sample changes) was within 5 %. A second diaphragm tested, gave similar results.

To demonstrate its operation we show in figure 2 three experimental traces obtained for the diluted magnetic semiconductor $\text{Cd}_{0.987}\text{Co}_{0.013}\text{S}$ [4]. Trace a was taken with $dH/dz = 0.1 \text{ kOe/cm}$, DC, and trace b with $dH/dz = 0$. Trace d was taken in the AC mode (3.8 Hz) with a rms amplitude of $dH/dz = 0.05 \text{ kOe/cm}$. The low value

Figure 2. Experimental data for $\text{Cd}_{0.987}\text{Co}_{0.013}\text{S}$ with DC and AC magnetic field gradients.

- a) $dH/dz = 0.1 \text{ kOe/cm}$ DC;
 - b) $dH/dz = 0$ (background);
 - c) difference between a and b;
 - d) $dB/dz = 0.05 \text{ kOe/cm rms}$, 3.8 Hz;
 - e) numerical derivative of c;
 - f) numerical derivative of d.
- Details are given in the text.

of the gradient amplitude, as well as its frequency, were chosen to keep the temperature of our refrigerator near 20 mK (the heat generated was estimated from the small temperature rise in about $2 \mu\text{W}$). All traces were taken by sweeping H at 2.5 kOe/min .

Trace b is the background due to torques. In order to generate trace c, the raw numerical data a and b were projected into a fine grid of field points separated by 50 Oe and then subtracted. The resulting trace c is the magnetic moment measured with a DC gradient. It is essentially identical to trace d, the magnetic moment measured with an AC gradient (the scale factors were adjusted so that c and d are shown with the same sensitivity). Both traces show a distinct step caused by the crossing of single ion states separated by anisotropy [4].

The bottom of figure 2 displays dM/dH obtained by numerical differentiation of the DC data (trace e) and AC data (trace f). Trace e is displaced vertically for clarity. For the numerical differentiation we employed 1st order polynomial fits to the projected data in intervals of 500 Oe. For the sake of comparison, the AC trace was also projected to the 50 Oe field grid prior to differentiation. Clearly the derivative of the AC trace is cleaner, showing that, with comparable gradients, the final data generated with the AC method is actually better than with DC.

In conclusion, we show that we are successfully using a diaphragm magnetometer with an oscillating field gradient to pick up directly the magnetization signal in anisotropic samples, at temperatures near 20 mK, inside plastic dilution refrigerators.

REFERENCES

1. A. G. Swanson, Y. P. Ma, J. S. Brooks, R. M. Markiewicz and N. Miura, *Rev. Sci. Instrum.* 61 (2), 848 (1990).
2. R. Wagner and G. Frossati, *Physica B* 165-166, 43 (1990).
3. S. A. J. Wieggers, R. Jochensen, C. C. Kranenburg and G. Frossati, *Rev. Sci. Instrum.* 58, 2274 (1987).
4. V. Bindilatti, N. F. Oliveira Jr., Y. Shapira, M. Demianiuk, to be published.

3. Apresentação dos Resultados

Neste capítulo apresentaremos as curvas de magnetização das amostras estudadas e discutiremos a sua interpretação do ponto de vista da espectroscopia das interações de exchange.

Vamos iniciar com a apresentação de duas amostras de SMD contendo íons magnéticos do tipo s (o $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ e o $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$). Para estas amostras as medidas foram realizadas pelo método do gradiente DC. A ausência de anisotropia nestes materiais faz com que a correção discutida no capítulo anterior seja pequena, e pode-se explorar com segurança a sensibilidade deste método. Em seguida trataremos de dois materiais anisotrópicos, $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ e $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$. As curvas de magnetização neste caso não apresentam a estrutura de degraus tão bem definida como as anteriores. Os resultados, entretanto, são importantes porque se constituem na primeira medida direta de interações de exchange nesta classe de materiais. Para estas amostras, principalmente as de baixa concentração de Co, apenas o método AC pode ser empregado com confiança.

3.1. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$

A série dos calcogenetos de zinco e cádmio com Mn^{++} já foi objeto de um intenso trabalho de investigação, tanto teórica,[2-4,27] quanto experimentalmente.[5] O método dos degraus de magnetização encontrou condições ideais nesta série de materiais onde as constantes de exchange de pares de primeiros vizinhos são da ordem de, $|J_1|/k_B=10\text{K}$ (Tabela 1), e os seus degraus podem ser observados em temperaturas da faixa do hélio líquido.

As interações entre vizinhos distantes, entretanto, jamais foram determinadas diretamente. Estimativas sobre elas provêm de análises baseadas em ajustes de curvas experimentais por modelos fenomenológicos que tratam do comportamento de J com a distância entre os íons.[12] Com base nestes resultados, propõe-se um decaimento do tipo $J(r)=J_{LR} r^{-n}$, com o expoente variando entre 5 e 8. No caso específico do $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, a previsão

é $J_2/k_B = -0,72\text{K}$, $J_3/k_B = -0,15\text{K}$, etc. Uma outra evidência indireta do valor de J_2 neste material vem do resultado de uma medida de susceptibilidade em campo pulsado[36]. Neste experimento o pico de susceptibilidade associado ao primeiro degrau de magnetização dos pares devido a J_1 apresenta uma estrutura fina: um segundo pico, bem menor, superposto no lado de campo alto do pico principal. Uma possível interpretação é que esta estrutura é devida às tríades mixtas (do tipo T_{012} na tabela 3) em que um dos membros do par de primeiros vizinhos tem uma ligação adicional J_2 . Como discutido no Apêndice, esta ligação antiferromagnética adicional tem o efeito de deslocar a posição do degrau para campos mais altos. Com base nesta interpretação a estimativa é $J_2/k_B \approx -0,6\text{K}$.

Os resultados experimentais, portanto, concordam nas suas estimativas, situando a razão J_2/J_1 em torno de 4% no caso do $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. A previsão teórica de Larson e colaboradores [2] é de um decaimento gaussiano com a distância na forma $J(r) \approx \exp[-4,86(r/a)^2]$, onde a é o parâmetro da rede primitiva da estrutura da blenda e o fator numérico do expoente é o mesmo para todos os compostos II-VI com Mn. Esta expressão conduz a $J_2/J_1 \approx 1\%$, da mesma ordem de grandeza, mas sensivelmente menor que as estimativas experimentais.

3.1.1. Dados Experimentais.

Apresentaremos agora os nossos resultados. As medidas de magnetização foram realizadas com uma amostra com concentração nominal de manganês $x=3\%$. Para esta concentração a abundância de pares de segundos vizinhos (P_2) tem o seu máximo. Esta amostra é do mesmo lote da que foi utilizada no experimento de campo pulsado [36].

