

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA

Departamento de Física dos Materiais e Mecânica
Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas

INTERAÇÕES DE TROCA EM $Cd_{1-x}Mn_xTe$

HENADY MALARENKO Jr.

Dissertação apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Ciências na área de Física

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3574 ex. 2

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. *Valdir Bindilatti* (IFUSP) - Orientador

Prof. Dr. *Carlos Seihiti Oriti Yokoi* (IFUSP)

Prof. Dr. *Miguel Novak* (UFRJ)

Valdir Bindilatti

São Paulo

Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

2001

SBI-IFUSP



305M810T3574

M 237i

M
ex. 2

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Malarenko Jr., Henady

Interações de Troca em $Cd_{1-x}Mn_xTe$
São Paulo, 2001

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo
Instituto de Física – Departamento de Física dos Materiais
e Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Valdir Bindilatti
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

- Unitermos: 1. Interações de Troca;
2. Método dos Degraus de Magnetização;
3. Clusters de Íons Antiferromagnéticos;
4. Semicondutores Magnéticos Diluídos;
5. Ultra-Baixas Temperaturas.

USP/IF/SBI-054/2001

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar de forma mais sincera agradecimentos às pessoas que colaboraram
diretamente para a realização desta obra.

Agraceço

meu orientador, Vandy Dindoff, pelo apoio científico e pela incansável dedicação e esforços
para fazer surgir desta obra. Também agradeço ao meu pai, por ter sido um grande privilégio

e ter sido um exemplo de vida e de trabalho.

Finalmente, agradeço ao meu filho, João, por ter sido um grande exemplo de vida e de
trabalho. Também agradeço ao meu filho, João, por ter sido um grande exemplo de vida e de
trabalho.

Agradeço também ao meu filho, João, por ter sido um grande exemplo de vida e de
trabalho.

Agradeço também ao meu filho, João, por ter sido um grande exemplo de vida e de
trabalho.

Agradeço também ao meu filho, João, por ter sido um grande exemplo de vida e de
trabalho.

Agradeço também ao meu filho, João, por ter sido um grande exemplo de vida e de
trabalho.

Agradeço também ao meu filho, João, por ter sido um grande exemplo de vida e de
trabalho.

à minha amada filha,

de quem espero que esta obra seja um exemplo de vida e de trabalho.

Letícia Malarenko

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar os meus mais sinceros agradecimentos às pessoas que colaboraram diretamente para tornar possível esta obra.

Agradeço

meu orientador, Valdir Bindilatti, pela infinita paciência e pela inesgotável disposição e interesse para falar sobre física. Considero estes anos todos de convívio um grande privilégio.

o Ewout ter Haar por tudo o que me ensinou, sempre com grande entusiasmo.

nossos colaboradores: Giorgio Frossati; Yaacov Shapira e Laurent Puech pela inestimável ajuda prestada e pelas valiosas discussões que em muito enriqueceram este trabalho e R. R. Galazka pelas amostras fornecidas.

o grupo de pesquisa: Nei Fernandes de Oliveira Jr.; Ramón Valls Martín; Marco Antônio Bastos; Xavier Gratens; John Mantilla; Rafael Merino e Marcelo Scolaro.

o professor André Bohomoletz Henriques e grupo pelas interessantes reuniões (*Brunch*) e a todos os colegas do departamento pela agradável e sadia convivência profissional.

o Rui Fernandes Oliveira, uma pessoa incrível, que viabilizou todas as nossas "peripécias" e "acrobacias" criogênicas. Agradeço também toda a equipe da criogenia.

o Renato Cohen que resolveu tantos problemas técnicos aparentemente insolúveis com os computadores. Sua assistência e ajuda foram fundamentais para a realização desta obra.

toda a equipe das oficinas mecânica e eletrônica pelos serviços prestados.

todos os porteiros que estiveram presentes em tantas madrugadas.

as secretárias do departamento de física dos materiais e mecânica (FMT) que lidaram com a toda a burocracia existente.

todos os funcionários da USP cujo trabalho propiciou condições para a realização deste trabalho.

Acredito que a vida profissional de uma pessoa é uma função (ou "relação" para os puristas) implícita de sua vida pessoal. Sendo assim, gostaria de agradecer todas as pessoas que contribuíram (mesmo sem saber) para esta obra.

Agradeço

meu pai, Henady, que me influenciou na escolha de minha carreira e em minha vida mais do que imagina;

minha mãe, Marilena, pelo amor e pela fé inabalável dedicados a mim;

a tia Dedé, pela devoção e amor constantes;

a minha irmã, Tati, por toda uma vida de cumplicidade;

a saudosa avó Maria, a saudosa "bába" Alexandra e meu saudoso avô Nino;

a madrinha Magali; Zé; Carol e vó Cacilda; a tia Maria Rosa e tio Zé Carlos; Jota, Paty, Pri e a saudosa tia Conceição; tio João e família; tio Tibério e família; meu cunhado Pier Luigi e meu querido sobrinho Riccardo.

meus queridos amigos de infância: Seri, Chés, Panico, Menga; Anthony, Dominginhos; Cláudio e Bill (vocês, Ursos, são os melhores);

Mau-Mau; Duda; Bianco; Estefan; Christian; Kibe; Alemão; Latorraca e Edu.

meus amigos do Mopyatã: Galhardo; Zé; Pizza, Tonhão; Camalas; Figo, Babão; Luluxo; João, CD e Santiago. *Ave Lázarus!*

o Irácles; Tereca; Jaimão e tantos outros excelentes professores que contribuíram para despertar minha curiosidade pela ciência.

minhas queridas amigas: Andréa Heitzman; Rê; Val; as gêmeas Sandra & Luciana (e o saudoso Paulo), Guigui, Gabi e Gigi; Kendra; Camila; Maria Helena; Eugênia e Yoko; Patricia e Vanessa (Serra Negra); Adriana Cabral (Santos); Priscila; Lu & Adri; Pri; Lilian; Ca (*Tilintim*) e Fê (*zambers*) e a Andrea pelos bons momentos.

meus amigos do IFUSP: André Queiróz (e gangue: Rafael; Balau; Ameba; Daniguel; Rodrigão; Ronaldo e etc.); Dimitri (e o pessoal do alpinismo); Güappo; Daffre (pela inestimável ajuda com a dissertação); Ivan (Adri & Maíra); Cristiano; Malé; Carlos; Marcinha; Edu; Antonio; Antônio Quental; Paulinho; Ronaldo (pela ajuda com a apresentação); Alberto; Benê; Michel (um entusiástico incentivador desta dissertação); Felipe; Fábio; Paulo (que apostou alto para motivar a conclusão deste trabalho); Thomás (sempre me colocando na linha); Daniel (companhia constante nas longas madrugadas de trabalho); Marcelo Dottori; Renato Higa; Furlan; Bolinha; Espanha; Babí; Suzana;

Carla; Goiás; Flávio Rocatto; Eduardo Ferrara; Roberto (simplesmente me “carregou” nas costas); Comuna (uma grande inspiração quando a disciplina era necessária); Munir; Nara; Cássio; Mariângela; Marissol; Vi; Rachel; Tomás (“*no final, o bem sempre triunfa!*”); Ruben; João Luiz; Arnaldo; Rambo; Frank; André; Nelson e Jeroen.

meus amigos roqueiros: Naza; Thomas; João; Kika e André.

o Toninho e o Alex por sustentarem meus vícios literários.

meus colegas e treinadores de natação: Armando; Mineiro (“*come on, let’s go, pinot’s again!*”); Horácio (“*um rei não perde sua majestade!*”); Maurício; Calé (um grande filósofo e amigo), Coalhada e Éric do BOTO e a Mé do CEPEUSP.

o Válber da esgrima do ECB e toda a equipe de sabre.

os amigos e companheiros do *surf*.

o Roney Alex do *Muay Thai* e todos os amigos da academia *Fight Gym*: Marcelo Gallo, Treta, Márfio, William, Augusto, Maurão, Pirata, Ademir da Costa, Luciano Basille, etc..

minha linda e querida namorada cinematográfica, Alê, por todo o amor, carinho, confiança e incentivo dedicados a mim.

minha amada filhinha, Letícia, que é a alegria da minha vida (o nome “Letícia” significa alegria).

"To ask, is a moment's shame, not to ask, and remain ignorant is a lifelong shame."

(Tao Te Ching)

"Seek not to know the answers but to understand the questions."

(antigo provérbio chinês)

"When the eloquence escapes you the logic ties you up and rapes you."

(Gordon Sumner – Zenyatta Mondatta)

"Big aims always take very long."

(Michael Weikath – Pink Bubbles Go Ape)

"All work and no play makes Jack a dull boy."

(Stephen King – The Shining)

ÍNDICE

Resumo
Esta dissertação de mestrado contou com o suporte financeiro da agência de fomento à pesquisa:

1. Introdução	5
1.1. Justificativa do Estudo	6
1.2. Objetivos	12
2. Metodologia	18
2.1. Descrição do Instrumento	20
2.2. Modelo de Análise	20
2.3. Regras para a interpretação dos dados	29
2.3.1. A interpretação	32
2.4. Etapas da Interpretação	34
3. Análise dos dados	39
3.1. Descrição dos dados	39
3.2. Estatísticas	41
3.3. Descrição dos dados	41
3.4. Conclusões	41
4. Conclusões	41
4.1. Conclusões	41
4.2. Conclusões	41
4.3. Conclusões	41
4.4. Conclusões	41
4.5. Conclusões	41
4.6. Conclusões	41
4.7. Conclusões	41
4.8. Conclusões	41
4.9. Conclusões	41
4.10. Conclusões	41
4.11. Conclusões	41
4.12. Conclusões	41
4.13. Conclusões	41
4.14. Conclusões	41
4.15. Conclusões	41
4.16. Conclusões	41
4.17. Conclusões	41
4.18. Conclusões	41
4.19. Conclusões	41
4.20. Conclusões	41
4.21. Conclusões	41
4.22. Conclusões	41
4.23. Conclusões	41
4.24. Conclusões	41
4.25. Conclusões	41
4.26. Conclusões	41
4.27. Conclusões	41
4.28. Conclusões	41
4.29. Conclusões	41
4.30. Conclusões	41
4.31. Conclusões	41
4.32. Conclusões	41
4.33. Conclusões	41
4.34. Conclusões	41
4.35. Conclusões	41
4.36. Conclusões	41
4.37. Conclusões	41
4.38. Conclusões	41
4.39. Conclusões	41
4.40. Conclusões	41
4.41. Conclusões	41
4.42. Conclusões	41
4.43. Conclusões	41
4.44. Conclusões	41
4.45. Conclusões	41
4.46. Conclusões	41
4.47. Conclusões	41
4.48. Conclusões	41
4.49. Conclusões	41
4.50. Conclusões	41
4.51. Conclusões	41
4.52. Conclusões	41
4.53. Conclusões	41
4.54. Conclusões	41
4.55. Conclusões	41
4.56. Conclusões	41
4.57. Conclusões	41
4.58. Conclusões	41
4.59. Conclusões	41
4.60. Conclusões	41
4.61. Conclusões	41
4.62. Conclusões	41
4.63. Conclusões	41
4.64. Conclusões	41
4.65. Conclusões	41
4.66. Conclusões	41
4.67. Conclusões	41
4.68. Conclusões	41
4.69. Conclusões	41
4.70. Conclusões	41
4.71. Conclusões	41
4.72. Conclusões	41
4.73. Conclusões	41
4.74. Conclusões	41
4.75. Conclusões	41
4.76. Conclusões	41
4.77. Conclusões	41
4.78. Conclusões	41
4.79. Conclusões	41
4.80. Conclusões	41
4.81. Conclusões	41
4.82. Conclusões	41
4.83. Conclusões	41
4.84. Conclusões	41
4.85. Conclusões	41
4.86. Conclusões	41
4.87. Conclusões	41
4.88. Conclusões	41
4.89. Conclusões	41
4.90. Conclusões	41
4.91. Conclusões	41
4.92. Conclusões	41
4.93. Conclusões	41
4.94. Conclusões	41
4.95. Conclusões	41
4.96. Conclusões	41
4.97. Conclusões	41
4.98. Conclusões	41
4.99. Conclusões	41
4.100. Conclusões	41



FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

Este projeto está registrado sob o processo de número 97/07368-9

ÍNDICE

Resumo	i
Abstract	ii
Introdução	1
1 Arranjo Experimental	5
1.1 Refrigerador de Diluição	6
1.2 Magnetômetro de Força	12
2 Introdução Teórica	19
2.1 Degraus de Magnetização	20
2.2 Modelo de Clusters	26
2.3 Magnetização de Pequenos Clusters de Íons Antiferromagnéticos	28
2.3.1 A Multiplicidade g_{s_T}	33
2.4 Estatística de Pequenos Clusters	35
2.4.1 Estatística Hierarquizada	49
3 Análise dos Dados Experimentais	52
3.1 Determinação da Concentração Iônica de Manganês	55
3.2 Estimativa do Valor da Constante de Dzyaloshinski-Moriya para os Pares de J_1	61
3.3 Obtenção das Interações de Troca através dos Dados Experimentais	64
4 Identificação das Constantes de Troca	70
5 Comparações entre nossos Valores e os Resultados Encontrados na Literatura	76
6 Conclusões	81
Apêndice: Publicação Internacional	82
Referências Bibliográficas	85
Índice Remissivo de Figuras	89
Índice Remissivo de Tabelas	92
Índice Remissivo de Expressões Matemáticas	93

RESUMO

Apresentamos um estudo sobre as interações de troca entre vizinhos distantes em $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Primeiramente obtemos os valores para as constantes de troca da análise das curvas de magnetização. Em seguida identificamos estas constantes de troca comparando as curvas experimentais com simulações teóricas.

Mostramos o arranjo experimental (o magnetômetro de força, que opera a ultra-baixas temperaturas no interior de um refrigerador de diluição feito totalmente em plástico) onde os dados experimentais necessários para a obtenção das curvas de magnetização são medidos. Descrevemos também como são extraídas as curvas de magnetização a partir dos dados experimentais.

Fazendo uso do método dos degraus de magnetização medimos três constantes de troca entre vizinhos distantes para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$: $\frac{J_A}{k_B} = -0.37 \text{ K}$, $\frac{J_B}{k_B} = -0.16 \text{ K}$ e $\frac{J_C}{k_B} = -0.07 \text{ K}$.

Para gerar as simulações teóricas assumimos uma distribuição aleatória do íon magnético (Mn^{++}) para computar as populações dos diferentes tipos de *clusters*.

Da comparação entre as simulações e os dados as constantes de troca medidas foram identificadas como: $J_A = J_4$ e $J_B = J_2 \cong J_3$. Provavelmente J_C é uma constante de troca entre vizinhos ainda mais distantes.

Comparamos também nossos resultados com os encontrados na literatura.

Além disso, estimamos um valor para a constante anisotrópica de Dzyaloshinski-Moriya para os pares de primeiros vizinhos.

ABSTRACT

We present a study on distant neighbors exchange interactions in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. First of all we assign values to the exchange constants from the analysis of the magnetization curves. Then we identify these exchange constants by comparing the experimental curves with theoretical simulations.

We show the experimental set up (the force magnetometer operating at ultra-low temperatures inside a plastic dilution refrigerator) where the experimental data required to obtain the magnetization curves are measured. We also describe how the magnetization curves are extracted from the experimental data.

By using the magnetization steps method we measured three distant neighbors exchange constants in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$: $\frac{J_A}{k_B} = -0.37 \text{ K}$, $\frac{J_B}{k_B} = -0.16 \text{ K}$ and $\frac{J_C}{k_B} = -0.07 \text{ K}$.

To generate the theoretical simulations we assumed a random distribution of the magnetic ion (Mn^{++}) to compute the population of the different kinds of clusters.

From comparisons between simulated and experimental curves the measured exchange constants were identified as: $J_A = J_4$ and $J_B = J_2 \cong J_3$. J_C is probably an exchange constant between even more distant neighbors.

We also compared our results with the ones found in literature.

Besides, we assigned a value for the Dzyaloshinski-Moriya anisotropic constant for nearest neighbors pairs.

INTRODUÇÃO

Semicondutores magnéticos diluídos (SMD) ou semicondutores semimagnéticos são materiais semicondutores onde uma fração x dos cátions é substituída por uma impureza magnética. Como um exemplo de SMD podemos considerar uma concentração x do íon magnético manganês, Mn^{++} , diluída no telureto de cádmio, $CdTe$. A notação apropriada para este composto SMD é $Cd_{1-x}Mn_xTe$. A impureza magnética diluída na sub-rede dos cátions forma um subsistema magnético cujo comportamento é determinado pelas interações de troca entre os íons magnéticos. No regime de baixa concentração iônica ($x \approx 1\%$) o sistema pode ser descrito por um modelo de *clusters*. Este sistema diluído é dominado pelo comportamento dos íons isolados (os quais chamaremos de *singles*) e dos pares.

O operador hamiltoniano, H , apropriado para a descrição deste sistema é a combinação dos hamiltonianos de Heisenberg, H_H , e de Zeeman, H_Z , [Van Vleck, 1932]. No caso particular dos pares de íons magnéticos o hamiltoniano de Heisenberg pode ser escrita como $H_{par} = -2JS_1 \cdot S_2$, onde J é a constante de troca e S_1 e S_2 são os operadores de spin dos dois íons. Isto pode ser encontrado nos trabalhos de Van Vleck [1932], Anderson [1963], Martin [1967], White [1970], Morrish [1965], Auerbach [1994] e Geertsma [1995]. A notação para expressar a interação de troca J entre íons magnéticos que são n -ésimos vizinhos é J_n , onde $n = 1$ representa os primeiros vizinhos na sub-rede dos cátions, $n = 2$ representa os segundos vizinhos também na sub-rede dos cátions e assim por diante.