Realizamos uma série de corridas usando um gradiente de campo magnético estático, com o refrigerador em sua temperatura mínima, pouco acima de 20mK. Seguindo o procedimento usual, tomamos medidas sem corrente na bobina de gradiente para corrigir eventuais efeitos do campo principal. A correção no caso desta amostra isotrópica é pequena e não afeta a estrutura da curva original. O resultado final para a curva de

Figura 6. Curva de magnetização da amostra de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Há duas curvas superpostas que são a média das corridas com varreduras do campo nos dois sentidos. ΔM indica a magnitude esperada para a contribuição dos clusters envolvendo ligações de segundos vizinhos (J_2).

magnetização é mostrada na Figura 6, com o momento magnético normalizado pelo valor a 50kOe. Nesta figura há duas curvas, praticamente indistinguíveis, que são a média dos traços tirados com varreduras de campo para cima e para baixo (três em cada direção). Nota-se que a saturação perto de $H=50\text{kOe}$ é atingida através de uma rampa ondulada que revela a presença dos degraus de magnetização.

Estes ficam mais evidentes quando olhamos para dM/dH , mostrada na Figura 7. As duas curvas ali apresentadas são o resultado da derivação numérica das curvas da Figura 6 (antes de derivar, submetemos os dados uma filtragem para torná-los diferenciáveis). Os traços estão deslocados verticalmente para melhor distinção. O resultado é bem consistente, com a estrutura de picos se repetindo quase que exatamente para os dois sentidos de varredura do campo magnético.

Notam-se quatro picos proeminentes nas posições rotuladas como H_2 , H_3 , H_4 e H_5 . Além disso há estruturas adicionais nas curvas apresentadas: abaixo de 10kOe e entre os picos H_2 e H_3 . Depois do pico H_5 a susceptibilidade apresenta uma ondulação bem menor que, com um pouco de otimismo, pode-se também interpretar como devida a degraus de magnetização. Nossa interpretação para estes resultados é que os picos numerados são devidos aos pares de segundos vizinhos e, portanto, determinam a constante J_2 , neste material. Uma outra possibilidade seria que os degraus são devidos a interações de vizinhos mais distantes, como J_3 , mas isto não parece provável.

Figura 7. dM/dH para a amostra de $Zn_{1-x}Mn_xS$, obtida por diferenciação numérica das curvas da Figura 6. As setas horizontais indicam o sentido de varredura do campo magnético. As duas curvas são deslocadas verticalmente para melhor distinção entre elas. As setas verticais indicam os picos de susceptibilidade para referência no texto.

3.1.2. Discussão

As séries mais importantes de degraus ligados a segundos vizinhos para o Mn^{++} , $S=5/2$, segundo a teoria (Capítulo 1 e Apêndice) são:

$$H_n = 2n|J|/g\mu_B$$

$$H_n = (2n+5)|J|/g\mu_B$$

com n variando de 1 a 5. A primeira é a série dos pares, nos múltiplos 2, 4, 6, 8 e 10 de $|J|/g\mu_B$, e a segunda a série das tríades abertas que começa em 7 e vai até 15. Nossos resultados mostram distintamente a presença dos quatro últimos degraus da série dos pares, e evidências do primeiro. Da série das tríades só há indícios, no prolongamento do último degraus dos pares e numa pequena ondulação localizada numa posição consistente com o penúltimo degrau da série. O último degrau, que deveria ocorrer em $15|J|/g\mu_B$ não é evidente na figura. O patamar de susceptibilidade entre os máximos em H_2 e H_3 da figura 7 não pode ser devido a um degrau desta série porque se encontra antes do previsto.

Das posições dos quatro picos proeminentes na curva de dM/dH , avaliamos a separação dos degraus consecutivos, $\Delta H=6,2\pm0,1$ kOe, de onde calculamos a constante de exchange associada, $J_2/k_B=-0,42\pm0,01$ K.

Com o auxílio das Tabelas 2 e 3, que dão as probabilidades de ocorrência dos diversos tipos de clusters no modelos J_1 e J_1-J_2 , respectivamente, podemos calcular a magnitude esperada dos degraus em comparação com a magnetização de saturação. Em primeiro lugar salientamos que a saturação próxima de $H=50$ kOe, é apenas aparente. Os clusters que envolvem a ligação J_1 , ainda se encontram no seu estado fundamental inicial uma vez que o primeiro degrau deste pares só ocorre em 250 kOe. Para avaliar este patamar de aparente saturação, que denotaremos por M_{S1} , vamos considerar que todas as ligações J_2 já se encontram saturadas. Portanto utilizamos as probabilidades do modelo J_1 , e computamos a contribuição dos diversos clusters. O resultado está na tabela abaixo, onde M_{S1} é computado em unidades de $g\mu_B S_{ion}$. A contribuição mais importante é a dos íons isolados que é de 69%. Os outros clusters com

estado fundamental magnético são as tríades, que, além de pouco abundantes, tem um spin total por íon que é uma fração de 5/2. Acrescentamos uma linha adicional onde estimamos a contribuição dos clusters remanescentes que envolvem mais de 3 íons, assumindo um estado fundamental com $S_T=5/2$ e um quinto deste valor por íon.

cluster no modelo J_1	S_T	$P(x=3\%)$	contribuição para M_{S1}
S	5/2	0,6938	0,6938
P	0	0,2081	0
T_0	5/2	0,0560	0,0187
T_c	1/2	0,0111	0,0007
outros	(5/2)	0,0310	0,0102
M_{S1}			0,715

Voltando ao modelo J_1 - J_2 , computamos qual a fração de M_{S1} que é devida aos clusters com interações J_2 . Eles são os pares P_2 (0,0722) as tríades abertas T_{022} (0,0116) e clusters com mais de três segundos vizinhos (0,0320). A frequência destes últimos pode ser calculada por comparação com o modelo J_1 , notando que todos os clusters envolvendo ligações J_2 provêm dos íons isolados deste modelo. Com isso obtemos $\Delta M=0,116 \text{ g}\mu_B/\text{íon}$, ou 16,2% de M_{S1} .

O resultado destas estimativas se encontra indicado na Figura 6, em que a magnetização está normalizada por M_{S1} . Os degraus que nos interessam começam antes de haver uma saturação completa da susceptibilidade inicial, o que dificulta uma comparação precisa. Porém, podemos afirmar que o valor calculado para ΔM dá conta de pelo menos 70% da rampa o que nos parece satisfatório para suportar nossa interpretação. De qualquer forma, atribuir a série de degraus aos clusters envolvendo terceiros vizinhos não alteraria o quadro deste ponto de vista.

Medimos, portanto, pela primeira vez de maneira direta, pela observação dos degraus de magnetização, a constante de exchange entre pares de segundos vizinhos no $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Nossos resultados estabelecem

$J_2/k_B = -0,42 \pm 0,01 \text{K.}$, o que significa 2,5% da intensidade da interação entre primeiros vizinhos neste mesmo material,

Este valor é cerca de metade dos valores propostos anteriormente com base em análises indiretas de dados experimentais. Por outro lado, a interação é bem mais intensa do que o previsto teóricamente.

É tentador tentar associar a estrutura que aparece entre H_2 e H_3 nas curvas de susceptibilidade à presença de um dos últimos membros de uma outra série de degraus, provavelmente a série de J_3 . Entretanto, se este fosse o caso, a magnitude esperada para estes degraus seria praticamente idêntica aos degraus de J_2 . Como apenas um membro da série se manifesta em nossos dados, deixamos de fazer qualquer afirmação a este respeito. Para tentar confirmar esta possibilidade, seria necessário um experimento com uma amostra com concentração em torno de 1,5% onde a incidência deste tipo de pares é máxima. Este experimento pode ser possível num futuro próximo, se conseguirmos obter uma amostra apropriada.