Os SMD do tipo II-VI são os compostos representados por $A^{II}_{1-x}M_xB^{VI}$ onde A^{II} é o cátion e simboliza alguns dos elementos da coluna 2 B da tabela periódica (Zn, Cd ou Hg); B^{VI} é o ânion e simboliza alguns dos elementos da coluna 6 A da tabela periódica (S, Se ou Te) e M simboliza elementos que são metais de transição (os íons magnéticos que encontram-se diluídos no semicondutor) da quarta linha da tabela periódica (Mn, Fe e Co, cujos respectivos números atômicos são 25, 26 e 27) e substitui o cátion ocupando a sua posição na estrutura cristalina. Existem semicondutores de *gap* largo, que são aqueles onde o cátion pode ser o Zn ou o Cd e há também os semicondutores de *gap* estreito, que são aqueles cujo cátion é o Hg. A classe dos SMD do tipo II-VI constituída pelas séries de semicondutores ZnX e CdX com $X = S, Se$ ou Te , tendo o íon magnético Mn^{++} como a impureza magnética, foi intensamente estudado desde o final dos anos 80 até hoje, como pode ser observado nos trabalhos de Furdyna [1988] e Larson & Ehrenreich [1990], por exemplo.

O $Cd_{1-x}Mn_xTe$ encontra-se na estrutura cristalina do tipo cúbico conhecida como blenda de zinco quando $0.00 < x \leq 0.77$ e na estrutura do tipo NiAs quando $0.96 < x \leq 1.00$ [Jain & Robins, 1991]. A blenda de zinco, também conhecida como esfarelita, pode ser visualizada como sendo duas redes cúbicas de faces centradas (CFC) deslocadas de um quarto da diagonal principal: uma para os cátions (o Cádmio e o Manganês) e outra para os ânions (o Telúrio). Como

trabalhamos em regime de alta diluição ($x \approx 1\%$) podemos considerar que nossa amostra é sempre uma blenda de zinco. Este dado foi corroborado por medidas de raios-X e comparações com as fichas da JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) da *International Union of Crystallography*.

Os valores das constantes de troca entre os íons magnéticos já foram estabelecidos experimentalmente para o caso particular dos primeiros vizinhos, J_1 . Estes valores foram obtidos através de diferentes técnicas como, por exemplo, difração de nêutrons [Giebultowicz *et alii*, 1987 e 1993] e variam de $J_1/k_B = -16.9$ K para o $Zn_{1-x}Mn_xS$ [Foner *et alii*, 1989], [Shapira *et alii*, 1989] até $J_1/k_B = (-6.1 \pm 0.3)$ K para o $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [Shapira & Oliveira, 1987], [Isaacs *et alii*, 1988], tendo intensidade decrescente na seqüência dos ânions S, Se e Te em ambos os casos (Zn e Cd) [Shapira, 1990]. Estas constantes de troca são, no caso particular destes materiais, antiferromagnéticas ($J < 0$), o que é muito relevante para o método que usamos para medir as interações de troca: o método dos degraus de magnetização, que pode ser visto no trabalho de Shapira [1991].

Uma teoria baseada na estrutura de bandas eletrônicas foi elaborada por Larson *et alii* [1988]. Eles calcularam J_1 e J_2 , para o composto $Zn_{1-x}Mn_xTe$ e usaram estes resultados para desenvolver um modelo simplificado o qual leva em conta somente as características mais relevantes da estrutura de bandas. Este modelo permitiu a extensão da teoria a outros SMD. Esta teoria explica a intensidade e as variações de J_1 entre os vários compostos da série. Esta teoria também estabeleceu o chamado processo de *superexchange* [Geertsma, 1990 e 1995] como sendo o mecanismo predominante destas interações de troca antiferromagnéticas. Este processo envolve transições virtuais entre os níveis d do manganês e a banda de valência, as quais são induzidas pela hibridização $sp-d$ dos orbitais do ânion (banda de valência) e do manganês respectivamente. Sugerimos, para uma melhor compreensão, a leitura dos trabalhos de Anderson [1963], Auerbach [1994], Bruno & Lascaray [1998], Geertsma [1990 e 1995], Geertsma & Haas [1990] entre outros.

O modelo de Larson e colaboradores [1988] prevê um decaimento gaussiano das interações de troca com a distância entre os íons. Neste modelo temos que $J(r) \propto \exp(-5r^2)$, o que implica na razão $J_n/J_{n+1} \approx 10$ no caso dos materiais com a estrutura cúbica do ZnS (blenda de zinco). Nestas previsões as constantes de troca são proporcionais a J_1 , o que significa que a variação relativa de J_n na série ZnX onde $X = S, Se$ ou Te deve ser a mesma de J_1 .

Neste modelo, as interações de troca possuem um caráter de curto alcance, o que indica que a fase de vidro de spin não deveria existir para baixas concentrações. Porém, experimentalmente, constata-se esta fase mesmo no caso onde as concentrações de impurezas magnéticas estão abaixo do limite de percolação para interações de troca entre primeiros vizinhos [Novak *et alii*, 1986]. Isto nos leva a crer que a interação tem um alcance mais longo do que o previsto por este modelo. Baseados no comportamento da temperatura da transição para a fase de vidro de spin com a concentração, propôs-se um decaimento do tipo $J(r) \propto r^{-n}$, onde $n \approx 7$ para esta série de SMD [Twardowski *et alii*, 1987 e 1988].

Para explicar o decaimento lento das constantes de troca, Bruno & Lascaray [1998] inovaram as idéias por trás do superexchange nestes materiais. O mecanismo do superexchange envolve ligações do tipo cátion-ânion-cátion (CAC) [Geertsma, 1990]. Para o caso de pares de íons magnéticos nos materiais SMD do tipo II-VI sendo eles segundos, terceiros ou quartos vizinhos, os caminhos mais curtos entre estes dois íons magnéticos envolvem dois passos sucessivos de ligações do tipo CAC. Assim, ao invés de uma dependência direta com a distância entre os íons em questão, estes autores propõem que as interações de troca sejam determinadas pelo número de caminhos possíveis entre os íons magnéticos. No caso da estrutura da blenda de zinco teríamos $J_2 = 2J_3 = 4J_4$.

Resultados do nosso grupo na série $Zn_{1-x}Mn_xX$, onde $X = S, Se$ ou Te , indicam que é muito provável que as constantes de troca não tenham uma dependência monotônica com a distância [Bindilatti *et alii*, 1998]. A dependência observada não é satisfatoriamente explicada por nenhuma das propostas teóricas apresentadas até o momento, por exemplo, as propostas apresentadas nos trabalhos de Rusin [1996] e Yu & Lee [1995]. Rusin, utilizando propriedades da função gama, abre mão de uma aproximação utilizada por Larson *et alii* [1986] obtendo uma função mais acurada (dentro desta teoria) para o comportamento das interações de troca. O resultado deste cálculo mais preciso mostra que a aproximação feita por Larson era satisfatória para primeiros e segundos vizinhos. Depois a previsão de Larson mostra uma queda vertiginosa dos valores das constantes de troca com o aumento da distância entre os íons magnéticos enquanto que Rusin mostra um comportamento oscilatório que resulta em uma interação mais intensa para quartos vizinhos do que para terceiros vizinhos. Yu & Lee [1995] também apresentam previsões teóricas acerca do comportamento das interações de troca. Para eles a interação de troca entre quartos vizinhos é superior em intensidade à interação de troca que há entre terceiros vizinhos. Pode-se dizer que nenhuma destas previsões teóricas condiz com a realidade mostrada em nossos resultados experimentais.

Mediremos e identificaremos as interações de troca entre vizinhos distantes (J_2, J_3 e J_4) em uma série de amostras de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ para diferentes concentrações iônicas: $x = 0.6\%$, $x = 1.4\%$ e $x = 2.5\%$. No caso antiferromagnético e na presença de um campo magnético o diagrama de níveis de energia correspondentes aos hamiltonianos de Heisenberg e Zeeman para pares, triplas, quartetos, *etc.* apresentam cruzamentos de níveis em seu estado fundamental. Estes cruzamentos, quando em temperaturas suficientemente baixas para que a condição $k_B T \ll |J|$ seja respeitada, originam “degraus” na curva de magnetização, os famosos degraus de magnetização, DM, da amostra. A posição destes degraus no campo magnético constitui uma medida para as constantes de troca antiferromagnéticas [Shapira, 1991]. Este método de medida é conhecido como o “método dos degraus de magnetização”.

As medidas das constantes de troca são realizadas através do método dos DM aplicado às curvas de magnetização medidas em ultra-baixas temperaturas ($T \approx 20$ mK) para campos magnéticos produzidos por uma bobina que pode atingir valores de até 12 tesla. Os dados experimentais serão comparados com simulações teóricas baseadas em um modelo de clusters que considera até quartetos (clusters compostos por quatro íons magnéticos) [Liu *et alii*, 1996] e atua no modelo $J_1 \sim J_2 \sim J_3 \sim J_4$ (modelo que considera não nulas as interações J_1, J_2, J_3 e J_4). As

simulações teóricas têm todos os parâmetros controlados, especialmente o valor das constantes de troca, de modo que podem-se identificar as constantes de troca através da comparação entre as simulações teóricas e os dados experimentais. A comparação que apresenta a melhor concordância é considerada a correta e ficam assim identificadas as constantes de troca obtidas com o método dos DM.

Nesta dissertação apresentamos o arranjo experimental que envolve o refrigerador de diluição e o magnetômetro de força. É com este arranjo que são medidas as curvas de magnetização em ultra-baixas temperaturas. Depois discutimos a teoria necessária para a análise e interpretação das curvas de magnetização, ou seja, a teoria dos degraus de magnetização [Shapira *et alii*, 1984], o modelo de clusters [Vu, 1992] e a composição da simulação teórica para a magnetização da amostra representada em nosso modelo de clusters. Finalmente apresentamos os dados obtidos, a análise dos dados e a identificação das constantes de troca via comparações entre as curvas geradas artificialmente (com o auxílio de propriedades do hamiltoniano de Heisenberg) com as curvas geradas com os dados experimentais. Uma parte deste trabalho foi apresentada na LT22 (22nd *International Conference of Low Temperature Physics*) que aconteceu entre 6 e 9 de agosto de 1999 em Helsinki, Finlândia e também no artigo publicado na revista *Physica B* [Malarenko *et alii*, 2000], que é mostrado no apêndice desta dissertação de mestrado.

1 ARRANJO EXPERIMENTAL

O objetivo deste trabalho é apresentar um estudo das propriedades das constantes de troca antiferromagnéticas que existem entre vizinhos distantes no composto $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. A relação $k_B T \ll |J|$ deve ser respeitada para que os degraus de magnetização tornem-se visíveis na curva de magnetização da amostra. Através das posições destes degraus no campo magnético é que são avaliadas e medidas as constantes de troca. Portanto, as temperaturas devem ser suficientemente baixas. Para atingirmos ultra-baixas temperaturas [Betts, 1989] usamos um refrigerador de diluição [Rodrigues, 1991] que faz uso de propriedades de misturas criogênicas [Frossati, 1991]. As medidas de magnetização são feitas por um magnetômetro de força [Bindilatti & Oliveira, 1994] operando no interior de um refrigerador de diluição a $T \approx 20$ mK.

1.1 REFRIGERADOR DE DILUIÇÃO

O refrigerador de diluição utilizado foi construído no LESBT (Laboratório de Estado Sólido e Baixas Temperaturas) do IFUSP e muitas de suas partes foram confeccionadas em plástico de modo a evitar as correntes de Foucault como pode ser visto no trabalho de Rodrigues [1991]. Faremos uma sucinta revisão dos princípios de funcionamento do refrigerador de diluição [Betts, 1989]. Estes princípios baseiam-se em algumas propriedades da mistura criogênica de ^3He - ^4He [Frossati, 1991].

A figura 1 nos mostra o diagrama de fases desta mistura no plano T - x_3 (fração molar de ^3He), a pressão nula. Neste diagrama de fases podemos identificar a curva λ , a curva de separação de fases e o ponto tricrítico. A mistura ^3He - ^4He forma uma única fase homogênea para temperaturas superiores a 0.86 K. Esta fase homogênea pode ser um líquido normal para pontos à direita ou um superfluido para pontos à esquerda da curva λ . Para misturas com $x_3 > 6.4\%$, a $T < 0.86$ K, há uma separação de fase em duas componentes. Uma das fases é rica em ^3He e é chamada de fase concentrada. A outra fase é chamada de fase diluída e é rica em ^4He . A primeira fase flutua sobre a segunda devido à sua densidade mais baixa. Esta região de duas fases é limitada pela curva de coexistência que pode ser observada na figura 1 e vai de $x_3 = 0.064$ e $T = 0$ até o ponto tricrítico, em $x_3 = 0.67$ e $T = 0.86$ K, e deste ponto até $x_3 = 1$ e $T = 0$. Note que na fase diluída a concentração de ^3He é finita e relativamente alta (6.4 % a $T = 0$). Esta característica é essencial para o funcionamento do refrigerador de diluição.

A entalpia da fase diluída, H_D , é maior do que a da fase concentrada, H_C [Betts, 1989]. Assim a passagem de ^3He da fase concentrada, de baixa entalpia, para a fase diluída (diluição) provoca a absorção de calor. Este é o princípio de funcionamento do refrigerador de diluição. A diferença de entalpia é da forma $\Delta H \propto T^2$ onde $\Delta H \equiv H_D - H_C$. Esta afirmação pode ser facilmente verificada se usarmos o fato experimental de que a capacidade térmica do ^3He , C_p , é linear em relação a T para $T \leq 50$ mK [Frossati, 1991]. Consideraremos que a capacidade térmica para a mistura ^3He - ^4He também seja linear a T para ambas as fases (diluída e concentrada). Como $dH = TdS = C_p dT$ é imediato que $\Delta H = \int_0^T C_p dT \propto \int_0^T TdT \propto T^2$ onde C_p é a capacidade térmica da mistura ora na fase diluída, ora na fase concentrada. Como para ambos os casos tomamos $C_p \propto T$ é desnecessária uma distinção entre a capacidade térmica da fase diluída e a capacidade térmica da fase concentrada.

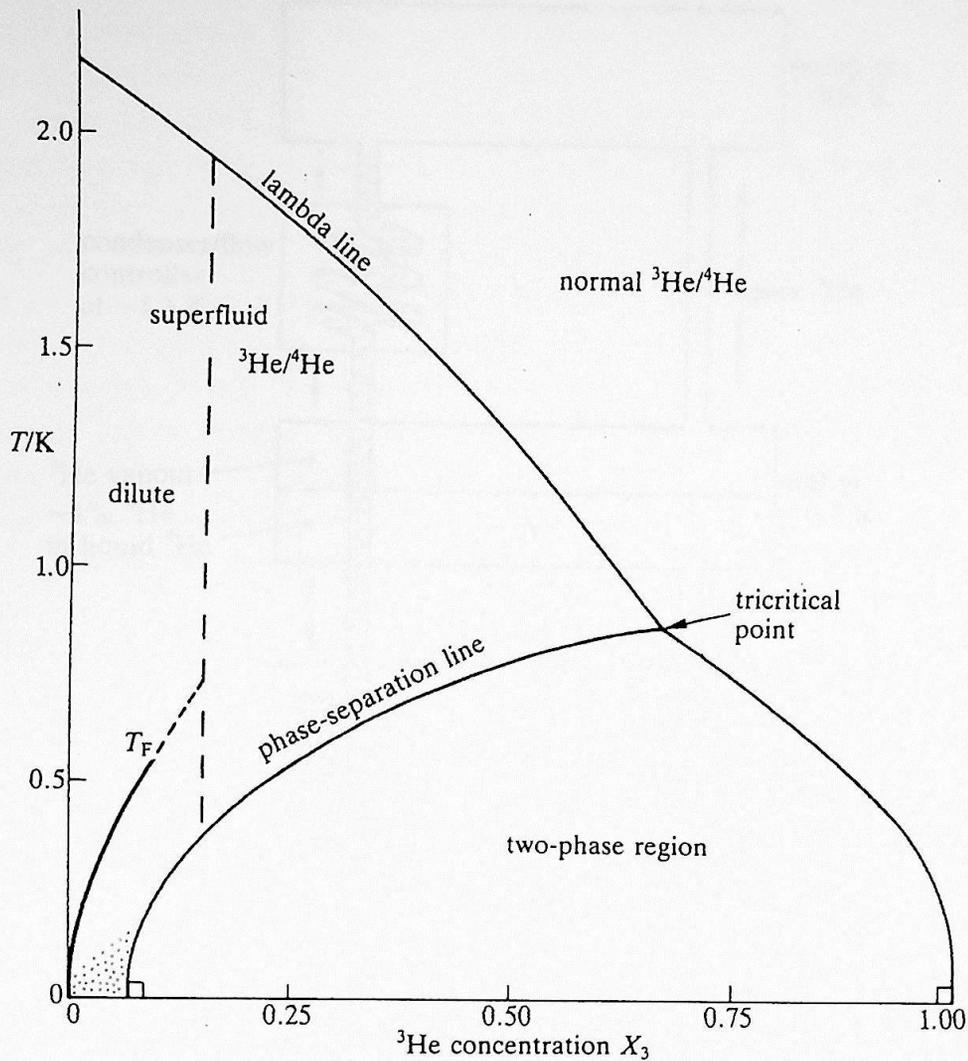


Figura 1: Diagrama de fases da mistura ^3He - ^4He a pressão zero [Betts, 1989].

Na figura 2 mostramos o esquema de um refrigerador de diluição. Nestas condições a fase concentrada preenche a linha de retorno até um certo nível dentro da câmara de mistura (*mixing chamber*). A fase diluída preenche a parte restante da câmara de mistura (abaixo da separação de fase) e a linha de bombeamento até uma certa altura no evaporador (*still*).

A função do evaporador é extrair ^3He (férmion) da fase diluída. O bombeamento do vapor de ^3He no evaporador provoca um gradiente de pressão osmótica que drena ^3He da fase diluída que se encontra na câmara de mistura. Isto permite que a fase concentrada se dilua através da separação de fase na câmara de mistura provocando a refrigeração do sistema. Isto sempre será possível pois, conforme visto anteriormente, sempre existirá uma concentração finita de ^3He na fase diluída.

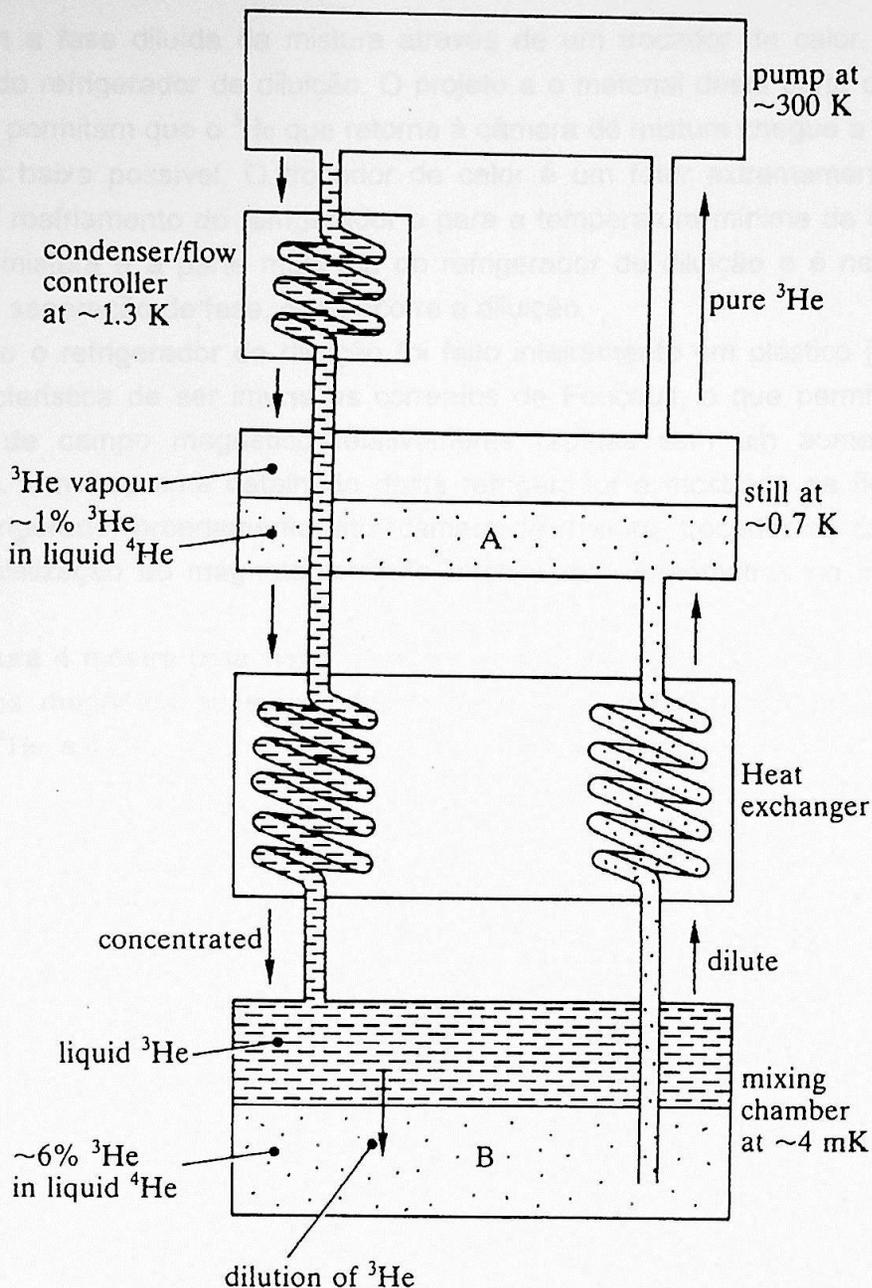


Figura 2: Refrigerador de diluição operando em modo contínuo [Betts, 1989].

O ^3He que é bombeado no evaporador é reinjetado no refrigerador. Antes de entrar no refrigerador ele é condensado devido ao ancoramento da linha de retorno a um pote de ^4He (placa de 1 K) que se encontra a 1.3 K. A pressão necessária para a condensação do gás é mantida por uma impedância alta o suficiente colocada logo após a placa de 1 K.

Com o intuito de evitar entradas indesejadas de calor, o líquido (o ^3He agora condensado) passa pelo evaporador através de um capilar que faz o papel de um trocador de calor, ou seja, abaixa a temperatura deste líquido. A temperatura é abaixada de 1.3 K para 0.7 K (temperatura do evaporador). Antes de chegar à câmara de mistura, o ^3He que retorna é resfriado devido ao

contato com a fase diluída da mistura através de um trocador de calor. Esta parte é a mais importante do refrigerador de diluição. O projeto e o material desta parte do refrigerador devem ser tais que permitam que o ^3He que retorna à câmara de mistura chegue a uma temperatura que seja o mais baixa possível. O trocador de calor é um fator extremamente importante para a potência de resfriamento do refrigerador e para a temperatura mínima da câmara de mistura. A câmara de mistura é a parte mais fria do refrigerador de diluição e é nesta câmara que está localizada a separação de fase, onde ocorre a diluição.

Como o refrigerador de diluição foi feito inteiramente em plástico [Rodrigues, 1991] ele tem a característica de ser imune às correntes de Foucault, o que permite experimentos com varreduras de campo magnético relativamente rápidas sem um aumento considerável da temperatura. Um esquema detalhado deste refrigerador é mostrado na figura 3. Nesta figura, além do refrigerador propriamente dito (câmara de mistura, trocador de calor e o evaporador), vemos a localização do magnetômetro de força e dos termômetros no interior da câmara de mistura.

A figura 4 mostra uma visão geral da montagem, incluindo o sistema do refrigerador de diluição e os magnetos supercondutores. Todo este sistema encontra-se imerso no banho principal de ^4He , a 4.2 K.

CÂMARA DE MISTURA

CONE DE MIDAÇÃO

MAGNETÔMETRO DE FORÇA

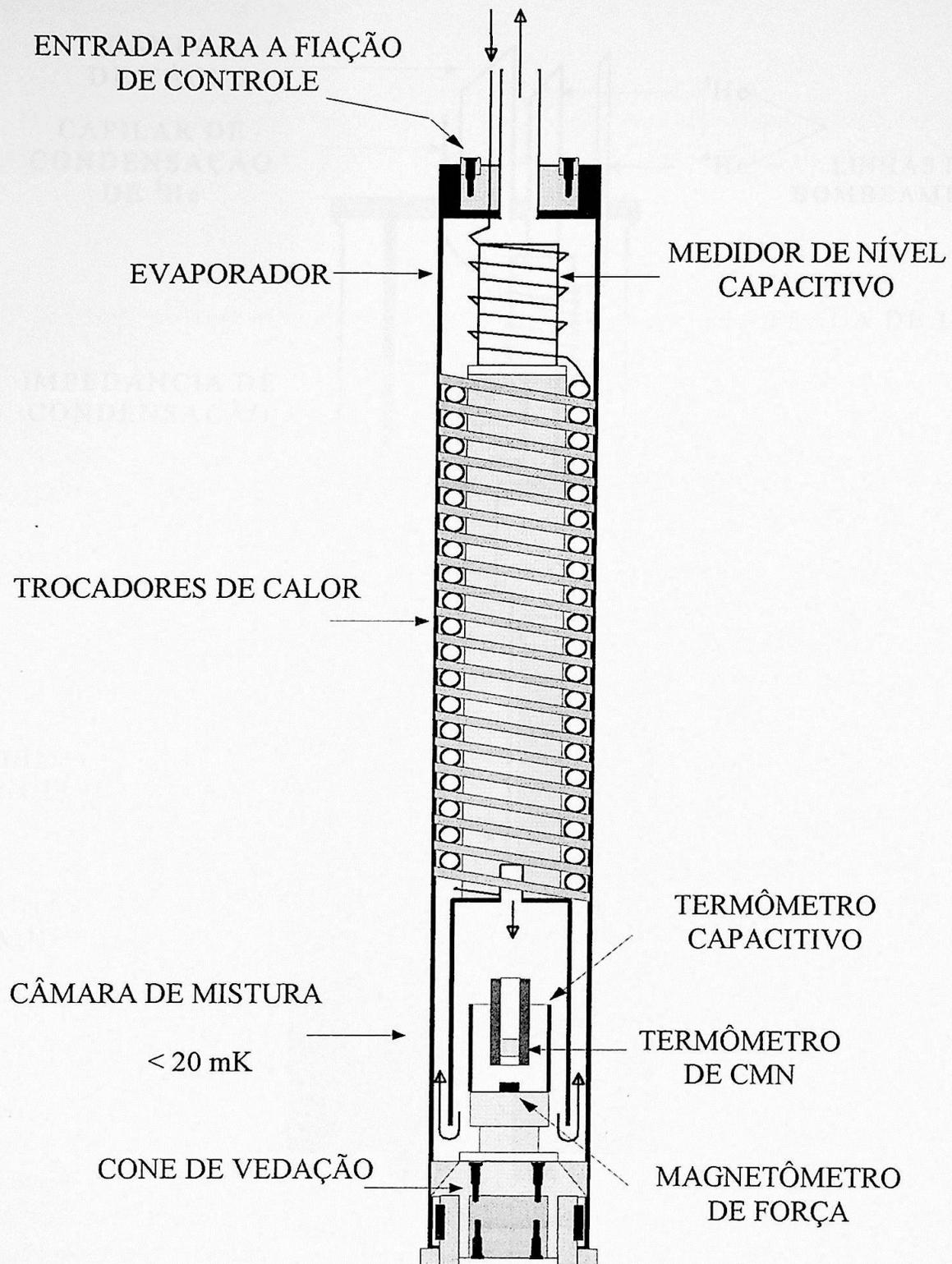


Figura 3: Refrigerador de diluição feito totalmente em plástico.

1.2 MAGNETÔMETRO DE FORÇA

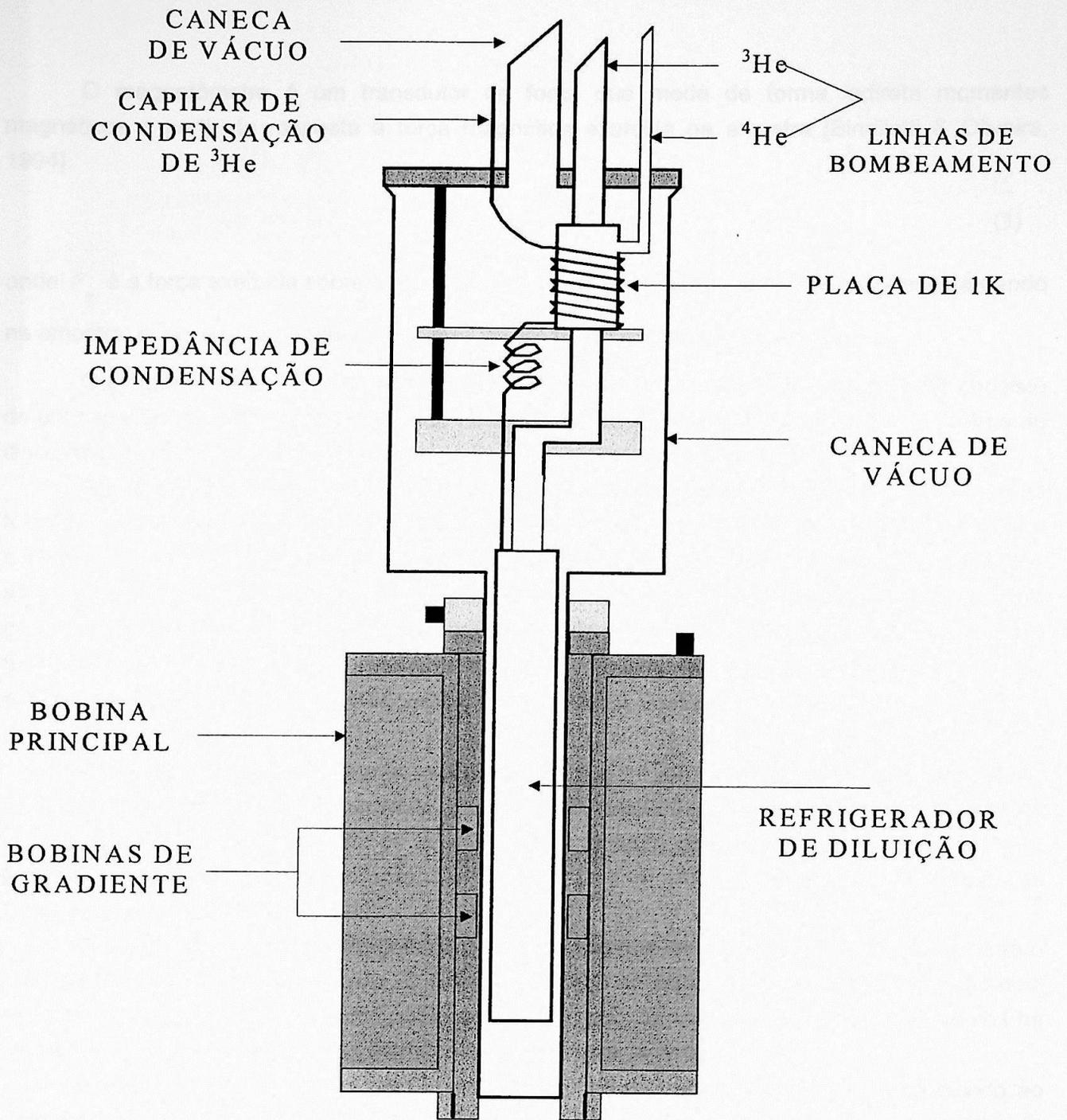


Figura 4: Desenho esquemático da montagem experimental.

1.2 MAGNETÔMETRO DE FORÇA

O magnetômetro é um transdutor de força que mede de forma indireta momentos magnéticos a partir da resposta à força magnética exercida na amostra [Bindilatti & Oliveira, 1994]:

$$F_z = \mu_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \quad (1)$$

onde F_z é a força exercida sobre a amostra; $\partial H_z / \partial z$ é o gradiente de campo magnético atuando na amostra; e μ_z é a componente no eixo z do momento magnético da amostra.

O magnetômetro de força utilizado está esquematizado na figura 5. Este aparato consiste de um capacitor de placas paralelas onde uma das placas é uma membrana flexível em forma de disco (o diafragma) e a outra é um eletrodo fixo e rígido (placa de circuito impresso).

O magnetômetro tem sua tampa e seu suporte construídos em PVC. O diafragma é uma folha de *mylar* (isolante) onde uma de suas faces é aluminizada, ou seja, é condutora. Esta folha é esticada de modo a ficar o mais plana possível e depois é fixada com uma cola (*Stycast 1266*), apropriada para suportar os rigores de ultra-baixas temperaturas, sobre um aro de fibra de vidro de 15 mm de diâmetro. A capacitância do transdutor de força é da ordem de 8.5 pF. A amostra é fixada próxima do centro do diafragma com o auxílio de uma graxa apropriada (*Apiezon-N*). As estrias que podem ser vistas na figura 5 são sulcos cuja finalidade é inibir possíveis correntes circulares.

O gradiente de campo magnético é produzido por um par de bobinas de fio supercondutor (feito de NbTi) enroladas em oposição (figura 6). O magnetômetro é montado no interior da câmara de mistura do refrigerador de diluição (figura 3) de modo que a amostra ocupa o centro geométrico das bobinas de gradiente. Na figura 6 também estão especificadas as dimensões relevantes da bobina de gradiente.

Desta maneira o campo magnético devido às bobinas de gradiente atuando na amostra é nulo mas o gradiente de campo não. O gradiente onde a amostra se encontra é sempre não nulo e encontra-se em seu valor máximo próximo ao centro geométrico da bobina, conforme vemos na figura 7. O gradiente utilizado nas medidas é da ordem de 1kOe/cm.

A amostra é magnetizada pelo campo magnético da bobina principal. A força devido ao gradiente de campo magnético desloca a amostra e esta, por sua vez, desloca a membrana flexível, mudando assim a capacitância entre as placas paralelas que compõe o magnetômetro. Para pequenos deslocamentos podemos considerar a variação de capacitância proporcional à força, e, portanto, proporcional ao momento magnético da amostra. Pode-se dizer que quanto maior for essa força, mais drástica será a variação da distância entre as placas do capacitor. Isto

equivale a dizer que essa força é proporcional à variação da distância entre as placas, d , ou seja, $F_z = \mu_z \nabla_z H_z = \alpha d$, onde α é a constante de proporcionalidade.