3.2. $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$

Este é um tipo de SMD mais em recente em que não existe nenhuma determinação direta de constantes de exchange. Analogamente ao que acontece com os calcogenetos de Eu estas interações devem ser de baixa intensidade. No caso específico do EuSe , valores para J_1 e J_2 foram determinados com base no seu diagrama de fase[37]. Neste composto $J_1 \approx -J_2, \approx 0,2 \text{ K}$.

A amostra que investigamos passou por medidas preliminares realizadas por nossos colaboradores. Foram realizadas medidas de susceptibilidade em função da temperatura e do momento magnético em função do campo. Esta última medida fornece o valor do momento de saturação (5,6 emu/g) que permite calcular a concentração de Eu na amostra: o resultado é $x=4,1\%$.

As curvas de magnetização a $T \approx 20 \text{ mK}$, foram obtidas nas mesmas condições da amostra anterior, utilizando o método do gradiente estático. Os resultados são apresentados a seguir.

3.2.2. Curvas Experimentais.

Na figura 8 mostramos as curvas de magnetização obtidas depois da correção dos efeitos do campo principal sobre a resposta do magnetômetro. A curva mostra claramente três regimes depois da rápida magnetização inicial. Há uma primeira rampa, onde se pode distinguir algumas ondulações, que vai até pouco mais de 25kOe. Acima deste campo a magnetização continua subindo, mas com uma derivada menor, até saturar pouco acima de 40kOe.

A estrutura da rampa principal é claramente revelada na figura 9 onde se mostra o resultado da derivada numérica das curvas de magnetização. Nesta figura se distinguem claramente seis picos de susceptibilidade na faixa de campo desta rampa. Depois destes picos dM/dH sofre uma queda acentuada, de cerca de três vezes a altura dos picos anteriores. Uma segunda queda da susceptibilidade é visível também pouco acima de $H=40 \text{ kOe}$.

Figura 8. *Curvas de magnetização da amostra de $Pb_{1-x}Eu_xSe$ medidas com o magnetômetro de força no refrigerador de diluição a $T \approx 20mK$. As curvas representam a média das medidas com varredura do campo nos dois sentidos.*

3.2.3. Discussão

A estrutura da curva de magnetização apresentada está de acordo com o esperado para para degraus demagnetização devidos a uma interação antiferromagnética entre íons de Eu^{++} , com spin $S=7/2$. Uma análise cuidadosa mostra a presença de duas séries de degraus: uma em múltiplos inteiros de $\Delta H=3,74 \pm 0,06$ kOe e outra em múltiplos semi-inteiros da mesma quantidade.

Da primeira série são bastante evidentes os seis últimos degraus. O primeiro não pode ser observado nas curvas apresentadas porque se encontra na região de campo onde a susceptibilidade varia muito fortemente. O valor de ΔH foi definido através de um ajuste sobre a posição dos seis degraus mais proeminentes da figura. Da segunda série só há

Figura 9. dM/dH obtido por derivação numérica da curva de magnetização da Figura 8. As duas curvas, obtidas em sentidos diferentes de varredura do campo magnético, estão deslocadas verticalmente para maior clareza.

vestígios, que, entretanto são bastante consistentes. Associando a primeira série a degraus devidos a pares de segundos vizinhos (P_2), a outra é a sequência de degraus das tríades abertas (T_{022}), o único tipo de tríade pura de segundos vizinhos na rede cfc..O último degrau desta série para o Eu^{++} deve acontecer em $H=3S\Delta H=39.3\text{kOe}$, o que coincide com a queda observada da susceptibilidade em torno de 40kOe já salientada.

Com base nestas observações, estabelecemos o valor experimental da constante de exchange de segundos vizinhos no $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$: $J_2/k_B=-0,251\pm 0,004\text{K}$. Este valor é bastante próximo do valor cotado para J_2 no EuSe. Este resultado é razoável uma vez que se trata do mesmo ânion intermediando o mecanismo de superexchange nos dois casos.

Uma análise do incremento na magnetização devido aos degraus observados também foi realizada neste caso. O resultado esperado para ΔM ,

a contribuição de todos os degraus associados a clusters envolvendo ligações J_2 está indicado na figura 8. Ele foi calculado assumindo que J_1 é antiferromagnética. Neste caso a saturação observada representa o momento magnético total da amostra. Para calcular ΔM devemos computar a propabilidade de todos os clusters possíveis envolvendo a interação de segundos vizinhos, uma vez que é a saturação sucessiva destas ligações que dão origem as degraus que compõem as rampas que sucedem a magnetização inicial. Isto pode ser feito facilmente se notarmos que as ligações de primeiros vizinhos são irrelevantes neste caso. Conforme discutido no Apêndice sobre os degraus das tríades, quando J_1 é ferromagnética e da mesma ordem que J_2 , todas as tríades mistas saturam antes das tríades puras.

Isto posto, notamos que os segundos vizinhos de um determinado íon pertencem a uma mesma sub-rede cúbica simples das quatro em que a rede cfc pode ser dividida. Os seus primeiros vizinhos se localizam sempre nas outras três. Assim, basta computarmos a fração de íons isolados na rede cúbica simples. A fração remanescente é o resultado que procuramos. Para para uma concentração $x=4,1\%$ o resultado é $\Delta M=22,2\%$.

Nota-se na figura 8 que a rampa observada tem uma amplitude ligeiramente maior que 30% da magnetização total, portanto quase 50% além do estimado. Uma possibilidade para esta discrepância é a não aleatoriedade da distribuição do Eu pelos sítios de cátions no PbSe. Outra possibilidade seria atribuir os degraus a pares de primeiros vizinhos, fazendo J_1 antiferromagnética. Isto levaria a um valor ΔM próximo de 40% o que conduziria a uma discrepância no sentido oposto. Além disso, seria contrário ao que se espera desta interação, que é ferromagnética em toda a série dos calcogenetos de Eu. Uma terceira possibilidade seria um erro na concentração de Eu na amostra. Entretanto, para uma concordância razoável, seria necessário mais que dobrar o valor da concentração. Um erro desta magnitude não nos parece provável no caso.

Resumindo, medimos a intensidade da interação de exchange antiferromagnética entre segundos vizinhos numa amostra de $Pb_{1-x}Eu_xSe$

através do método dos degraus de magnetização. Entretanto, a curva de magnetização da amostra não concorda com a previsão do modelo de clusters quando se assume uma distribuição aleatório dos íons Eu^{++} pelos sítios de cátions do PbSe . O valor determinado para a constante de exchange, $J_2/k_B = -0,251 \pm 0,004\text{K}$, não é dependente deste resultado contraditório e está de acordo com o esperado, pela similaridade do material com o EuSe .