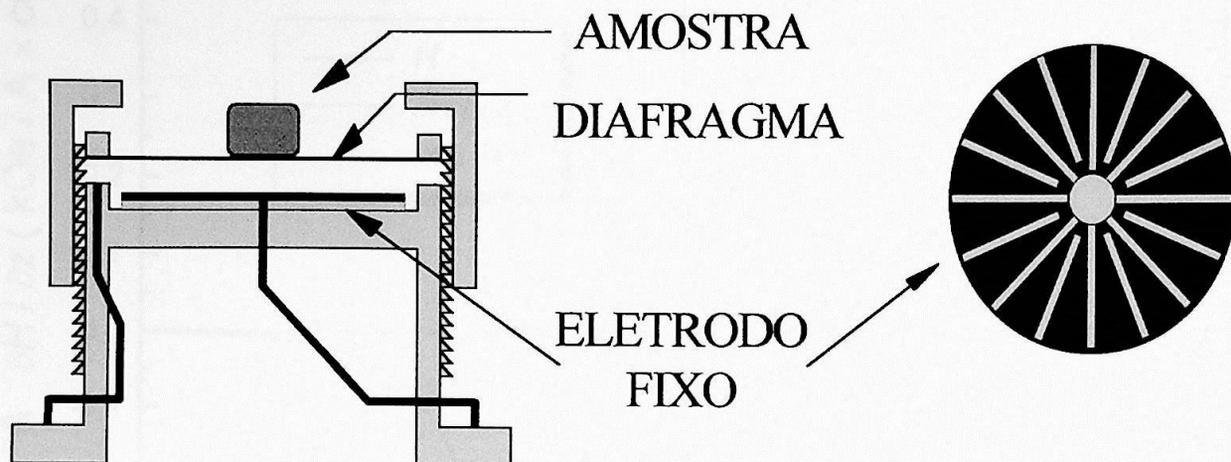
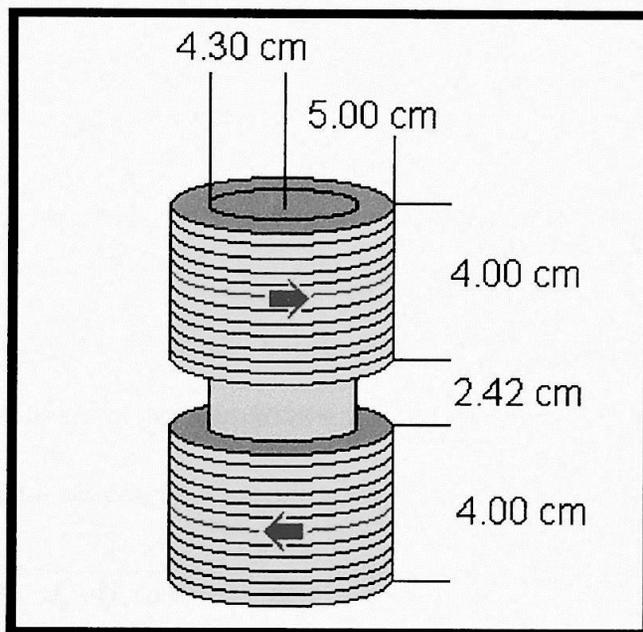


Figura 5: Magnetômetro de força.



Diâmetro do fio de
nióbio - titânio: 0.25 mm

Figura 6: Bobina de gradiente.

Bobina de Gradiente

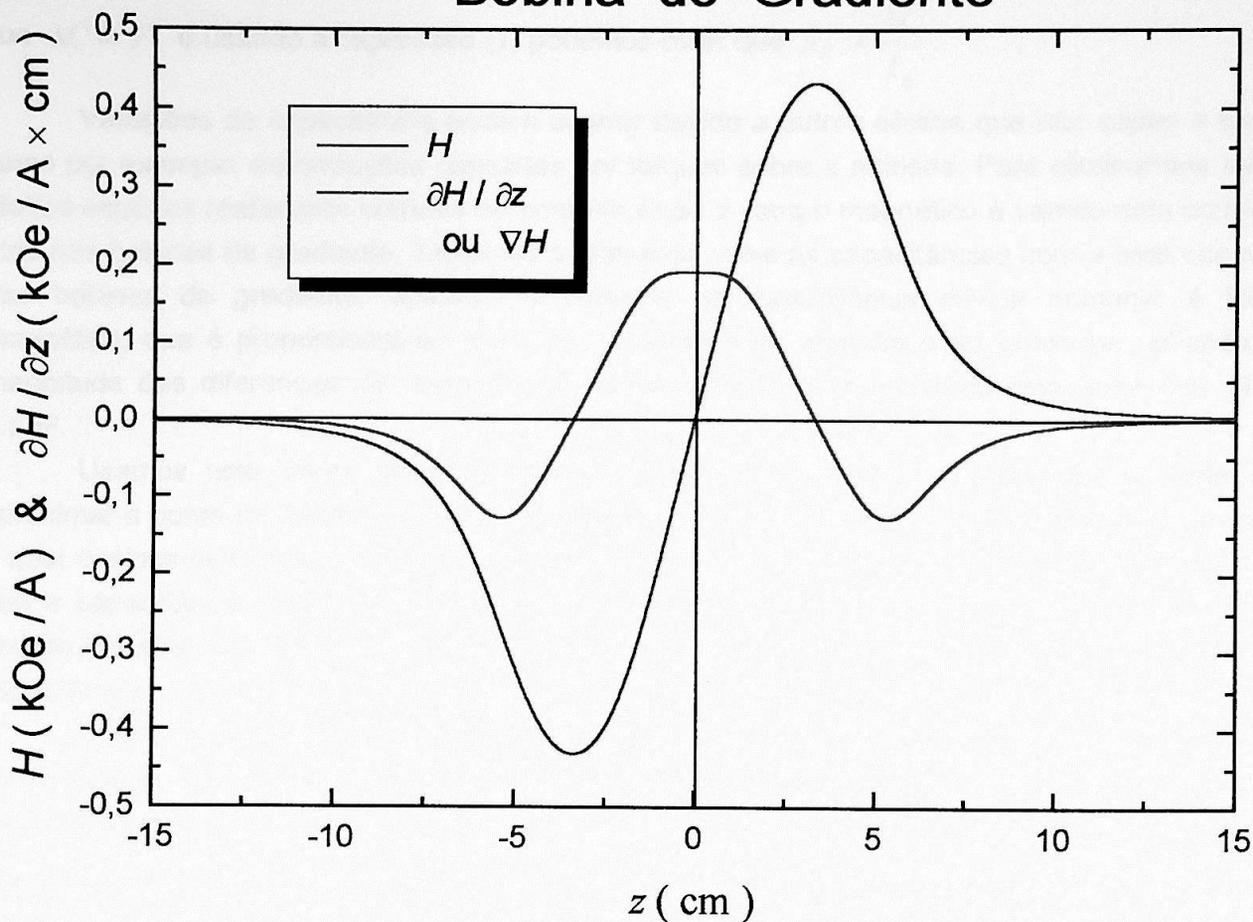


Figura 7: Campo magnético da bobina de gradiente e respectivo gradiente.

Quando não há forças atuando sobre a amostra ($F_0 = 0$), podemos dizer que a capacitância inicial, C_0 , é descrita aproximadamente por $C_0 \cong \frac{A}{d_0}$, onde A é a área das placas e d_0 é a distância inicial entre as placas. Quando uma força F aparece, a capacitância passa a ser expressa por: $C = \frac{A}{d_0 - d} = \frac{A}{d_0 - (F/\alpha)} = \frac{A}{d_0 - \beta F}$ onde $\beta = \frac{1}{\alpha}$. Para βF pequeno pode ser feita uma expansão em série de Taylor: $C \cong \frac{A}{d_0} + \frac{A\beta F}{d_0^2} + o(F^2) + \dots$. Tomando uma diferença infinitesimal, $\delta C = C - C_0$, e desprezando os termos de segunda ordem em F , teremos $\delta C \cong \frac{A\beta F}{d_0^2}$. Isto significa que $F_z \propto \Delta C$.

Considerando que o gradiente do campo magnético devido à bobina de gradiente é proporcional à corrente elétrica que percorre seus solenóides, ou seja, $I_g \propto \nabla_z H_z$; considerando que $\Delta C \propto F_z$ e usando a expressão (1) podemos dizer que $\mu_z \propto \frac{\Delta C}{I_g}$.

Variações de capacitância podem ocorrer devido a outros efeitos que não sejam a força, como por exemplo, deformações causadas por torques sobre a amostra. Para eliminarmos estes efeitos espúrios realizamos corridas de controle onde o campo magnético é varrido com corrente nula nas bobinas de gradiente. Tomando a diferença entre as capacitâncias com e sem corrente nas bobinas de gradiente, obtemos a variação de capacitância devida somente à força magnética, que é proporcional ao momento magnético da amostra e ao gradiente aplicado. A magnitude das diferenças de capacitância típicas para nossas amostras está entre 0.01 pF e 0.1 pF.

Usamos uma ponte de capacitância *GenRad* tipo 1615-A. A operação consiste em aproximar a ponte do equilíbrio. Quando variamos o campo magnético, magnetizamos a amostra a qual desloca-se fazendo com que a distância entre as placas do capacitor varie, fazendo com que a capacitância também varie. O que medimos e trabalhamos é o sinal de erro da ponte gerado por este procedimento. Um procedimento de calibração transforma este sinal de erro em capacitância.

O procedimento experimental que nos conduz a uma curva de magnetização é o seguinte: primeiramente monitoramos o erro da ponte de capacitância quando variado o campo magnético da bobina principal com uma corrente não nula ($I_g \neq 0$) na bobina de gradiente. Em seguida faz-se uma corrida com o campo magnético em que a bobina principal percorre o mesmo *range* e a bobina de gradiente é desligada, o que significa que $I_g = 0$. Um exemplo desse procedimento experimental é apresentado nas figuras 8 e 9.

Na figura 8 vemos as curvas de capacitância com corrente nula e não nula na bobina de gradiente em função do campo magnético gerado pela bobina principal, H_0 . A amostra pode não estar colocada exatamente no centro geométrico da bobina de gradiente. Da observação da figura 7 pode-se concluir que quando a amostra não está no centro da bobina há um campo H_g não nulo que atua sobre ela. O campo magnético que atua na amostra, H , é a combinação dos campos referentes à bobina principal, H_0 , e à bobina de gradiente, H_g , ou seja: $\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_g$. Podemos notar da observação da figura 8 que $\Delta C < 0$ quando $H_0 = 0$. Isto significa que $H_g < 0$. Escolhemos H_g de modo a fazer com que $H = 0$ quando $\Delta C = 0$. É válido ressaltar que a curva de capacitância associada a $I_g = 0$ não é constante no campo magnético e por este motivo projetamos nossos dados em uma grade que representa o campo magnético para que seja possível fazer a subtração das duas curvas de capacitância. Esta diferença entre as curvas de capacitância dividida pela corrente na bobina de gradiente é proporcional à magnetização. A figura 9 traz este resultado em função do campo magnético H (campo da bobina principal corrigido da contribuição negativa advinda do campo da bobina de gradiente).

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0.6\%$

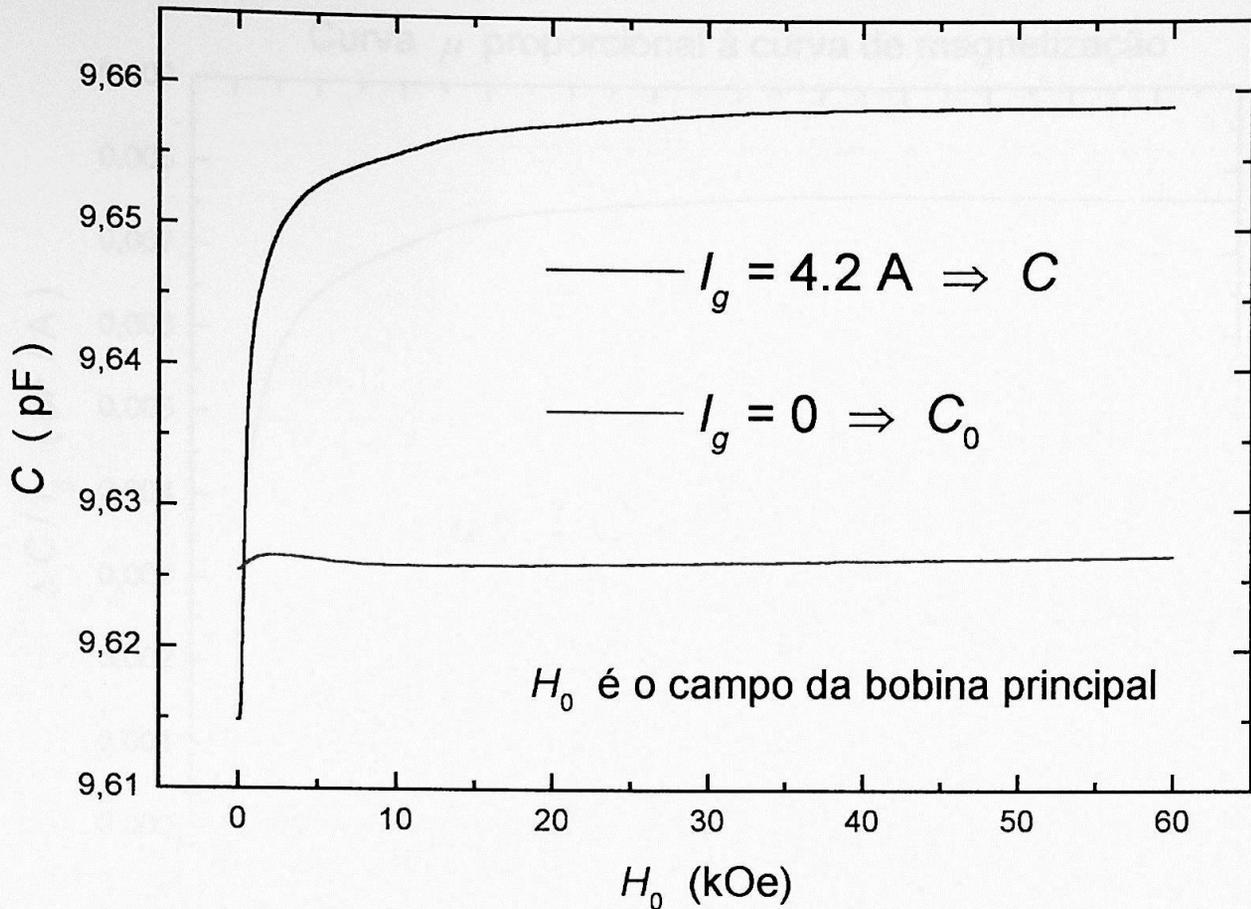


Figura 8: As curvas de capacitância com a corrente na bobina de gradiente nula e não nula em função do campo magnético gerado pela bobina principal.

Em suma medem-se duas curvas de capacitância, C com $I_g \neq 0$ e C_0 com $I_g = 0$, e divide-se a diferença entre elas pela corrente não nula da bobina de gradiente para se obter uma curva proporcional à curva de magnetização.

Faz-se em seguida uma correção diamagnética. Como a amostra é basicamente CdTe puro, começamos usando o valor da susceptibilidade diamagnética do CdTe para tentar fazer com que a curva da magnetização sature a partir de um certo campo (ao invés de decair). Como podemos notar na figura 10, sem a correção diamagnética, a curva apresenta

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \frac{dM}{dH} < 0 \text{ para } H < 50 \text{ kOe. Procura-se o valor da susceptibilidade diamagnética, } \chi_d,$$

do composto que faça com que a expressão $M_{\text{corrigida}} = M - \chi_d H$ apresente um *plateau* após seu crescimento, não apresentando nunca um decaimento do valor da magnetização com o crescimento do campo magnético.

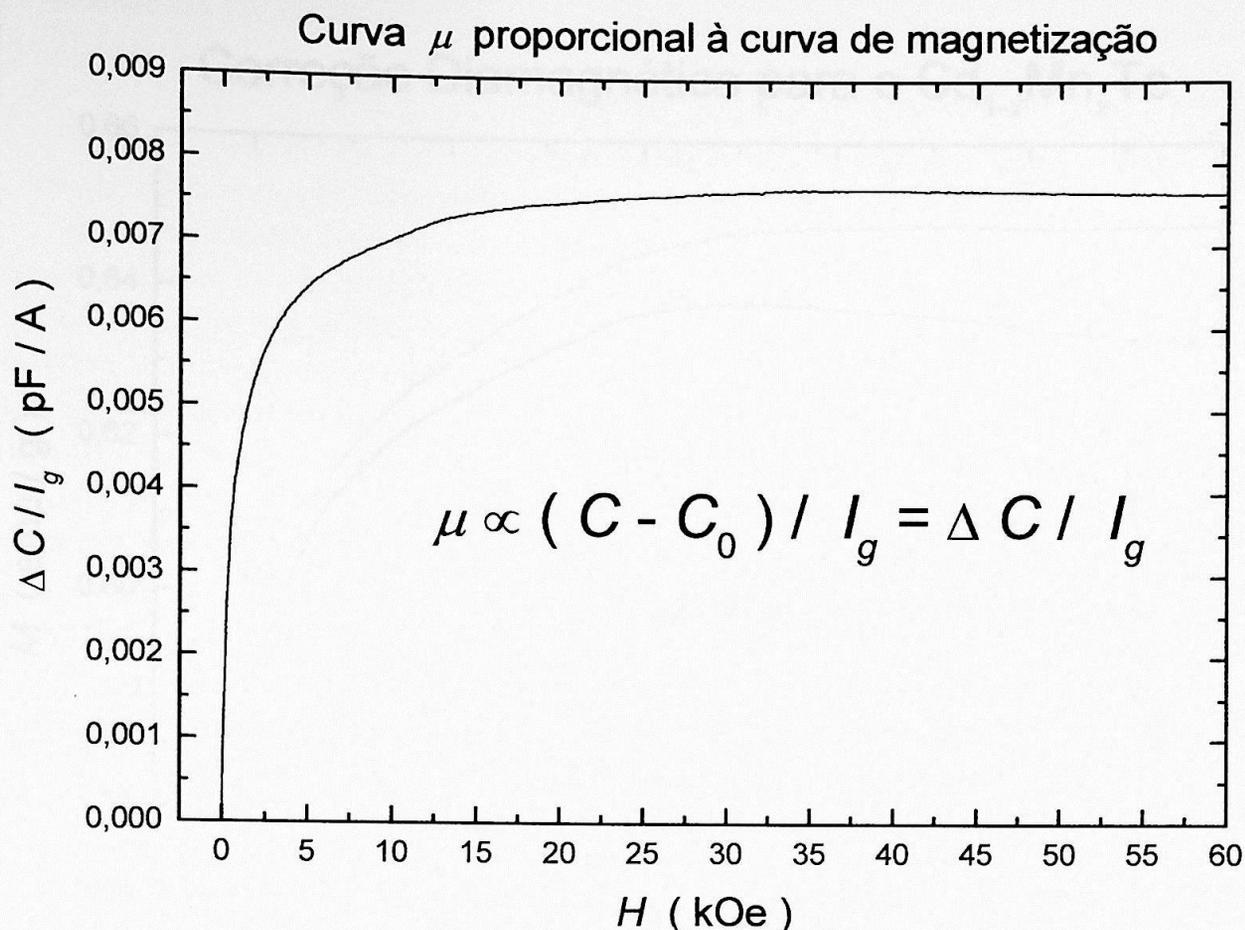


Figura 9: O resultado da subtração da curva com corrente não nula na bobina de gradiente com a curva com corrente nula na bobina de gradiente. Este resultado é proporcional à magnetização da amostra medida.