A discrepância na magnitude dos degraus continua um problema em aberto, do nosso ponto de vista. Acreditamos que medidas em amostras com diferentes concentrações do íon magnético são necessárias para elucidar esta questão. No momento, temos duas amostras a caminho, com $x=0,015$ e $x=0,029$. Elas serão objeto de estudo num futuro próximo.

3.3. $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ e $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$

Passemos agora às amostras de SMD-II-VI com Co^{++} que, ao contrário dos íons estudados nas seções anteriores, não é um íon do tipo S. Não temos conhecimento de nenhum trabalho teórico específico sobre as interações de exchange neste material. Entretanto, o mecanismo dominante, por analogia com os SMD deste mesmo tipo com Mn^{++} , é o de superexchange e dá origem a interações antiferromagnéticas, porém muito mais intensas. Por este motivo, as constantes de exchange da série dos calcogenetos de zinco puderam ser determinadas experimentalmente até terceiros vizinhos. Como pode-se ver Tabela 1, nesta série as constantes J_2 e J_3 têm magnitudes de alguns graus kelvin. Na série dos calcogenetos de cádmio, entretanto, a única constante conhecida é J_1 para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$, obtida de análises de curvas de susceptibilidade magnética [26]. Por comparação com os sulfetos, espera-se também aqui que as constantes de exchange de segundos ou terceiros vizinhos sejam da ordem de 1K.

As amostras de $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ e $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ que estudamos apresentam a estrutura da wurtzita, o que introduz uma complicação adicional através da anisotropia do campo cristalino. Como vimos anteriormente, neste caso os degraus de magnetização de pares antiferromagnéticos não são igualmente espaçados e sua localização depende também da energia de anisotropia, que é da mesma ordem de grandeza esperada para as constantes de exchange de segundos vizinhos. Assim sendo, é preciso conhecer o valor da constante de anisotropia de íon único, D , para interpretar corretamente as medidas.

Realizamos medidas de magnetização em baixas temperaturas em duas amostras de $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ ($x=1,3\%$ e $x=0,5\%$) e outras duas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ ($x=1,8\%$ e $x=0,4\%$). Antes de atacar o problema da interação de exchange entre vizinhos distantes, vamos mostrar nossos resultados relativos ao degrau devido ao termo de anisotropia de íon único.

3.3.1. Anisotropia de íon único

Experimentos antigos de EPR estabeleceram a constante de anisotropia de íon único para o Co^{++} nas matrizes de CdS ($D/k_B=0,96\pm0,02\text{K}$ [20]) e CdSe ($D/k_B=1,11\pm0,03\text{K}$ [21]). Os fatores-g, das mesmas fontes, são $g_{\parallel}=2,269\pm0,005$ e $g_{\perp}=2,286\pm0,008$ para o sulfeto e para o seleneto $g_{\parallel}=2,295\pm0,005$ e $g_{\perp}=2,303\pm0,010$. Experiências mais recentes, de outra natureza, motivados pelo interesse nos SMD, se mostravam consistentes no caso do $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$, mas revelaram uma discrepância importante quanto à anisotropia para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ [13, 26, 38], indicando um valor não só diferente do apontado, mas significativamente menor que o do próprio sulfeto. Esta discrepância ficou inexplicada até recentemente.

E nossos experimentos com amostras destes SMD observamos pela primeira vez o degrau de magnetização devido ao cruzamento de níveis dos íons isolados [38]. Para íons com spin $S=3/2$ deve ocorrer um único degrau, num campo magnético tal que $g_{\parallel}\mu_B H=2D$, quando aplicado paralelamente ao eixo de anisotropia. Podem ser considerados isolados os íons que só tenham vizinhos distantes com os quais as interações de exchange sejam pequenas comparadas com a energia de anisotropia. Para amostras diluídas como as que estudamos, eles serão uma fração importante do total e, por consequência o degrau de magnetização deve ser grande. No caso do Co^{++} , no degrau a componente do spin paralela ao campo vai de $-1/2$ para $-3/2$, e portanto o momento magnético é triplicado.

Na figura 10 apresentamos a curva de magnetização obtida para a amostra de $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ com menor concentração de Co. Este traço é a média de 5 varreduras do campo magnético, com o magnetômetro operando no modo de gradiente oscilante. A temperatura na câmara de mistura é de 30mK. O degrau de magnetização se mostra evidente na figura. No gráfico seguinte mostramos a susceptibilidade da amostra, obtida por diferenciação numérica destes dados. O pico de susceptibilidade se encontra em $H_D=12,5\pm0,5$ kOe (a incerteza foi estabelecida pela variação da posição dos picos nos traços individuais). Este valor está de acordo com o previsto com

Figura 10. Curva de magnetização do $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$, mostrando o degrau devido à anisotropia de íon único.

Figura 11. Derivada numérica da curva de magnetização da Figura 10.

o valor de D proveniente dos resultados de EPR para este material que é de 12,6 kOe.

Para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$, a previsão é $H_D=14,5$ kOe. Como se pode verificar na curva de magnetização da figura 12, e a correspondente derivada (figura 13) o degrau ocorre num campo magnético sensivelmente mais baixo, neste caso em $H_D=8,9\pm0,2$ kOe. A posição observada do degrau de magnetização nesta amostra de baixa concentração de Co, implica $D/k_B=0,686\pm0,015\text{K}$, o que mantém a discrepância já antecipada por outros experimentos. Esta, entretanto é a primeira medida direta de D , depois do antigo experimento de EPR. A oportunidade de nosso colaborador Y. Shapira estar no seu período sabático num laboratório com equipamento de EPR, nos permitiu realizar medidas de EPR em nossas amostras e resolver o problema.

Figura 12. Magnetização em função do campo magnético para a amostra $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ com $x=0,4\%$. Medidas realizadas com o magnetômetro operando no modo AC. As setas indicam o sentido de varredura do campo magnético.

Figura 13. dM/dH para o $Cd_{1-x}Co_xSe$, $x=0,4\%$, por diferenciação numérica dos dados da figura 10. O pico proeminente na susceptibilidade é devido ao degrau de magnetização dos íons isolados devido à anisotropia. A curvatura inicial de dM/dH não é real, mas um efeito do processo de filtragem numérica aplicado antes da diferenciação.

Os experimentos foram levados a cabo pelo grupo de EPR da Universidade de Montpellier-II, na França, e os resultados estão em fase de publicação [39-40]. No caso do $Cd_{1-x}Co_xSe$, as mesmas linhas de absorção reportadas anteriormente foram observadas nos mesmos valores de campos magnéticos (para a mesma frequência de 9.56MHz).

Entretanto nossa análise mostrou que uma delas, em particular, era devida a uma transição diferente da atribuída na interpretação dos dados anteriores. Por coincidência, para $H//c$, as duas linhas de absorção deveriam se manifestar no mesmo valor de campo. Um estudo detalhado da evolução da linha de absorção com a orientação do campo magnético confirmou nossa expectativa. Com base nesses resultados o valor da constante de anisotropia para o $Cd_{1-x}Co_xSe$ ficou estabelecido em $D/k_B=0,673\pm0,005$ K. Dos

fatores- g , apenas $g_{\perp}$ depende fracamente do valor de D e nosso resultado indica $g_{\perp}=2,294\pm0,010$.