O valor para a susceptibilidade diamagnética do CdTe puro é dado por $\chi_d \cong -3.6 \times 10^{-7}$ emu / g. Iniciamos com esse valor e vamos alterando-o (isto é válido em virtude da presença do manganês) de modo a fazer que o plateau seja o mais plano possível, ou seja, $\chi = 0$ na região do plateau.

A correção diamagnética é apresentada para a amostra de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0.6\%$ na figura 10. Nesta figura a magnetização já encontra-se calibrada em emu / g através de comparações com medidas feitas em um magnetômetro de amostra vibrante (MAV).

Correção Diamagnética para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

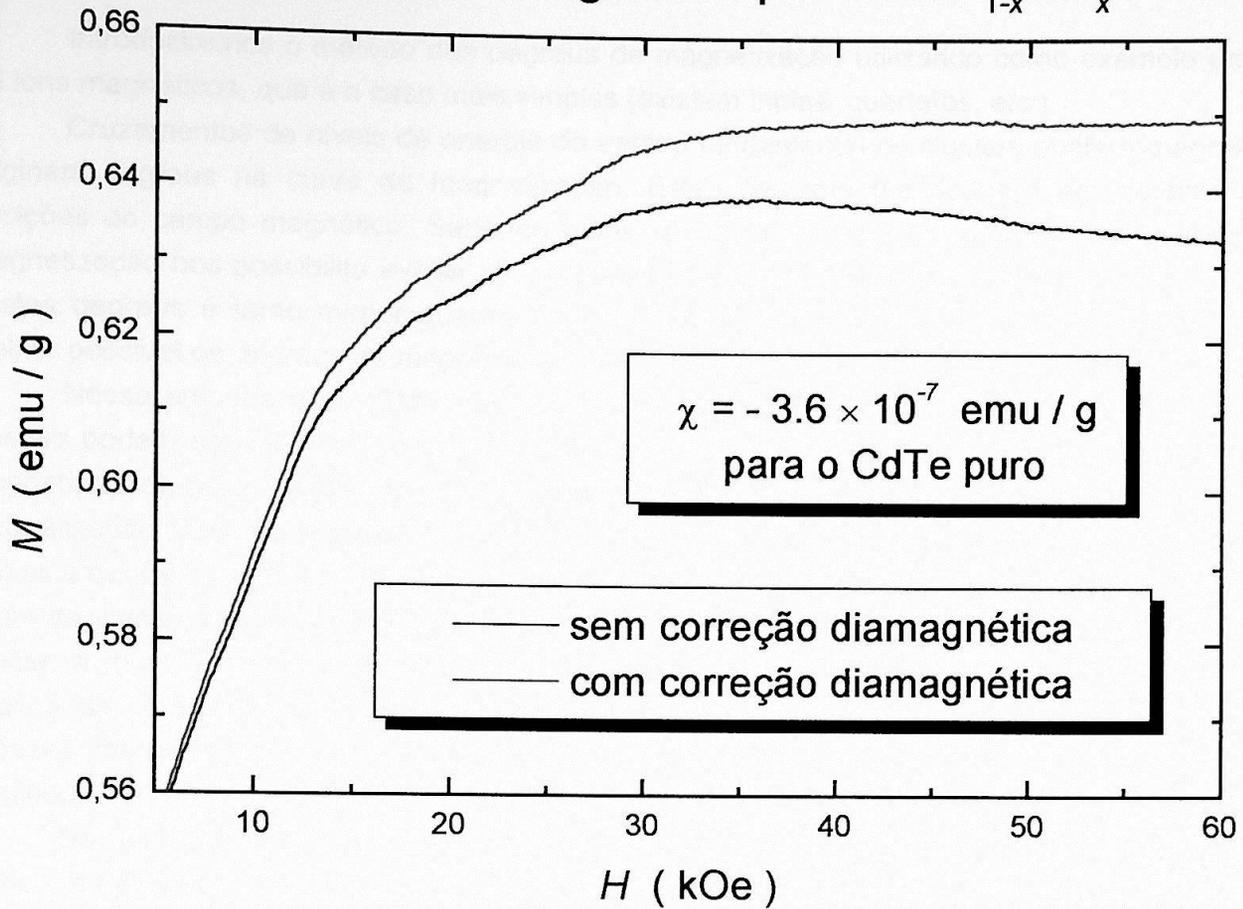


Figura 10: Correção diamagnética para a amostra de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0.6\%$.

2 INTRODUÇÃO TEÓRICA

Introduziremos o método dos degraus de magnetização utilizando como exemplo um par de íons magnéticos, que é o caso mais simples (existem triplas, quartetos, *etc.*).

Cruzamentos de níveis de energia do estado fundamental de clusters antiferromagnéticos originam degraus na curva de magnetização. Estes cruzamentos ocorrem em determinadas posições do campo magnético. Sabendo quais são estas posições o método dos degraus de magnetização nos possibilita avaliar as constantes de troca entre os íons magnéticos. A largura destes degraus é tanto menor quanto menor for a temperatura. Como queremos distinguir o melhor possível os degraus de magnetização, fazem-se necessárias ultra-baixas temperaturas.

Nossa amostra é um SMD que pode ser descrito através do modelo de clusters. Estes clusters podem ser os pares (o cluster escolhido para a explicação do método dos degraus de magnetização), ou as triplas, ou os quartetos, *etc.*. O cluster que mais contribui para a curva de magnetização total da amostra diluída é o par (excetuando-se os *singles*). Os outros clusters (triplas e quartetos) entram como um refinamento da curva de magnetização. O modo como cada diferente cluster contribui para a curva de magnetização, ou seja, a estatística de cada tipo de cluster, é muito importante para nossos objetivos. Com este conhecimento podemos rotulá-los através da confrontação dos dados experimentais com uma simulação teórica. Assim somos capazes de identificar as constantes de troca e saber quais constantes de troca estamos medindo.

Da união do método dos degraus de magnetização com a descrição da amostra em um modelo de clusters (assumindo que a distribuição iônica seja aleatória) nasce a possibilidade de expressar a magnetização total da amostra através de uma expressão que varia com o campo magnético e a temperatura. De posse desta expressão podemos gerar as simulações teóricas. Da comparação dos dados experimentais com as simulações teóricas é que identificamos as constantes de troca para vizinhos distantes. Esta situação especial requer que a interação de troca seja antiferromagnética, que a temperatura seja suficientemente baixa e que a diluição iônica no SMD seja suficientemente alta.

Discutiremos como é possível determinar a concentração iônica e faremos também uma estimativa para a constante anisotrópica de Dzyaloshinski-Moriya para o nosso material.

2.1 DEGRAUS DE MAGNETIZAÇÃO

Para o uso do método dos degraus de magnetização (DM) faz-se necessário um conhecimento sobre o diagrama de níveis de energia do sistema.

É relevante saber que em nossas amostras de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, a constante de troca é de natureza antiferromagnética, isto é, $J < 0$. Este tipo de magnetismo é abordado no trabalho de Moriya [1963]. Como nossa amostra está em um regime de alta diluição, podemos descrevê-la através de uma série de grupos simples (clusters) de íons ligados por interações de troca.

Em temperaturas muito baixas, como as em que trabalhamos, ou seja, por volta de 20 mK, temos a importante relação de que $k_B T \ll |J|$. Nestas condições, a curva de magnetização \times campo magnético devido aos pares antiferromagnéticos apresenta degraus cuja posição é uma medida da constante de troca. Estamos tomando os pares como um exemplo, mas poderíamos levar em conta até quartetos no modelo $J_1\text{-}J_2\text{-}J_3\text{-}J_4$.

Devido ao fato de estes degraus constituírem uma pequena fração da magnetização total da amostra torna-se necessária uma magnetometria bastante acurada, ou seja, a sensibilidade do magnetômetro de força deve ser boa o suficiente.

Para o caso dos pares teremos um hamiltoniano padrão de Heisenberg acrescido do termo de Zeeman:

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

fazendo um operador momento de spin total $S_T = S_1 + S_2$, teremos:

$$H_{par} = -J(S_T^2 - S_1^2 - S_2^2) + g\mu_B H S_{Tz} \quad (3)$$

Para o caso onde os operadores de momento de spin referem-se ao mesmo íon magnético e, portanto, ao mesmo spin podemos considerar que $S_1 = S_2 = S$. Deste modo teremos que $H_{par} = -JS_T^2 + g\mu_B H S_{Tz} - 2JS^2$. Os auto-valores destes operadores hermiteanos são dados por: $S_T^2 |s_T, m_{s_T}\rangle = s_T(s_T + 1) |s_T, m_{s_T}\rangle$ em unidades de \hbar^2 ; $S_{Tz} |s_T, m_{s_T}\rangle = m_{s_T} |s_T, m_{s_T}\rangle$ em unidades de \hbar (onde \hbar é a constante de Planck dividida por 2π com dimensões de momento angular, $\hbar = 1.05 \times 10^{-34}$ Js) e $S_1^2 |s_1, m_{s_1}\rangle = S_2^2 |s_2, m_{s_2}\rangle = S^2 |s, m_s\rangle = s(s + 1) |s, m_s\rangle$ em unidades de \hbar^2 , sendo este último uma constante. A adição entre momentos angulares faz com que os auto-valores sejam da seguinte forma: $|s_1 - s_2| \leq s_T \leq s_1 + s_2$, ou seja, $0 \leq s_T \leq 2s$. Para melhor visualizar este conceito apresentaremos o resultado para o caso das triplas (clusters compostos por três íons magnéticos) na tabela 1. Façamos com que o spin total, s_T , no caso dos pares seja s_{pares} e para o caso das triplas seja $s_{triplas}$. Temos que $|s_{pares} - s| \leq s_{triplas} \leq s_{pares} + s$ e com isso podemos construir a tabela 1.

Tabela 1: O spin total das triplas obtido através das regras de adição de momento angular aplicadas entre o spin total dos pares, s_{pares} , com o spin total dos singles, s .

s_{pares}	$s_{triplas}$
$s_{pares} = 0$	$5/2 \leq s_{triplas} \leq 5/2 \Rightarrow s_{triplas} = 5/2$
$s_{pares} = 1$	$3/2 \leq s_{triplas} \leq 7/2$
$s_{pares} = 2$	$1/2 \leq s_{triplas} \leq 9/2$
$s_{pares} = 3$	$1/2 \leq s_{triplas} \leq 11/2$
$s_{pares} = 4$	$3/2 \leq s_{triplas} \leq 13/2$
$s_{pares} = 5$	$5/2 \leq s_{triplas} \leq 15/2$

Sabemos que os auto-valores de S_{Tz} , m_{s_T} , estão entre $-s_T$ e $+s_T$. Deste modo podemos expressar os auto-valores para a energia do par, a menos de uma constante, através da expressão:

$$E_{par}(s_T, m_{s_T}) = -Js_T(s_T + 1) + g\mu_B H m_{s_T} \quad (4)$$

A figura 11 ilustra este diagrama de níveis de energia para o caso do manganês, onde $s = 5/2$ (em unidades de \hbar) e $J < 0$ (interação antiferromagnética entre os íons magnéticos de Mn^{++}). A campo nulo o estado fundamental é aquele cujo $s_T = 0$ e os estados com $s_T = 1, 2, 3, 4, 5$ têm energias sucessivamente maiores. Entretanto, o estado com $m_{s_T} = -s_T$ quando em presença de um campo magnético tem a sua energia abaixada devido à contribuição do termo de Zeeman. Esta queda causará cruzamentos que podem ser vistos na figura 11. Este é o caso que nos interessa pois nos cruzamentos de níveis de energia o estado fundamental muda para um estado com um s_T maior. Em temperaturas baixas o suficiente, somente o estado fundamental é populado e esses cruzamentos de níveis dão origem a degraus na curva de magnetização.

As posições dos cruzamentos de níveis sucessivos ($s_T = n-1$ e $s_T = n$), e portanto dos degraus correspondentes, são dadas por:

$$H_n = \frac{2n|J|}{g\mu_B} \quad (5)$$

Note que o número de degraus depende do spin dos íons envolvidos e é $2s$ ($2s = 5$ para o nosso caso onde o íon magnético é o Mn^{++}). Podemos ver facilmente que a separação entre degraus consecutivos, $\Delta H = 2|J|/g\mu_B$, é suficiente para a determinação da constante de troca.

Cruzamentos de níveis para um íon magnético com $s = 5/2$ (Mn^{++})

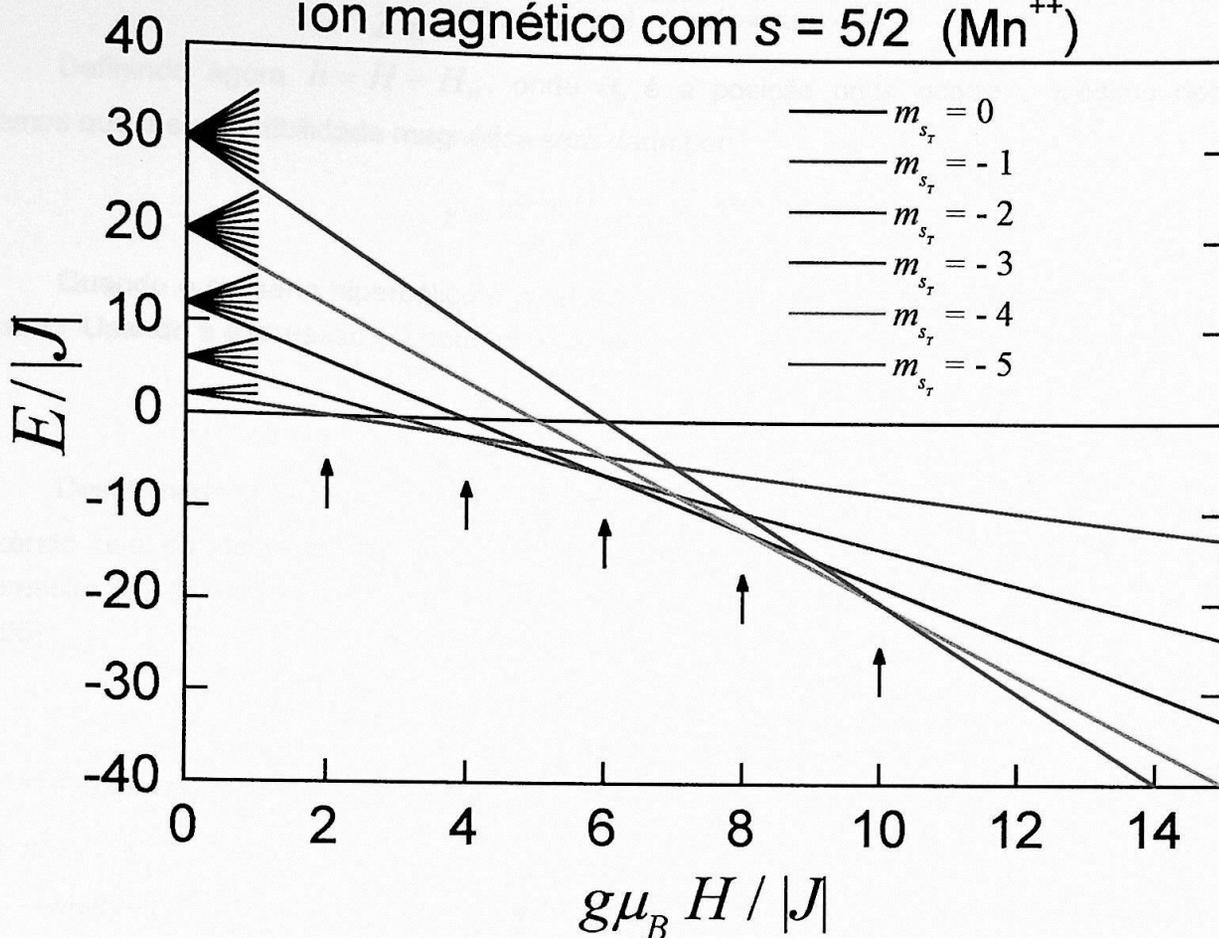


Figura 11: Diagrama de níveis de energia para um par de íons magnéticos com spin $5/2$ e com interação antiferromagnética.

Podemos determinar a condição para a observação dos degraus de magnetização. Esta condição é determinada pela comparação entre a largura térmica do degrau, ∂H , e o espaçamento ΔH entre degraus sucessivos. Um degrau na curva de magnetização se revela como um pico na curva de susceptibilidade. Definiremos ∂H como sendo a largura a meia altura do pico de susceptibilidade. Para haver individualização dos degraus devemos ter $\partial H < \Delta H$. A susceptibilidade magnética, χ , pode ser obtida sabendo-se que $Z = \sum e^{-\beta E(s_T, m_{s_T})}$, onde

$$\beta = (k_B T)^{-1} \text{ e } F = -k_B T \ln Z, \text{ pois } M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T = N k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial H} \text{ e } \chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T.$$

Para avaliar ∂H consideraremos as expressões acima nas vizinhanças do cruzamento de nível que dá origem ao n -ésimo degrau. Nesta condição apenas os dois níveis envolvidos contribuem significativamente para a função de partição, que pode ser aproximada por:

$$Z \cong e^{-\beta E(s_T=n, m_{s_T}=-s_T)} + e^{-\beta E(s_T=n-1, m_{s_T}=-s_T)} \quad (6)$$

Definindo agora $h = H - H_n$, onde H_n é a posição onde ocorre o n -ésimo degrau, teremos que a susceptibilidade magnética será dada por:

$$\chi = \frac{(g\mu_B)^2}{4k_B T} \cosh^{-2} \left(\frac{g\mu_B h}{2k_B T} \right) \quad (7)$$

Quando o cosseno hiperbólico é igual a 1 a susceptibilidade magnética assume seu valor máximo. Usando a expressão (7) podemos concluir que:

$$\frac{\chi_{\max}}{\chi} = \cosh^2 \left(\frac{g\mu_B h}{2k_B T} \right) \quad (8)$$

Deste modo a largura térmica do degrau é $\delta H = 2h$ onde h é tal que $\chi(h) = \chi_{\max}/2$. Fazendo uso da definição em termos de exponenciais do cosseno hiperbólico e usando a expressão (8), chegamos à relação mostrada na expressão (9), que é discutida por Bindilatti [1995]:

$$\delta H \cong \frac{3.53k_B T}{g\mu_B} \quad (9)$$

A expressão (9) pode ser reduzida a $\delta H(\text{kOe}) \cong 26.275 T(\text{K})$, pois estamos considerando que $g = 2$, $k_B \cong 1.38 \times 10^{23} \text{ J/K}$ e $\mu_B \cong 0.0927 \times 10^{-23} \text{ J/kOe}$.

Usando a expressão (9) podemos definir o limite de temperatura em termos de $|J|$ para que a nitidez, a resolução dos degraus de magnetização seja suficientemente boa para sua observação. Como $\delta H < \Delta H$ temos que $3.53k_B T < 2|J|$, ou seja, a temperatura limite é dada por

$T_{\text{limite}} = \frac{0.57|J|}{k_B}$. Para temperaturas maiores do que T_{limite} os picos de susceptibilidade magnética

se superpõe e fica impossível avaliar a interação de troca, J . Isto significa que o método dos degraus de magnetização só faz sentido para temperaturas abaixo deste limite, ou seja, para $T < T_{\text{limite}}$.

Como a menor temperatura que conseguimos atingir é da ordem de 20 mK podemos concluir que com as considerações aqui tomadas e dentro deste modelo usado (hamiltoniano isotrópico de Heisenberg acrescida do termo de Zeeman) nos é possível observar interações de

troca de até $\frac{|J|}{k_B} > \frac{T_{\text{limite}}}{0.57} \approx \frac{0.02}{0.57} \approx 0.035 \text{ K}$, ou seja, dentro desta modelagem é possível avaliar as

interações de troca que satisfaçam a condição de que $\frac{|J|}{k_B} > 0.035 \text{ K}$.

Degraus de Magnetização e respectivos Picos na Susceptibilidade Magnética

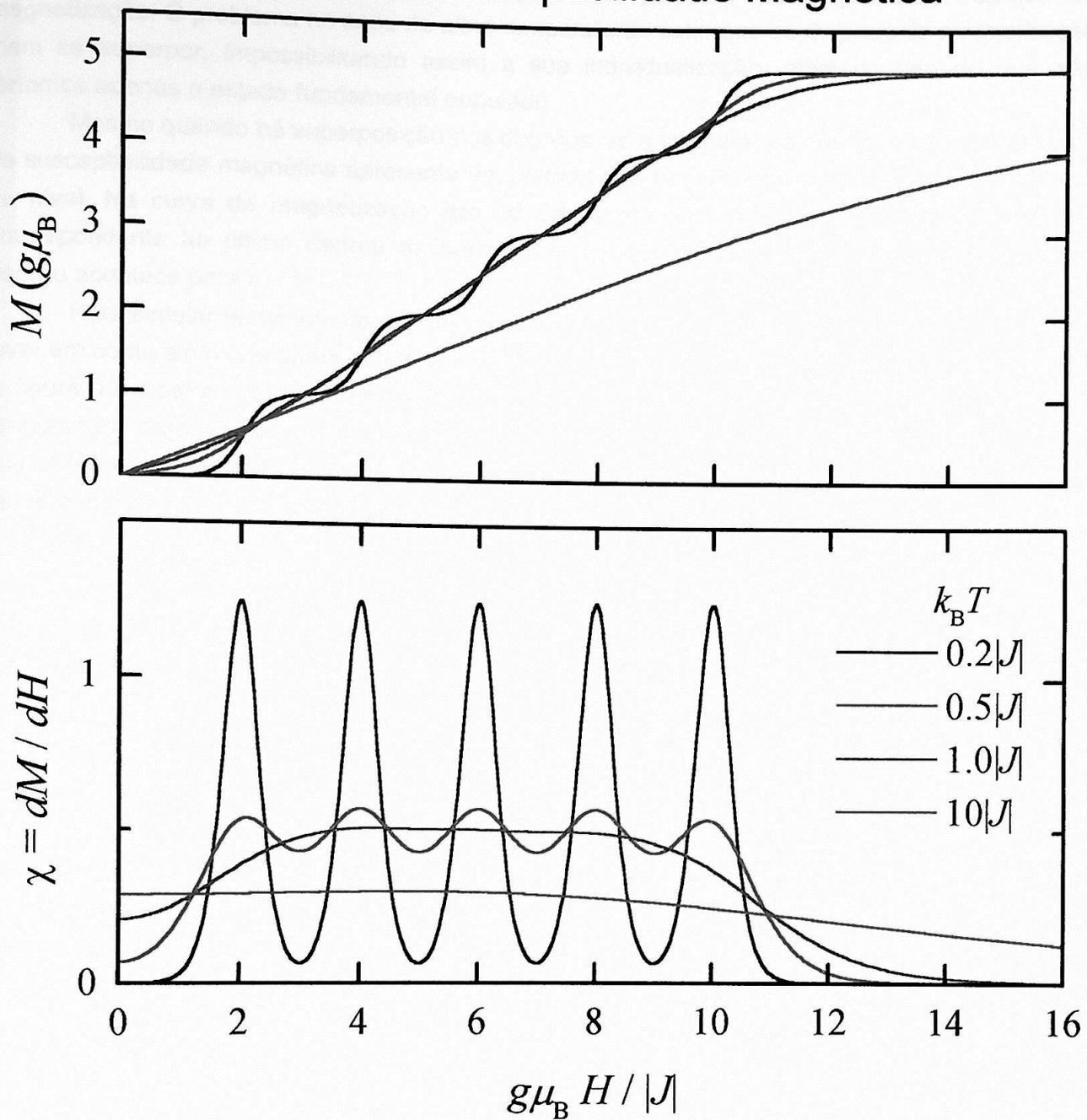


Figura 12: Curvas teóricas da magnetização e susceptibilidade magnética para diferentes faixas de temperatura para o caso onde o íon magnético é o manganês, com $s = 5/2$.

Degraus de magnetização

Analisando esta relação, $\frac{|J|}{k_B} > 0.035 \text{ K}$, e observando a figura 12, fica claro o motivo pelo

qual são necessárias as ultra-baixas temperaturas para a observação dos degraus de magnetização. O problema no caso de altas temperaturas seria que os degraus de magnetização iriam se superpor, impossibilitando assim a sua individualização, além do fato de que não teríamos apenas o estado fundamental populado.

Mesmo quando há superposição dos degraus, se a temperatura não for muito alta, a curva de susceptibilidade magnética apresenta um *plateau* que termina logo após o último cruzamento de nível. Na curva de magnetização isto se traduz em uma rampa que termina na posição correspondente ao último degrau da série (para o caso do manganês onde $s = 5/2$ o último degrau acontece para $n = 5$).

Para simular teoricamente as curvas de magnetização de uma amostra diluída, temos que levar em conta além dos pares outros tipos de clusters, como as triplas e os quartetos. A figura 12 mostra a magnetização e a susceptibilidade magnética para diferentes faixas de temperatura para o caso do manganês, onde $s = 5/2$. Nesta figura vemos 5 DM e 5 picos na susceptibilidade magnética devido aos 5 cruzamentos de níveis do Mn^{++} . Pode ser observada também a evolução da largura dos degraus com a temperatura (em unidades de k_B).

2.2 MODELO DE CLUSTERS

Para introduzir o modelo de clusters consideremos o operador hamiltoniano de Heisenberg [Heisenberg, 1928] para um sistema de íons magnéticos com momento de spin S_i :

$$H = - \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (10)$$

onde J_{ij} é a constante (interação) de troca entre os spins localizados nos sítios i e j e a soma se estende por todos os sítios ocupados. Este hamiltoniano é amplamente discutido na literatura como podemos ver nos trabalhos de Van Vleck [1932], Anderson [1963], Morrish [1965], Martin [1967], White [1970], Auerbach [1994] e muitos outros.

No caso de materiais magnéticos diluídos esta aproximação será feita através do uso do modelo de clusters. Uma boa descrição do modelo de clusters pode ser encontrada no trabalho de Vu [1992]. Estipulamos quais são as interações J_{ij} nulas entre os íons magnéticos nos sítios i e j . Isto faz com que o hamiltoniano de Heisenberg seja quebrado em parcelas possibilitando tratar este sistema como uma coleção de pequenos grupos de íons magnéticos não interagentes entre si. Estes pequenos grupos são os clusters. No modelo de clusters o hamiltoniano de Heisenberg apresentado na expressão (10) pode ser agrupado na soma dos hamiltonianos de cada cluster.

O modelo de clusters é definido depois de especificadas quais interações de troca serão consideradas nulas. Por exemplo: no modelo J_1 - J_2 , são consideradas as interações de troca entre primeiros e segundos vizinhos e desprezadas todas as interações entre vizinhos mais distantes; no modelo J_1 - J_3 - J_4 , são consideradas as interações de troca entre primeiros vizinhos, terceiros vizinhos e quartos vizinhos e desprezadas todas as demais.

Em qualquer modelo de clusters, o menor cluster é aquele composto por um único íon isolado e é chamado de *single*. Este cluster consiste de um único íon magnético sem nenhum vizinho interagente. O próximo cluster, por ordem de tamanho, é o par, constituído por dois íons magnéticos interagentes, seguido pelas triplas, quartetos, etc.. Obviamente não pode haver nenhum outro íon magnético além daqueles que formam o cluster dentro dos limites das interações do modelo escolhido.

No limite de baixas concentrações iônicas, uma amostra diluída será descrita em sua quase totalidade por pequenos clusters (singles, pares, triplas e quartetos). Para valores mais altos da concentração iônica passamos a ter íons demais. Neste contexto um íon quase sempre terá algum outro íon interagente em sua vizinhança (a qual varia de acordo com o modelo de clusters escolhido) de modo que passamos a ter clusters cada vez maiores, podendo assumir proporções comparáveis às da amostra. A amostra toda torna-se um cluster gigante e o modelo de clusters perde seu significado e não é mais válido. Quando um cluster torna-se tão grande a ponto de tocar outro de modo que ambos se fundem e vão tornando-se cada vez maiores e cada

vez englobando mais e mais clusters diz-se que foi ultrapassado o limite de percolação da amostra e a partir desse limite a amostra toda passa a ser um único cluster. O limite de percolação de uma amostra descrita pelo modelo de clusters é a concentração iônica a partir da qual passam a existir clusters com dimensões comparáveis às dimensões da própria amostra.

O modelo de clusters divide, portanto, a amostra em clusters. Existem diferentes tipos de clusters. Cada um destes clusters terá um hamiltoniano em particular. A partir destes hamiltonianos nos é possível construir os diagramas de níveis de energia e as curvas de magnetização correspondentes. Para simular o comportamento do sistema magnético como um todo é necessário conhecer a distribuição estatística dos clusters.

A única maneira de computar esta distribuição estatística é fazendo a suposição de que os íons magnéticos sejam distribuídos aleatoriamente pelo material. No caso dos materiais que estamos estudando, esta suposição tem encontrado um grande suporte experimental. Podemos citar os trabalhos de Bindilatti *et alii* [1996], Shapira [1991] e Shapira *et alii* [1984] entre outros.

2.3 MAGNETIZAÇÃO DE PEQUENOS CLUSTERS DE ÍONS ANTIFERROMAGNÉTICOS

O método dos degraus de magnetização nos dá a interpretação dos degraus na curva de magnetização. De acordo com este método, as posições destes degraus no campo magnético nos fornecem os valores das constantes de troca entre diferentes vizinhos.

Um modo de identificar a quais vizinhos estas interações de troca estão associadas é criar artificialmente curvas de magnetização onde as constantes de troca sejam o *input*, ou seja, parâmetros conhecidos e controláveis. Vamos supor que possamos extrair os valores de três diferentes constantes de troca de nossos dados experimentais. Gerando simulações teóricas da curva de magnetização e usando todas as combinações possíveis, ou seja, atribuindo os valores J_A , J_B e J_C de todas as maneiras possíveis a J_2 , J_3 e J_4 (vizinhos distantes), é possível identificar as constantes de troca através de comparações entre a curva dos dados experimentais e as simulações teóricas.

Para gerar estas simulações temos que ser capazes de descrever a amostra em um modelo matemático muito bem definido. Este modelo é o modelo de clusters.

A curva que simula a magnetização total de uma amostra é construída a partir da expressão obtida para a magnetização de cada específico cluster aliada ao conhecimento da estatística de cada diferente tipo de cluster. A magnetização é uma densidade de momento magnético usualmente expressa em emu por unidade de volume (desde que este volume contenha uma média significativa da amostra) ou de massa (se a densidade da amostra for suficientemente constante ao longo de seu volume). O momento magnético total, M_T , é dado pela expressão (11):

$$M_T = \sum_{\substack{\text{todos os tipos} \\ \text{de clusters}}} N_C M_C \quad (11)$$

onde, N_C , é o número de clusters do tipo C na amostra e M_C é o momento magnético de cada um destes clusters.

Nossa amostra é um *bulk* SMD cujos íons magnéticos, Mn^{++} , possuem um momento de spin intrínseco pois sua camada interna d encontra-se semi-preenchida ($s = 5/2$, com $S^2 |s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s\rangle$) de modo que na presença de um campo magnético a amostra se magnetiza.

Para expressar a magnetização total da amostra deve ser cumprida a condição de que a entrada das impurezas magnéticas no cristal de CdTe (nos sítios ocupados pelo cátion cádmio) seja aleatória. Se o tamanho do degrau de J_1 for o previsto usando-se a hipótese de distribuição aleatória (seção 2.4), podemos assumir que a distribuição é aleatória. Isto pode ser verificado determinando-se a concentração iônica, x , na amostra de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ através de uma medida da saturação técnica como mostrado por Shapira *et alii* [1984]. A próxima etapa resume-se em avaliar a estatística destes clusters antiferromagnéticos, a qual depende da concentração iônica, x .

Usando a estatística de pequenos clusters, conferimos os devidos pesos estatísticos a cada diferente tipo de cluster, compondo assim a expressão para a magnetização total da amostra.

Para expressar de forma geral a magnetização total da amostra deve-se primeiramente escrever a função de partição correspondente a cada diferente tipo de cluster. Estas funções de partição dependem das auto-energias do hamiltoniano de Heisenberg respectivas a cada cluster. Estes auto-valores são obtidos através da diagonalização do hamiltoniano de troca apropriado para cada cluster. De posse destes auto-valores calculamos as respectivas funções de partição e assim obtemos uma expressão para a magnetização de cada cluster. Atribuindo-se os respectivos pesos a todos os diferentes clusters obtém-se todas as contribuições para a magnetização total da amostra. Aqui estamos, deliberadamente, misturando "momento magnético" com "magnetização".

Como já foi dito antes, no modelo de clusters, a amostra é representada por vários clusters não interagentes. O momento magnético de um determinado tipo de cluster a uma temperatura T e na presença de um campo magnético B , é dada pela expressão (12):

$$M_C = k_B T \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_C \quad (12)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e Z_C é a função de partição de cada tipo de cluster com

$$Z_C = \sum_{\text{todos os estados}} \exp\left(-\frac{E_C}{k_B T}\right) \text{ onde os vários } E_C \text{ representam os auto-valores correspondentes aos}$$

hamiltonianos apropriados de cada cluster, H_C .

O hamiltoniano de trabalho, em sua versão isotrópica e perturbada por um campo magnético B (efeito Zeeman), para um cluster de n íons magnéticos idênticos e de spin s , pode ser escrito como uma combinação do hamiltoniano de troca ou hamiltoniano de Heisenberg, H_H , com o hamiltoniano de Zeeman, H_Z .

$$H_C = H_H + H_Z = -\sum_{i \neq j} J_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) + g\mu_B B \sum_i S_{iz} \quad (13)$$

onde J_{ij} é a constante de troca entre o i -ésimo e o j -ésimo íon magnético; \vec{S}_i é o momento de spin do i -ésimo íon magnético; S_{iz} é sua componente em z ; g é o fator de Landé (determinado experimentalmente como sendo $g = 2.00$) para o caso do Mn^{++} (isto caracteriza um estado do tipo s , ou seja, $l = 0, j = s = 5/2$) e μ_B é o magneton de Bohr. Os auto-estados possíveis, $(2s+1)^n$ para um cluster com n íons, podem ser caracterizados de uma maneira relativamente simples em termos dos auto-valores do spin total. Os operadores de spin total \hat{S}_T e sua projeção no eixo z , \hat{S}_{Tz} são

$$\text{definidos por } \vec{S}_T = \sum_{i=1}^n \vec{S}_i \text{ e } S_{Tz} = \sum_{i=1}^n S_{iz}.$$

Da expressão (13) concluímos que comutam entre si $[H_C, S_T^2] = [H_C, S_{Tz}] = [S_T^2, S_{Tz}] = 0$, o que significa que os auto-estados de H_C podem ser caracterizados pelos auto-valores de S_T^2 e S_{Tz} , respectivamente, $s_T(s_T+1)$ e m_{s_T} , pois H_H se relaciona a S_T^2 e H_Z a S_{Tz} . Esta conclusão é fruto do teorema dos comutadores que garante que quando dois operadores comutam ambos

podem ser representados em uma base simultânea de seus auto-vetores. Porém s_T é obtido através de uma adição de momentos angulares de spin, podendo assim assumir mais de um valor. Isto faz com que os números quânticos s_T e m_{s_T} sejam insuficientes para descrever completamente todos os auto-estados.