Passaremos agora para o problema dos degraus de magnetização devidos às interações de exchange.

3.3.2. Interações de exchange no $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$.

Para este estudo recorreremos a campos magnéticos um pouco mais altos empregando o magneto de 75kOe. Em quase todos os casos tomamos medidas com o magnetômetro operando nos modos AC e DC. Os resultados são sempre consistentes apesar do fato de que em tais amostras anisotrópicas a correção devida ao efeito do magneto principal ser importante.

A amostra de $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ com $x=0,5\%$ só foi medida até campos de 40kOe. O resultado já foi apresentado na seção anterior (figuras 10 e 11). As curvas obtidas não apresentaram nenhum indício de outros degraus de magnetização além do devido à anisotropia de íon único.

Na amostra com $x=1,3\%$, entretanto, a curva de magnetização apresenta estruturas adicionais que associamos a degraus devidos a interações de exchange entre vizinhos distantes. A curva de magnetização e sua derivada são exibidas nas figuras 14 e 15. Na curva de dM/dH identificamos dois picos superpostos à cauda de alto campo do pico principal, cujas posições rotulamos como H_2 e H_3 na figura. Com o auxílio de uma análise da derivada de dM/dH estabelecemos $H_2=34\pm 1$ e $H_3=54\pm 2$ kOe.

Os rótulos que atribuímos aos picos se devem ao fato de esta sequência de campos ser consistente com os dois últimos dos três degraus de magnetização devidos a pares de Co^{++} interagindo por uma constante de exchange na presença de anisotropia. Nos reportando à teoria destes degraus, discutida no capítulo anterior, computamos a razão $g_{||}\mu_B H/D$ para os dois picos e recorreremos à figura 16, onde esta razão é dada para os três degraus de magnetização em função da razão $|J|/D$. Observamos que os dois picos podem ser atribuídos a degraus envolvendo uma única constante de exchange dentro dos limites $|J|/D=1,12\pm 0,08$. Neste caso, o primeiro degrau da série se encontra superposto ao degrau dos íons isolados, e não pode ser observado.

Usando o valor conhecido da constante D para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$, obtemos, finalmente, $J/k_B=-1.2\pm 0,1\text{K}$.

Figura 14. Curva de magnetização para uma amostra de $Cd_{1-x}Co_xS$ com $x=1,3\%$, com magnetômetro operando no modo DC. Traços medidos nos dois sentidos de varredura do campo se encontram superpostos.

A constante de exchange assim determinada pode ser J_2 , ou J_3 . Recorrendo aos dados da tabela 1, verificamos que este valor é praticamente a metade de J_2 no caso do $Zn_{1-x}Co_xS$ ($J_2=-2,2K$). Se atribuirmos a constante medida à interação de terceiros vizinhos o resultado é ligeiramente maior que a mesma constante no sulfeto de zinco ($J_3=-0,8K$)..

Uma análise quantitativa da contribuição dos pares para a magnetização neste caso é dificultada pela presença do degrau dos íons isolados, relativamente largo. De acordo com o modelo de clusters J1-J2 na estrutura hexagonal compacta, os pares P_2 contribuiriam, nesta concentração, 5,2% da magnetização total, o que sobe para 6,2% se eliminarmos os pares P_1 que se encontram no estado de spin total nulo. Teríamos então três degraus, cada um contribuindo com cerca de 2% da saturação aparente. Parece pouco comparado com a variação da magnetização na rampa onde os degraus foram identificados.

Figura 15. dM/dH obtida por diferenciação numérica dos dados da figura 14. Os resultados para os dois sentidos de varredura do campo se encontram superpostos

É possível que esta rampa contenha também os degraus dos pares de J_3 . Para analisar este caso temos que recorrer ao modelo de clusters incluindo interações até terceiros vizinhos. Para concentração nominal desta amostra, cerca de 12% dos íons pertencem a pares de terceiros vizinhos. A fração de pares P_2 puros cai para cerca de 3%, a diferença de 2% em relação ao modelo anterior se constituindo em clusters mistos. Isto trás o incremento esperado na magnetização para mais próximo do observado. Neste caso a constante J_3 seria comparável em magnitude com J_2 , e, dada a maior incidência deste tipo de pares teríamos que assumir que os picos que se evidenciam em nossos dados estão relacionados com J_3 .

Se este é realmente o caso, então os degraus devidos a J_2 seriam mais difíceis de observar nesta amostra devido a sua magnitude. . A única solução para tentar enfatizá-los, nos parece, seria recorrer a uma amostra com concentração em torno de 4%, onde se encontra o máximo de

Figura 16. Diagrama mostrando a consistência dos picos observados na amostra de $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ (cuja posição é indicada pelas setas horizontais) com uma única constante de exchange. A linha pontilhada horizontal mostra a posição do degrau dos íons isolados devido à anisotropia de íon único.

frequência dos pares P_2 no modelo J_1 - J_2 . Isto alteraria favoravelmente população de pares e poderia revelar melhor a estrutura de degraus, possibilitando uma melhor interpretação do problema. Não dispomos de uma tal amostra no momento e não sabemos se poderemos contar com uma num futuro próximo, visto que a adição de Co nestes materiais é difícil.

Uma outra possibilidade existe, porém, e infelizmente não temos como verificá-la atualmente. O pico H_3 pode ser a superposição de dois degraus pertencentes a séries diferentes: o terceiro da série discutida até agora, superposto ao segundo de uma sequência diferente, como ocorre por exemplo no caso do $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Te}$ [9]. Se este fosse o caso, o primeiro degrau desta nova série ocorreria em 21kOe, e o terceiro em 86kOe. O primeiro estaria superposto ao degrau da anisotropia e o terceiro além do limite do magneto que utilizamos. A outra constante de exchange (J_2) seria então

próxima de $-2K$. Isto contraria a expectativa teórica (baseado no estudo do Mn^{++} , nos SMD II-VI), do decaimento gaussiano das interações com a distância. É, porém, um fato estabelecido experimentalmente no exemplo já assinalado que está de acordo com um outro tipo de análise aplicável a interações de vizinhos distantes através de mecanismos de superexchange [35]. Esta análise se baseia na hipótese de que as constantes de exchange são proporcionais ao número de caminhos de exchange equivalentes entre os íons magnéticos. A proposta neste caso é uma relação simples entre as constantes: $J_2=2J_3=4J_4$

Por enquanto, preferimos assumir uma posição mais conservadora, e estabelecer apenas que no $Cd_{1-x}Co_xS$ as constantes J_2 e J_3 são da mesma ordem de magnitude, com um valor em torno de $-1K$

3.3.3. Interações de Exchange no $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$

A situação para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ é similar à do sulfeto. As curvas experimentais apresentam uma certa estrutura, certamente relacionada com degraus de magnetização, mas que são de difícil interpretação. Neste caso, além da amostra com $x=0,4\%$, cujos dados apresentamos na seção dedicada à anisotropia, medimos uma segunda com maior concentração, $x=1,8\%$.