Tomemos o caso trivial dos pares de spin $s = 1/2$ como exemplo. Adicionando-se um s a um outro s podemos obter valores entre $|s - s| \leq s_{par} \leq s + s$, ou seja, s_{par} é 0 ou 1. Para o caso das triplas teremos $\vec{S}_{tripla} = \vec{S}_{par} + \vec{S}$, o que implica em $|s_{par} - s| \leq s_{tripla} \leq s_{par} + s$, ou seja, s_{tripla} é 1/2 para $s_{par} = 0$ e 1/2 ou 3/2 para $s_{par} = 1$. Portanto, $s_T = 1/2$ pode ser obtido de dois modos diferentes. Portanto, para que os auto-estados de H_C (necessário para o cálculo de M_C) fiquem completamente especificados, temos que levar em conta um fator que compute de quantas diferentes formas pode-se obter um mesmo s_T de um determinado tipo de cluster. Denominaremos esta multiplicidade por g_{s_T} . Esta multiplicidade é determinada pelo número de diferentes estados com mesmos s_T e m_{s_T} . Neste nosso exemplo das triplas de spin $s = 1/2$ temos que $g_{s_T=1/2} = 2$ e $g_{s_T=3/2} = 1$.

Como $[H_H, H_Z] = 0$ e $H_C = H_H + H_Z$, os auto-valores de H_C são da forma $E_C = E_H + E_Z$. Além disso, H_H é um operador de natureza escalar, pois comuta com todas as componentes de \vec{S} , ou seja, $[H_H, \vec{S}] = 0$, e seus auto-valores, E_H , são independentes de m_{s_T} .

Reunindo todas estas informações concluímos que $\hat{H}_C |s_T, m_{s_T}, i\rangle = E_C |s_T, m_{s_T}, i\rangle$ onde E_C é dado pela expressão (14).

$$E_C = E_C(s_T, m_{s_T}, i) = E_H(s_T, i) + E_Z(m_{s_T}) = E_H(s_T, i) + g\mu_B B m_{s_T} \quad (14)$$

onde o índice i vai de 1 a g_{s_T} .

Portanto é possível reescrever a função de partição realizando a soma sobre todos os índices que são agora conhecidos. Há ainda o vínculo de que $-s_T \leq m_{s_T} \leq +s_T$. Como $E_Z(m_{s_T})$ é trivial restam-nos apenas os auto-valores a campo nulo, $E_H(s_T, i)$, para compor $M_C(B, T)$. Estas auto-energias são obtidas da diagonalização da hamiltoniana de Heisenberg, H_H , que é a hamiltoniana do cluster, H_C , a campo nulo. Tudo isto se traduz na expressão (15):

$$Z_C = \sum_{s_T} \left[\Phi_{s_T} \sum_{m_{s_T}=-s_T}^{+s_T} \exp(-\alpha m_{s_T}) \right] \quad (15)$$

com $\beta \equiv (k_B T)^{-1}$, $\alpha \equiv \beta g \mu_B B$ e $\Phi_{s_T} = \Phi_{s_T}(T, s_T) \equiv \sum_{i=1}^{g_{s_T}} \exp[-\beta E_H(s_T, i)]$.

Efetuada a soma em m_{s_T} teremos o resultado apresentado na expressão (16):

$$Z_C = \sinh^{-1}\left(\frac{\alpha}{2}\right) \sum_{s_T} \Psi_{s_T} \quad (16)$$

onde $\Psi_{s_T} = \Psi_{s_T}(B, T, s_T) \equiv \Phi_{s_T} \sinh\left[\alpha\left(s_T + \frac{1}{2}\right)\right]$.

Os únicos ingredientes faltantes para computarmos a função de partição Z_C são as auto-energias $E_H(s_T, i)$.

Uma vez determinada a função de partição de cada cluster, Z_C , temos acesso também à magnetização (na verdade o momento magnético) de cada cluster, $M_C = M_C(B, T)$, que é dada pela expressão (17):

$$M_C = \frac{g\mu_B}{\sum_{s_T} \Psi_{s_T}} \sum_{s_T} s_T \mathcal{B}_{s_T}(\alpha) \Psi_{s_T} \quad (17)$$

com $s_T \mathcal{B}_{s_T}(\alpha) \equiv (s_T + 1/2) \coth[\alpha(s_T + 1/2)] - 1/2 \coth(\alpha/2)$ onde $\mathcal{B}_{s_T}(\alpha)$ é a função de Brillouin de ordem s_T calculada em α como pode ser visto no livro de Zemansky [1937]. Relembrando, s_T é o auto-valor correspondente ao operador de momento de spin total; i numera os diferentes estados ortogonais com mesmo s_T e m_{s_T} percorrendo de 1 a g_{s_T} onde g_{s_T} é a dimensão de cada bloco da matriz bloco-diagonal que é H_H ; e $E_H(s_T, i)$ representa as auto-energias que são obtidas da diagonalização do hamiltoniano H_H .

Fica claro que faz-se necessária a obtenção dos auto-valores $E_H(s_T, i)$ para obter-se o valor numérico para $M_C = M_C(B, T)$. Obviamente $E_H(s_T, i)$ sai através da diagonalização de \hat{H}_H . Concluimos que é conveniente usar uma base de auto-estados simultâneos de S_T^2 e S_{Tz} . Deste modo a hamiltoniana de troca, H_H , será do tipo bloco-diagonal, com todos os elementos envolvendo diferentes s_T ou m_{s_T} nulos. Além disso, devido à degenerescência em m_{s_T} , todos os $2s_T + 1$ blocos são idênticos. Isto reduz drasticamente o número de auto-valores a serem calculados. Estamos agora chamando, deliberadamente, hamiltoniano de hamiltoniana.

Tratamos os clusters que são compostos por apenas um íon magnético (os singles), por dois (os pares), por três (as triplas) e por quatro (os quartetos). O restante, os clusters formados por mais do que quatro íons, serão tratados por um método alternativo (seção 2.4.1).

Existem muitos diferentes tipos de clusters e nem todos eles estão ao alcance de nossa capacidade de trabalho. Para prosseguirmos, precisaremos instituir uma terminologia própria. Definimos o modelo $J_1\text{-}J_2\text{-}J_3\text{-}J_4$ como sendo aquele onde consideramos não nulas somente as interações entre íons magnéticos que sejam ou primeiros ou segundos ou terceiros ou quartos vizinhos entre si. Nesta notação, com $J_1\text{-}J_2\text{-}J_3\text{-}J_4$ escrito nesta ordem, queremos dizer também que a intensidade das interações está definida de modo que $|J_1| > |J_2| > |J_3| > |J_4|$. Trabalhamos até quartetos no modelo $J_1\text{-}J_2\text{-}J_3\text{-}J_4$. O modo como todos os diferentes clusters pertencentes a este modelo são distinguidos entre si é através do que chamamos de uma particular topologia de cada um.

Cada cluster está associado a uma hamiltoniana de Heisenberg, H_H , própria. O íon magnético é o Mn^{++} cujo spin é $s = 5/2$, o que implica em 6 possibilidades para m_s , já que $-s \leq m_s \leq +s$. Desta informação tira-se a dimensão da hamiltoniana de cada cluster. Para um cluster de n íons, H_H é 6^n -dimensional.

Usando propriedades como, por exemplo, as regras de seleção advindas da comutação da hamiltoniana de Heisenberg com o momento de spin total e seu quadrado podemos tornar a matriz que representa H_H uma matriz com estrutura bloco-diagonal. Diagonalizando a matriz que representa H_H em qualquer base obtemos para os singles um total de 6 auto-valores; para os pares, $6^2 = 36$ auto-valores; para as triplas, $6^3 = 216$ auto-valores e para os quartetos, $6^4 = 1296$ auto-valores. Estes auto-valores são os mesmos em qualquer base; independem da representação. Em uma base simultânea de S_T^2 e S_{Tz} , deixamos a matriz H_H em formato bloco-diagonal e o número de auto-valores a ser calculado é reduzido. Esta redução ocorre devido ao fato de que temos $2s_T + 1$ blocos idênticos para cada m_{s_T} (os auto-valores são degenerados em m_{s_T}). Agora os singles passam a ter apenas 1 auto-valor para ser calculado; os pares, 6 auto-valores; as triplas 27 auto-valores e os quartetos, 146 auto-valores. Esta quantidade de auto-valores independe do modelo de interações de troca; é a mesma tanto para o modelo J_1 quanto para o modelo $J_1-J_2-J_3-J_4$. Depende apenas de s . Neste nosso caso em particular, $s = 5/2$.

Na tabela 2 mostramos o contraste que há entre o número de auto-valores a ser calculado após esta mudança de base.

Tabela 2: Quantidade de auto-valores a ser calculada em cada hamiltoniana de cada diferente tipo de cluster (singles, pares, triplas ou quartetos) para o caso onde a hamiltoniana é representada por uma matriz genérica e encontra-se no formato bloco-diagonal.

	Auto-Valores Distintos por Hamiltoniana	
	Matriz Genérica	Matriz Bloco-Diagonal
Singles	6	1
Pares	36	6
Triplas	216	27
Quartetos	1296	146

2.3.1 A MULTIPLICIDADE g_{s_T}

Resolveremos agora o caso não trivial da multiplicidade g_{s_T} para clusters maiores de Mn^{++} , os quartetos. Um modo de se fazer isto é adicionar sucessivamente um s ($s = 5/2$ para o Mn^{++}) e, obedecendo as regras de adição de momento angular, compor clusters cada vez maiores. Uma vez feito isto basta contar quantas combinações levam a um mesmo s_T . Este número será a multiplicidade que denominaremos por g_{s_T} .

O procedimento é esquematizado na figura 13. Nesta figura, a abscissa é um eixo simbólico, onde os valores mostrados servem unicamente para situar cronologicamente as sucessivas adições de spin s aos vários clusters. Na posição da abscissa indicada por 1 está o resultado da adição de um s a nada resultando em um cluster single cujo momento magnético pode ser lido diretamente na ordenada. Vemos, portanto, que só há um modo de se obter $s_T = 5/2$ para os singles, ou seja, $g_{s_T} = 1$.

Adicionando um s a este single evoluímos para um par cujos valores de momento magnético podem ser lidos novamente na ordenada, quando a abscissa estiver em 2. Os valores possíveis de s_T para os pares (0, 1, 2, 3, 4 ou 5) são obtidos de maneira única, ou seja, $g_{s_T} = 1$ para todos s_T .

Adicionando s aos pares, vamos para a abscissa de valor 3, que corresponde às triplas. Notamos que o auto-valor $1/2$ para o spin da tripla pode ser obtido dos spins $s_T = 2$ e $s_T = 3$ do par, ou seja $g_{s_T=1/2} = 2$. Os outros resultados para a tripla de $s = 5/2$ são: $g_{3/2} = 4$, $g_{5/2} = 6$, $g_{7/2} = 5$, $g_{9/2} = 4$, $g_{11/2} = 3$, $g_{13/2} = 2$ e $g_{15/2} = 1$.

Entre os pontos 3 e 4 da abscissa há a adição de mais um s . Em 4 temos, portanto, representados os quartetos. Note que para os quartetos $s_T = 0$ só pode ser obtido somando-se $s = 5/2$ ao $s_T = 5/2$ da tripla. Porém o auto-valor $5/2$ da tripla tem multiplicidade 6. Assim, para o quarteto teremos seis modos diferentes de compor o zero, isto é, $g_0 = 6$. Para o spin 1 teremos 3 caminhos possíveis; um que leva ao $3/2$ da tripla (4 caminhos) outro que leva ao $5/2$ da tripla (6 caminhos) e outro que leva ao $7/2$ da tripla (5 caminhos). Portanto: $g_1 = (1 \times 4) + (1 \times 6) + (1 \times 5) = 15$, ou seja, há 15 modos de se compor o $s_T = 1$ para os quartetos. E seguindo adiante com este raciocínio obteremos os seguintes resultados: $g_2 = 21$, $g_3 = 24$, $g_4 = 24$, $g_5 = 21$, $g_6 = 15$, $g_7 = 10$, $g_8 = 6$, $g_9 = 3$ e $g_{10} = 1$.

Verificaremos agora este resultado obtido para os quartetos. Como $s = 5/2$, m_s pode assumir seis valores, $-5/2 \leq m_s \leq +5/2$. Tomando a representação em uma base de auto-estados dos spins individuais teremos $|m_{s_1}, m_{s_2}, m_{s_3}, m_{s_4}\rangle$ onde cada m_s pode assumir seis valores. Temos, portanto, $6^4 = 1296$ estados independentes. Na base dos auto-estados de s_T e s_{Tz} , o número de

estados independentes, levando-se em conta a multiplicidade g_{s_T} , é dado por

$$\sum_{s_T=0}^{10} g_{s_T} (2s_T + 1) = 1296. \text{ Isto mostra a consistência do resultado obtido.}$$

Nesta base, o problema de diagonalizar a hamiltoniana de Heisenberg, H_H , de um quarteto de spin $s = 5/2$ fica simplificado pois passamos de uma matriz 1296×1296 para pequenas sub-matrizes com dimensão $g_{s_T} \times g_{s_T}$ graças às propriedades das matrizes de estrutura bloco-diagonal. Há ainda a degenerescência em m_{s_T} que faz com que estas sub-matrizes com dimensão $g_{s_T} \times g_{s_T}$ se repitam e tenham seus respectivos auto-valores também degenerados em m_{s_T} . Agora, ao invés de 1296 auto-valores, temos somente $6+15+21+24+24+21+15+10+6+3+1=146$ auto-valores possíveis associados aos seus respectivos s_T .

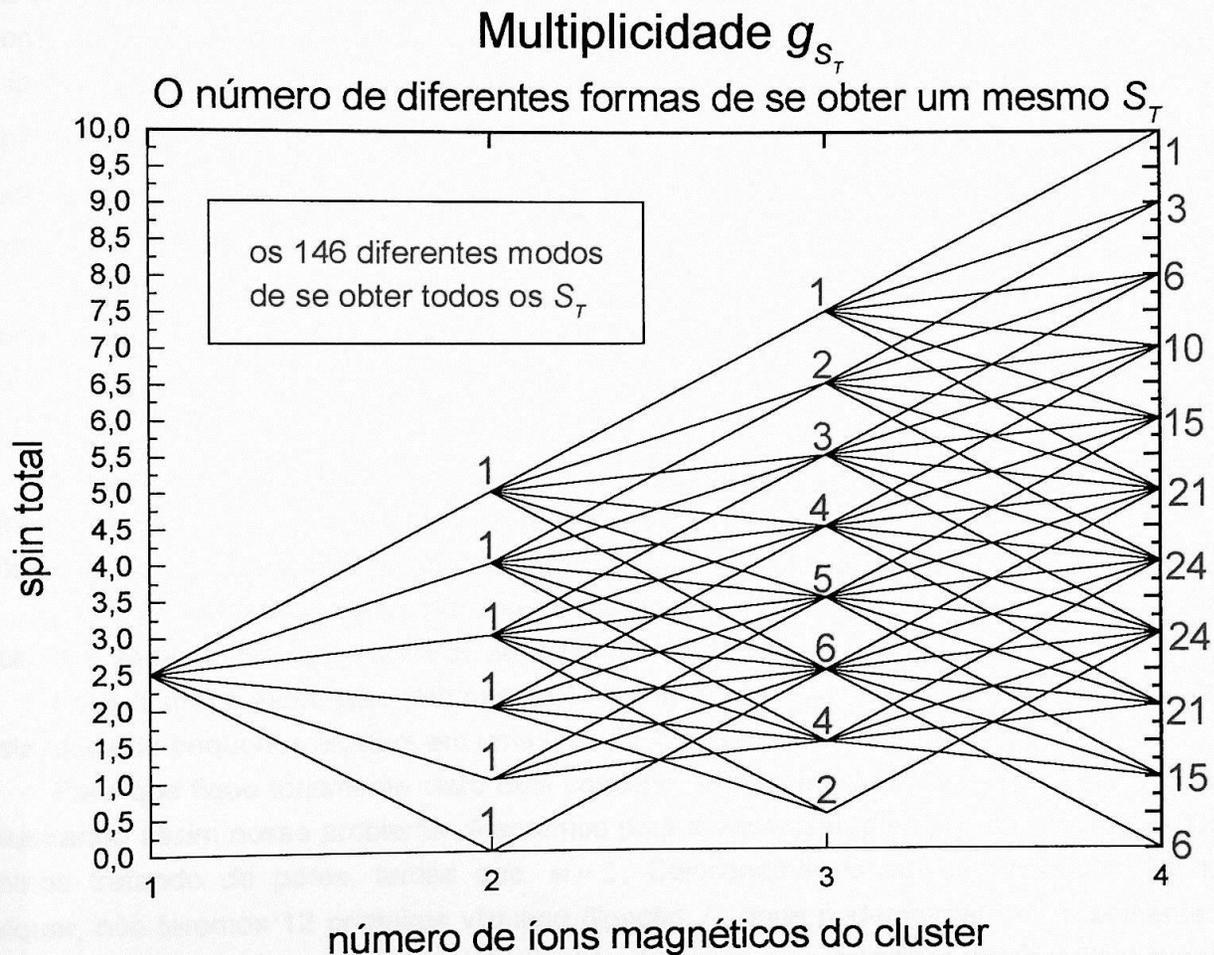


Figura 13: Todos os possíveis caminhos para se compor $s_T = 0, 1, 2, \dots, 10$ para um quarteto de spin $s = 5/2$, o íon magnético de Mn^{++} . Podemos ver também a única maneira de se compor o single, as únicas maneiras de se compor cada s_T dos pares e todas as possíveis formas de se compor $s_T = 1/2, 3/2, \dots, 15/2$ para as triplas.