A curva de magnetização e correspondente susceptibilidade são apresentadas nas figuras 17 e 18, respectivamente. As curvas apresentadas são a média de todos os traços obtidos com o magnetômetro operando no modo DC. Os dados obtidos no modo AC são similares, mas de menor qualidade. Nesta amostra pode-se notar um drástico alargamento do degrau associado à anisotropia de íon único. Este alargamento, como já discutimos,

Figura 17. Magnetização em função do campo para a amostra de $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$, com $x=1,8\%$. A curva apresentada é a média de todos os traços obtidos com o magnetômetro no modo DC.

Figura 18. Susceptibilidade magnética da amostra de $Cd_{1-x}Co_xSe$, obtida por derivação numérica da curva de magnetização da Figura 17.

pode ser devido a interações de vizinhos distantes. Se este é realmente o caso, o resultado indica a importância de tais interações em relação com a energia de anisotropia.

Na curva de dM/dH da figura 18 nota-se a presença bem definida de um pico de susceptibilidade em $H=45\text{kOe}$. Este pico é também bem definido nas curvas obtidas no modo AC, não apresentadas aqui. Ocorre, porém, que os dados não mostram os outros degraus desta série. Sem ao menos um degrau adicional, tudo que podemos fazer é examinar as várias possibilidades.

1. este é o último (terceiro) degrau da série.

Neste caso o segundo degrau deveria ocorrer em 27kOe . Nossos dados não mostram indícios de tal degrau.

2. este é o segundo degrau.

O primeiro degrau da série ocorreria em 18kOe e o terceiro em 70kOe . Na figura 13, obtida com a amostra de $0,4\%$, há uma estrutura nesta posição

que poderia ser indicativa do primeiro degrau. O terceiro degrau, entretanto, não se apresenta claramente da posição esperada em nenhuma das duas amostras. Seria desejável ampliar o limite de campo para passar completamente a região onde este degrau é esperado. Apesar de não ser muito bem estabelecida por nossos dados, esta parece a hipótese mais plausível. Neste caso a constante de exchange associada ao degrau seria $J/k_B = -1,5K$.

3. o degrau em questão é o primeiro da sua série.

Nesta hipótese os dois outros degraus estariam fora do alcance do presente experimento. Isto resultaria numa constante de exchange da ordem de $-3K$.

Nesta situação, tentar atribuir o degrau a interações entre segundos ou terceiros vizinhos parece pouco produtivo. Preferimos deixar o problema em aberto e aguardar uma possibilidade de refazer o experimento em melhores condições.

É importante salientar a diferença marcante entre os resultados obtidos anteriormente com materiais envolvendo íons do tipo s , e as duas amostras envolvendo o Co^{++} . Nestas duas amostras estudadas, nas mesmas condições experimentais das anteriores, os degraus de magnetização se mostraram sempre muito mais alargados. Isto é resultado, principalmente da maior intensidade das interações de exchange do Co . O efeito de alargamento dos degraus por interações espúrias com vizinhos mais distantes é, portanto, maior e acaba tornando inefetivo o abaixamento da temperatura.

4. Conclusão

Apresentamos neste trabalho a aplicação do método dos degraus de magnetização na espectroscopia de interações de exchange em sistemas magneticamente diluídos, empregando as ultra-baixas temperaturas produzidas por um refrigerador de diluição plástica. Um resumo dos resultados obtidos e as perspectivas futuras de nosso trabalho são apresentados a seguir.

Medimos pela primeira vez a constante de exchange de segundos vizinhos num SMD do tipo IV-VI, a saber, o $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$. O resultado obtido, $J_2/k_B = -0,251 \pm 0,004$ K, é bem próximo do valor da mesma constante no EuSe , indicando que a presença do Pb não altera significativamente a interação. O valor extremamente baixo desta constante mostra as potencialidades do método utilizado. Os semicondutores deste tipo têm sido objeto de interesse recentemente e constituem uma perspectiva promissora de aplicação da nossa capacidade experimental.

Um segundo tipo de amostra estudada foi um SMD do tipo II-VI, o $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Neste caso, também, a constante de exchange J_2 foi obtida diretamente pela primeira vez. O resultado é $J_2/k_B = -0,42 \pm 0,01$ K, que é cerca de 2,5% da interação entre primeiros vizinhos no mesmo material. O resultado é intermediário entre os valores previstos com base em análises de dados experimentais de outra natureza, e a previsão teórica. A série dos calcogenetos de Zn e Cd com manganês, que já foi objeto de intensas investigações experimentais nos anos recentes, são outra possibilidade para o desenvolvimento de nosso trabalho. Nesta série não há nenhuma outra medida direta de interações entre vizinhos distantes. Um estudo nesta série seria interessante para comparar o comportamento dessas interações em função do ânion (S, Se, Te), com o que ocorre com as já conhecidas interações de primeiros vizinhos. No caso dos mesmos materiais com Co, no lugar do manganês, a tendência é invertida.

Por último investigamos dois materiais, também SMD do tipo II-VI, mas com o íon Co^{++} . O comportamento de tais amostras é menos simples do

que as anteriores, devido a complicações introduzidas pelo campo cristalino na sua estrutura do tipo da wurtzita. Além disso as interações de exchange são bem mais intensas o que acaba por resultar num alargamento considerável dos degraus de magnetização por efeito de interações com vizinhos distantes.

Para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}$ identificamos uma série de degraus associados a uma única constante de exchange, $J/k_B = -1.2 \pm 0.1 \text{ K}$. Nossos dados, entretanto, não são suficientes para decidir se esta constante é J_2 ou J_3 . A repetição das medidas até campos magnéticos da ordem de 100kOe, com concentrações de Co de cerca de 3%, poderia contribuir para esclarecer esta pendência.

Nas amostras de $\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ identificamos com certeza um único degrau de magnetização, o que nos impede de estabelecer a constante de exchange associada. O problema também se beneficiaria da disponibilidade de maiores campos magnéticos. O resultado mais importante do trabalho com tais amostras foi estabelecer um novo valor para constante de anisotropia de íon único neste material, significativamente diferente do atribuído por antigos experimentos de EPR. O resultado atual é $D/k_B = 0.673 \pm 0.005 \text{ K}$, que foi estabelecido através de nossas medidas de magnetização e a repetição dos experimentos de EPR por nossos colaboradores.

Nossa capacidade experimental atual nos permite continuar o projeto de investigação do magnetismo nos SMD atacando os dois primeiros tipos de materiais envolvendo Mn, ou terras raras. No caso dos compostos de Co, seria desejável uma ampliação do limite de campo magnético. Nosso laboratório conta com um magneto supercondutor de Nb_3Sn com capacidade de 14 t esla. Nosso grupo está construindo um novo sistema para operação dos refrigeradores de plástico neste magneto. Num futuro próximo nosso limite de campo em ultra-baixas temperaturas será ampliado e este problema poderá ser novamente atacado.

Referências

- [1] J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. **64**, R29 (1988).
- [2] B. E. Larson, K. C. Hass, H. Ehrenreich e A. E. Carlsson, Phys. Rev. B **37**, 4137 (1988) e Phys. Rev. B **38**, 7842E (1988).
- [3] B. E. Larson e H. Ehrenreich, J. Appl. Phys. **67**, 5084 (1990).
- [4] K. C. Hass, em *Semimagnetic Semiconductors and Diluted Magnetic Semiconductors*, ed. por M. Averous e M. Balkanski (Plenum, New York, 1991), p. 59.
- [5] Y. Shapira, J. Appl. Phys. **67**, 5090 (1990).
- [6] T. M. Giebultowicz, F. Klosowski, J. J. Rhyne, T. J. Udovic, U. Debska, J. K. Furdyna e W. Giriat, Bull. Am. Phys. Soc. **34**, 592 (1989)
- [7] T. M. Giebultowicz, J. J. Rhyne, J. K. Furdyna e P. Klosowski, J. Appl. Phys. **67**, 5096 (1990);
- [8] Y. Shapira, T. Q. Vu, B. K. Lau, S. Foner, E. J. McNiff Jr., D. Heiman, C. L. H. Thieme, C-M. Niu, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold e V. Bindilatti, Solid State Commun. **75**, 201 (1990).
- [9] T. Q. Vu, V. Bindilatti, Y. Shapira, E. J. McNiff Jr., C. C. Agosta, J. Papp, R. Kershaw, K. Dwight e A. Wold, Phys. Rev. B **46**, 11617 (1992).
- [10] T. R. McGuire, B. E. Argyle, M. W. Shafer e J. S. Smart, J. Appl. Phys. **34**, 1345 (1963); T. R. McGuire, M. W. Shafer, J. Appl. Phys, **35**, 984 (1964);
- [11] A. Mauger e C. Godart, Phys. Rep. **141**, 51 (1986).
- [12] A. Tworowski, H. J. M. Swagten, W. J. M. de Jonge a M. Demianiuk, Phys. Rev. B **36**, 7013 (1987); H. J. M. Swagten, A. Tworowski, W. J. M. de Jonge, M. Demianiuk e J. K. Furdyna, Solid State Commun. **66**, 791 (1988).

- [13] A. Lewicki, A. I. Schindler, I. Miotkowski, B. C. Crooker e J. K. Furdyna, Phys. Rev. B **43**, 5713 (1991);
- [14] Y. Shapira em *Semimagnetic Semiconductors and Diluted Magnetic Semiconductors*, ed. por M. Averous e M. Balkanski (Plenum, New York, 1991), p. 121.
- [15] G. Frossati, J. Low Temp. Phys. **87**, 595 (1992).
- [16] V. Bindilatti e N. F. Oliveira Jr., Physica B **194-196**, 63 (1994).
- [17] S. A. J. Wieggers, R. Jochenson, C. C. Kranenbur e G. Frossati, Rev. Sci. Instrum. **58**2274 (1987).
- [18] H. A. Weakliem, J. Chem. Phys. **36**, 2117 (1962).
- [19] M. Villeret, S. Rodriguez e E. Kartheuser, Physica B **162**, 89 (1990).
- [20] K. Morigaki, J. Phys. Soc. Jpn. **19**, 2064 (1964).
- [21] T. Hoshina, J. Phys. Soc. Jpn. **21**, 1608 (1966).
- [22] T.M. Giebultowicz, J. J. Rhyne e J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. **61**, 3537 (1987).
- [23] S. Foner, Y. Shapira, D. Heiman, P. Becla, R. Kershaw, K. Dwight e A. Wold, Phys. Rev. B **39**, 11793 (1989).
- [24] J. P. Lascaray, M. Nawrocki, J. M. Broto, M. Rakoto e M. Demianiuk, Solid State Commun. **61**, 401 (1987).; D. E. Bartholomew, E.-K. Suh, S. Rodriguez, A. K. Ramdas e R. L. Aggarwal, Solid State Commun. **62**, 35 (1987).
- [25] V. Bindilatti, T. Q. Vu, Y. Shapira, C. C. Agosta, E. J. McNiff Jr., R. Kershaw, K. Dwight e A. Wold, Phys. Rev. B **45**, 5328 (1992).
- [26] A. Lewicki, A. I. Schindler, I. Miotkowski e J. K. Furdyna, Phys. Rev. B **41**, 4653 (1990).
- [27] B. E. Larson e H. Ehrenreich, Phys. Rev. B **39**, 1747 (1989).

- [28] Y. Shapira, S. Foner, P. Becla, D. N. Domingues, M. J. Naughton e J. S. Brooks, Phys. Rev. B **33**, 356 (1986); E.D. Isaacs, D. Heiman, P. Becla, Y. Shapira, R. Kershaw, K. Dwight e A. Wold, Phys. Rev. B **38**, 8412 (1988).
- [29] R. E. Behringer, J. Chem. Phys. **29**, 537 (1958); M. M. Kreitman e D. L. Barnett, J. Chem. Phys. **43**, 364 (1965); U. W. Pohl e W. Busse, J. Chem. Phys. **90**, 6877 (1989).
- [30] V. Bindilatti, E. ter-Haar, A. R. Rodrigues, N. F. Oliveira Jr., e G. Frossati, Physica B **194-196**, 37 (1994). (para uma demonstração da viabilidade do método da amostra vibrante em refrigeradores de diluição plásticos).
- [31] J. C. Wheatley, R. E. Rapp e R. T. Johnson, J. Low Temp. Phys. **4**, 1 (1971); O. V. Lounasmaa, *Experimental Principles and Methods Below 1K*, Academic Press (1974).
- [32] A. R. Rodrigues, dissertação de mestrado, Instituto de Física da USP (1991).
- [33] E. ter-Haar, R. Wagner, C. M. C. M. van Woerkens, G. Frossati, L. Skrbek, M. W. Meisel, V. Bindilatti e N.F. Oliveira Jr., a ser publicado.
- [34] A. G. Swanson, Y. P. Ma, J.S. Brooks, R.M. Markiewicz e N. Miura, Rev. Sci. Instrum. **61**, 848 (1990).
- [34] A. Bruno e J. P. Lascaray, Phys. Rev. B **38**, 9168 (1988).
- [35] H. J. M. Swagten, A. Twardowski, E. W. Janse, P.J. T. Eggenkamp e W. J. M. de Jonge, J. Magn. Mang. Mater. **104-107**, 989 (1992).
- [36] Y. Shapira, S. Foner, D. Heiman, P. A. Wolff e C.R. McIntyre, Solid State Commun **71**, 355 (1989).
- [37] P. Schwob, Phys. Kond. Materie **10**, 186 (1969); R. Griessen, M. Landolt e M. R. Ott, Solid State Commun. **9**, 2219 (1971).

- [38] V. Bindilatti, N. F. Oliveira Jr., Y. Shapira, T. Q. Vu, D. Heiman e M. Demianiuk, *Solid State Commun.* **87**, 759 (1993).
- [39] V. Bindilatti, A. N. Anisimov, N. F. Oliveira Jr., Y. Shapira, M. Goiran, F. Yang, S. Isber, M. Averous, M. Demianiuk, submetido à *Phys. Rev. B*
- [40] S. Isber, Y. Shapira, M. Averous, V. Bindilatti, A. N. Anisimov, N. F. Oliveira Jr., V. Orera e M. Demianiuk, a ser submetido a *Solid State Commun.*

Apêndice

Os degraus de magnetização das tríades.

Neste apêndice vamos discutir as soluções da hamiltoniana (17), e as séries de degraus originados dos vários tipos de tríades a que ela se aplica (três íons mutuamente ligados por no máximo dois tipos de interação). Os níveis de energia são:

$$E(S_T, S_p, M) = -(K - L)S_p(S_p + 1) - LS_T(S_T + 1) + g\mu_B HM \quad (18).$$

Degraus de magnetização são gerados pela presença de ao menos uma ligação antiferromagnética. Passemos às diversas possibilidades.

i: Ternos do tipo T_{jjj} , com interação antiferromagnética.

Quando $K=L$, a energia só depende de S_T . Se a interação é ferromagnética, $K < 0$, a energia cresce com o spin total, e, para $H=0$, o estado fundamental tem o menor valor possível de S_T , isto é $1/2$, no caso de spins S semi-inteiros. Como no caso dos pares, o aumento do campo magnético abaixa a energia dos estados excitados com $M < 0$, provocando cruzamentos de níveis. Só nos interessam os estados com $M = -S_T$, que vão dar origem a degraus de magnetização. É fácil verificar que os degraus ocorrem na seguinte série de campos magnéticos:

$$g\mu_B H_n = (2n+1)|K|, \text{ com } n = 1, 2, \dots, 3S - 1/2. \quad (19).$$

Estes degraus têm o mesmo espaçamento dos degraus de pares, mas a sequência é de múltiplos ímpares da constante de exchange. A série tem $3S - 1/2$ degraus, sendo o primeiro em $3|K|$ e o último em $6S|K|$. A sequência de degraus dos pares se inicia em $2|K|$ e termina em $4S|K|$.

ii: Ternos antiferromagnéticos do tipo T_{0jj} .

Neste caso temos $L=0$ e $K<0$. A análise da expressão da energia mostra que, a campo nulo, o estado fundamental tem $S_T=S$ e $S_p=2S$. Degraus de magnetização são originados pelos cruzamentos de níveis com valores consecutivos de S_T , e com o mesmo valor de $S_p=2S$. A série de degraus é coincidente com os últimos $2S$ degraus da série anterior:

$$g\mu_B H_n = (2n+2S)|K|, \text{ com } n = 1, 2, \dots, 2S \quad (20),$$

O primeiro degrau acontece em $(2S+2)|K|$, e o último em $6S|K|$, coincidente, portanto, com os $2S$ últimos degraus da série anterior..

iii: Ternos do tipo T_{jjk} .

Neste tipo se encontra a tríade T_{112} , que é um par de segundos vizinhos com um primeiro vizinho comum. Na equação (18), devemos fazer $K=J_1$ e $L=J_2$.

Se as duas interações são antiferromagnéticas, e $|J_1| > |J_2|$, como no caso dos SMD-II-VI, os degraus de magnetização do caso anterior ($L=0$) são preservados. No caso em que $|J_1| < 2|J_2|$, o estado fundamental tem $S_T < S$ e outros degraus podem anteceder a série da equação (14), envolvendo incrementos simultâneos de S_T e S_p . Como para os SMD-II-VI $|J_2| \ll |J_1|$, esta situação não ocorre.

Mais interessante é o caso em que $J_1 > 0$ e $J_2 < 0$, que se aplica, em particular, ao $Pb_{1-x}Eu_xSe$. Uma análise desta situação mostra que para um dado S_p , o estado de menor energia é o que tem o maior valor possível de S_T , ou seja $S_T = S_p + S$. O estado fundamental a campo nulo será determinado pela razão $\gamma = J_1/|J_2|$. Se $\gamma > 2S+1$, o estado fundamental tem $S_p=2S$, $S_T=3S$ para qualquer intensidade do campo magnético. Caso contrário, a solução será $S_p = S_{p(min)}$, $S_T = S_p + S$, onde $S_{p(min)}$ é o primeiro inteiro, menor que $2S$, que satisfaz a desigualdade $S_{p(min)} > \gamma - 1$. Com isso, haverá cruzamentos de nível, com incrementos simultâneos dos números quânticos, S_p e S_T quando

$$g\mu_B H = 2|J_2|(S_p + 1 - S\gamma).$$

A sequência de degraus de magnetização será:

$$g\mu_B H_n = 2|J_2|(n - \delta), \quad (21)$$

onde

$$\delta = S_{p(min)} + 1 - S\gamma < 1.$$

Esta é uma sequência de $2S - S_{p(min)}$ degraus igualmente espaçados por $2|J_2|$. Comparando-a com o caso dos degraus devidos aos pares P_2 , vemos que ela tem degraus a menos, de forma que a saturação desses ternos ocorre antes da saturação dos pares.

iv: Ternos do tipo T_{jkl} .

Finalmente, chegamos ao caso mais difícil em que as três ligações são diferentes. Nesta situação a equação (18) não se aplica. Uma tríade neste caso é a do tipo T_{012} do modelo J1-J2. Entretanto, do ponto de vista dos degraus de magnetização, podemos visualizar este *cluster* como um par do tipo em que estamos interessados (cuja ligação é antiferromagnética) em que um dos membros tem uma ligação extra. Queremos avaliar o efeito da ligação espúria sobre o seu comportamento em relação aos pares "puros" do modelo em questão.

Um primeiro caso de interesse são os pares antiferromagnéticos, ligados por $J_1 < 0$, com uma ligação extra também antiferromagnética, mas de menor intensidade, $|J_2| < |J_1|$. Neste caso a série de degraus fica [9]:

$$g\mu_B H_n = 2|J_1| + \epsilon_n \quad (22),$$

com $n=1..2S$, e ϵ_n uma função de n e da razão J_2/J_1 . Para $|J_2| < |J_1|$, $\epsilon_n \approx S|J_2|$. No outro extremo, quando $|J_2| = |J_1|$, o sistema passa a ser uma tríade pura do tipo T_{0jj} , analisada anteriormente. Comparando as séries de degraus vemos que, neste caso $\epsilon_n = 2S|J_2|$. Isto é, o efeito da ligação antiferromagnética extra é simplesmente o de deslocar os degraus de pares originais para cima.

O segundo caso a considerar se aplica ao Eu nos SMD do tipo IV-VI, em que $J_1 > 0$, e $J_2 < 0$. Neste caso o valor de $S=7/2$, gera uma matriz 512×512 que para ser diagonalizada precisa, ou de um tempo enorme de computação, ou alguma análise para reduzi-la a matrizes menores passíveis de cálculos

razoáveis. O caso com $S=3/2$, ainda é grande, mas se presta a uma solução a força bruta.

A análise da solução numérica mostra que neste caso também, a série de degraus devidos a J_2 , é preservada com pequenas correções que a levam a campos mais baixos. O resultado é facilmente compreendido. Esta tríade consiste de um íon ligado por uma interação antiferromagnética a um único membro de um par ferromagnético. Isto não altera, praticamente, o efeito da ligação antiferro, mas aumenta o ganho na energia de Zeeman com o campo magnético, o que acaba antecipando os degraus de magnetização.