2.4 ESTATÍSTICA DE PEQUENOS CLUSTERS

Vamos discutir a estatística de clusters supondo a entrada da impureza magnética no SMD aleatória. Com esta hipótese, a única trabalhável, a probabilidade de um determinado sítio estar ocupado por uma impureza magnética é igual à concentração iônica x (fração de impurezas na sub-rede dos cátions para este nosso caso). Usualmente trabalha-se com a probabilidade de que um determinado íon magnético pertença a um determinado tipo de cluster. Esta probabilidade é dada por:

$$p(x) = nx^{m-1}(1-x)^{\nu} \quad (18)$$

Nesta expressão m é o número de íons magnéticos no cluster (1 para singles, 2 para pares, etc.); n é o número de quantos diferentes clusters do mesmo tipo podem ser formados em torno do íon (multiplicidade do cluster); ν é o número de sítios vizinhos ao cluster que devem estar desocupados. A expressão (18) é construída da seguinte maneira: começamos o problema com um íon de prova. Para formar um cluster com m íons em torno dele devemos ter $m-1$ sítios ocupados pela impureza (esta é a origem do fator x^{m-1}). Entretanto há n maneiras independentes de isto ocorrer. O fator $(1-x)^{\nu}$ vem da condição que todos os ν sítios vizinhos estejam desocupados.

Obviamente n e ν estão relacionados à geometria do ambiente em que os íons magnéticos se encontram. Nossa amostras de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ apresentam-se na estrutura da blenda de zinco para a faixa de concentração em que trabalhamos, ou seja, para o regime de alta diluição ($x \approx 1\%$).

A figura 14 nos mostra que estruturas o $Cd_{1-x}Mn_xTe$ assume para diferentes valores da concentração iônica, x . A blenda de zinco pode ser visualizada como sendo duas redes CFC deslocadas de um quarto da diagonal principal. A figura 15 nos mostra esta estrutura.

Os íons magnéticos estão, portanto, em uma rede CFC. Os parâmetros n e ν da estatística de clusters serão computados levando-se esta informação em conta.

Para ilustrar a expressão (18) mostraremos na tabela 3 alguns dos resultados obtidos para a estatística de pequenos clusters em uma rede CFC nos modelos J_1 e J_1-J_2 .

Para que fique totalmente claro este conceito, explicaremos o caso dos pares no modelo J_1 , ilustrando assim nosso problema. Atentemos para a expressão para $p(x)$ dada por (18). Como estamos tratando de pares, temos que $m=2$. Colocando-se o íon de prova em um lugar qualquer, nós teremos 12 primeiros vizinhos (ligação J_1) onde podemos ter um, e somente um, íon em um destes 12 lugares. Este par deverá ter todos os seus primeiros vizinhos desocupados. Cada íon tem 12 primeiros vizinhos, totalizando 24, mas 2 são os próprios íons e 4 são primeiros vizinhos destes dois íons simultaneamente, de modo que foram contados duas vezes. Portanto o número de sítios que devem estar desocupados é 18 como pode-se ver na tabela 3.

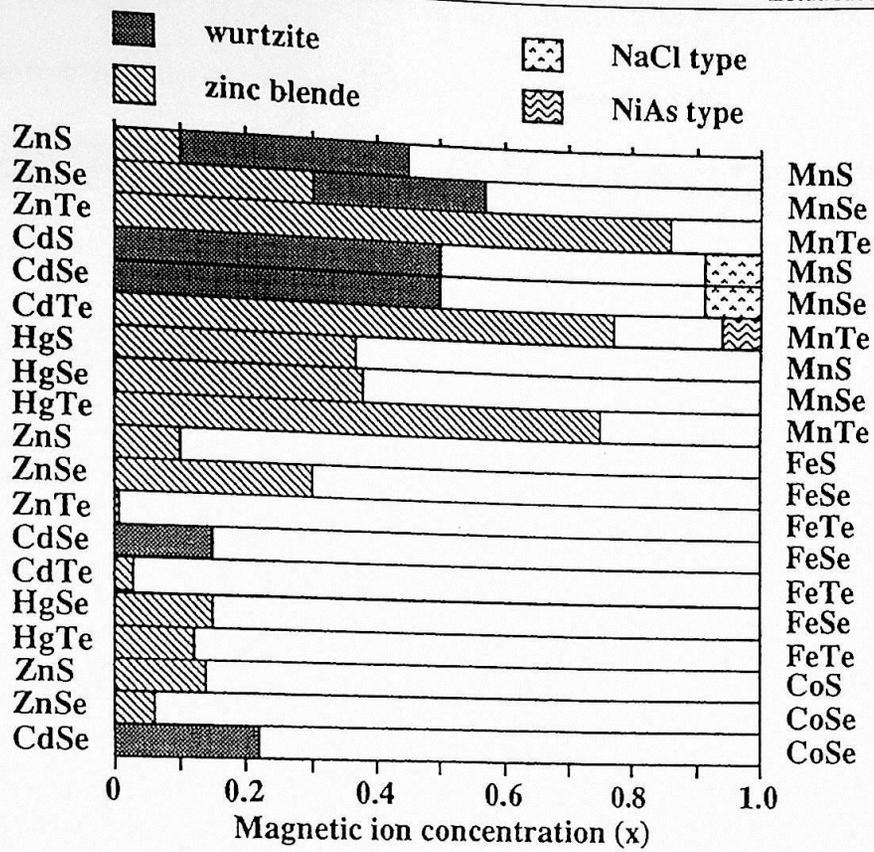


Figura 14: Estruturas de diversos compostos para diferentes valores de x [Jain & Robins, 1991].

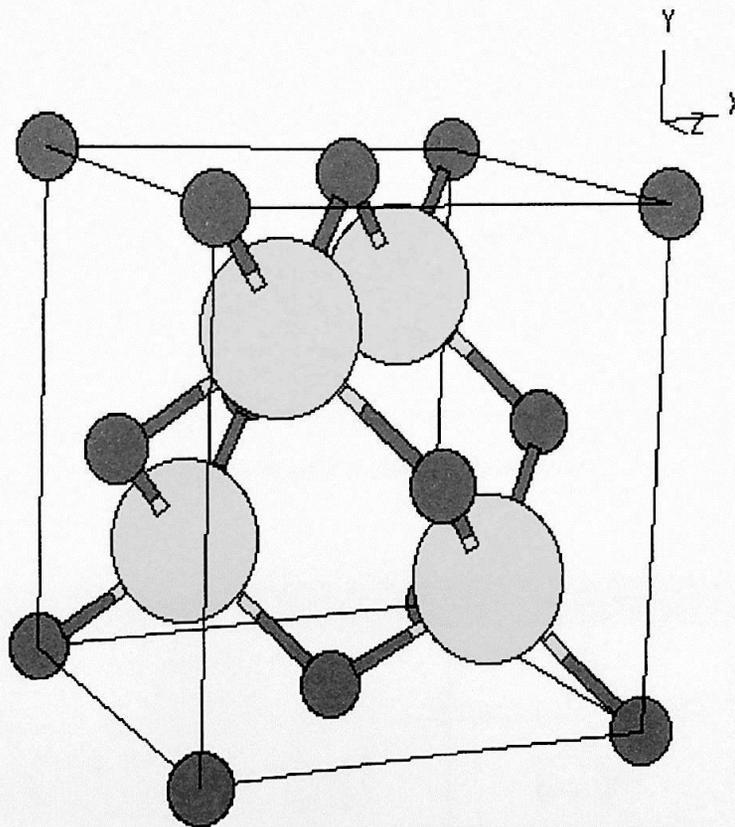


Figura 15: A estrutura da blenda de zinco.

Tabela 3: Estatística de pequenos clusters nos modelos J_1 e J_2 em uma rede CFC.

Clusters no Modelo J_1	$p(x)$ na rede CFC
Singles – p_s	$(1-x)^{12}$
Pares – p_1	$12x(1-x)^{18}$
Clusters no Modelo J_1 - J_2	$p(x)$ na rede CFC
Singles – p_s	$(1-x)^{18}$
pares ligados por J_1 – p_1	$12x(1-x)^{26}$
pares ligados por J_2 – p_2	$6x(1-x)^{30}$

A figura 16 mostra estas probabilidades em função de x no caso do modelo J_1 . Note que a probabilidade dos *singles*, p_s , decresce monotonicamente com x . A probabilidade dos pares, p_p , começa crescendo, passa por um máximo em torno de $x = 0.05$ e depois decresce dominada pelo termo $(1-x)^{18}$. Este comportamento é uma característica de todos os clusters que sejam maiores do que os singles.

A concentração iônica, $x_{m\acute{a}x}$, para a qual está associado o maior valor para uma probabilidade qualquer de um íon pertencer a um cluster, $p(x)$, é obtida fazendo

$$\frac{d[p(x)]}{dx} = 0 \Big|_{x=x_{m\acute{a}x}}. \text{ Deste modo e sabendo que } \lim_{v \rightarrow \infty} \left(\frac{v}{v+1} \right)^v = \frac{1}{e} \cong 0.37 \text{ obtemos relações que}$$

nos permitem saber de forma aproximada, porém extremamente simples, os valores de $x_{m\acute{a}x}$ e $p_{m\acute{a}x}(x)$, onde $p_{m\acute{a}x}(x) \equiv p(x_{m\acute{a}x})$. Estes resultados são mostrados na tabela 4.

Tabela 4: O caso genérico para o máximo valor de $p(x)$; o caso particular dos pares (responsáveis pela maior parte na descrição da amostra) e uma aproximação útil para facilitar a visualização de $p_{m\acute{a}x}(x)$ para o importante caso dos pares.

	caso genérico	pares	$v \gg 1$
$x_{m\acute{a}x}$	$\frac{m-1}{v+m-1}$	$\frac{1}{v+1}$	$\frac{1}{v}$
$p_{m\acute{a}x}(x)$	$n \left(\frac{m-1}{v+m-1} \right)^{m-1} \left(\frac{v}{v+m-1} \right)^v$	$\frac{nv^v}{(v+1)^{v+1}}$	$0.37 \frac{n}{v}$

É interessante ressaltar que as funções para $x_{m\acute{a}x}$ e $p_{m\acute{a}x}(x)$ convergem rapidamente para os valores pr3ximos aos exatos quando ν come7a a crescer. A tabela 5 ilustra o fato desta converg4ncia satisfatoriamente r3pida. Podemos notar que a aproxima73o mostrada na tabela 4 concorda muito bem com os resultados exatos advindos das express3es apresentadas tamb4m na tabela 4.

Tabela 5: A r3pida converg4ncia de $x_{m\acute{a}x}$ e $p_{m\acute{a}x}(x)$ com o aumento de ν para o caso dos pares de J_1, J_2, J_3 e J_4 de acordo com os resultados apresentados na tabela 4.

J_n	n	ν	$x_{m\acute{a}x}$ exato	$x_{m\acute{a}x}$ aproximado	$p_{m\acute{a}x}$ exato	$p_{m\acute{a}x}$ aproximado
J_1	12	72	0.014	0.014	0.06	0.06
J_2	6	78	0.013	0.013	0.03	0.03
J_3	24	86	0.011	0.012	0.10	0.10
J_4	12	89	0.011	0.011	0.05	0.05

A figura 16 mostra, al4m das probabilidades de um 3on magn4tico pertencer aos singles e aos pares, a probabilidade de um 3on pertencer a outros clusters, $p_o = 1 - p_s - p_p$. A probabilidade p_o representa a soma das probabilidades de todos os clusters maiores do que pares. Para baixas concentra73es p_o 4 pequeno se comparado 3 contribui73o para a representa73o da amostra dada pelos pares e singles. A medida que x vai crescendo p_s e p_p v3o diminuindo e, conseq4entemente, p_o vai aumentando. Isto implica em precisarmos cada vez mais considerar clusters cada vez maiores para termos uma descri73o razo3vel da amostra. Para a an3lise de nossos dados necessitaremos de modelos de clusters mais complicados tais como o modelo J_1 - J_2 - J_3 - J_4 e clusters at4 quartetos. Esta estatística 4 complexa demais para ser computada manualmente e, portanto, foi necess3rio fazer um programa de computador para calcular os par3metros n e ν para a rede CFC.

Da se73o 2.3, express3o (11), temos a express3o para o momento magn4tico total da amostra,

$$M_T = \sum_C N_C M_C, \text{ onde } C \text{ representa todos os diferentes tipos de clusters. O momento magn4tico}$$

de cada cluster, M_C , 4 dado explicitamente pela express3o (17). Para fecharmos esta quet3o basta explicitarmos tamb4m o n4mero de clusters N_C de cada diferente tipo de cluster. Sabendo que $p_C(x)$ 4 a probabilidade de um 3on pertencer a um determinado tipo de cluster e 4 definida pela express3o (18); sabendo que m_C 4 o n4mero de 3ons que constituem este mesmo tipo de cluster (trivial) e, considerando que N seja o n4mero de 3ons magn4ticos (Mn^{++}) da amostra,

$$\text{podemos expressar } N_C \text{ da seguinte forma: } N_C = \frac{N p_C(x)}{m_C}.$$

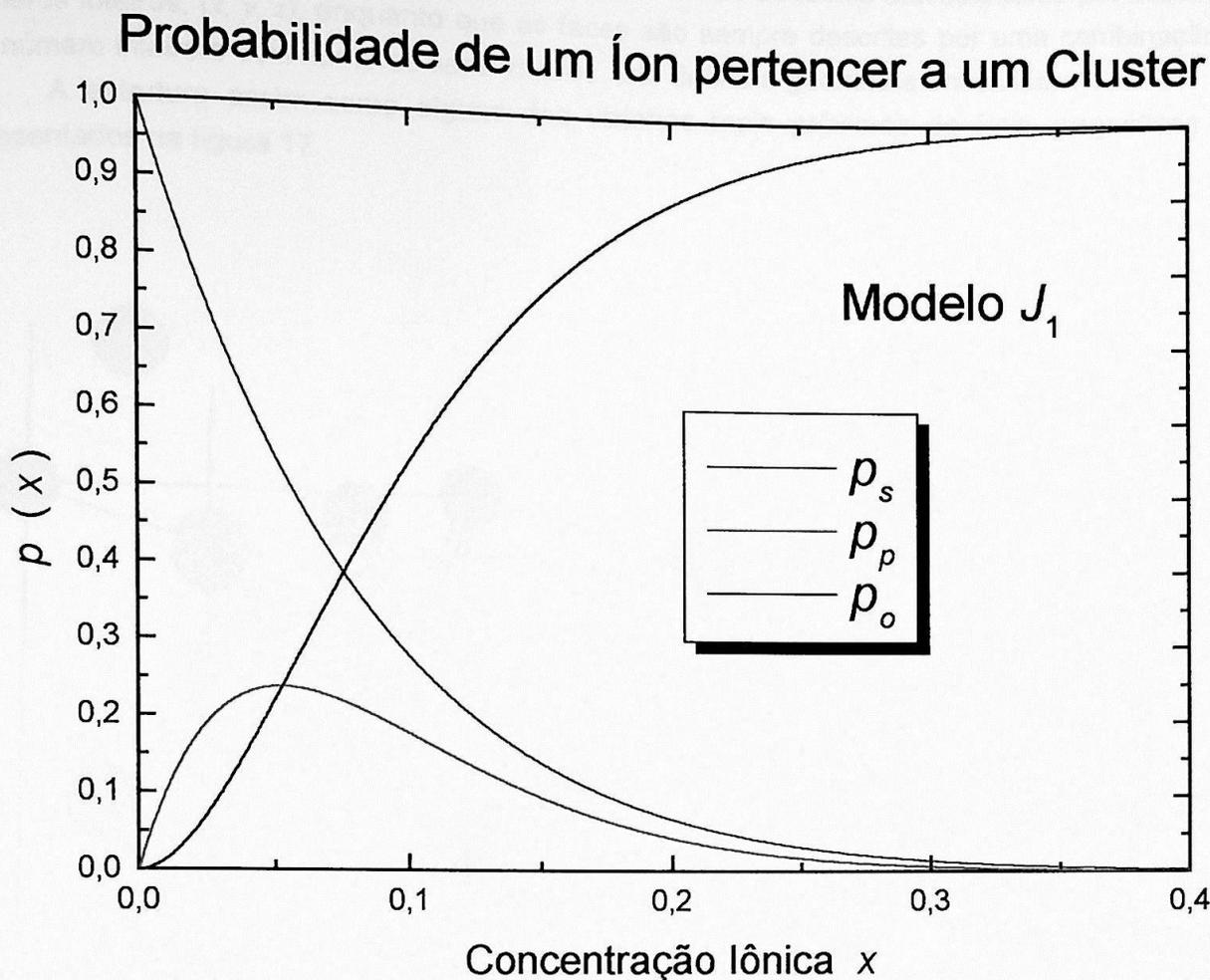


Figura 16: Probabilidade em função da concentração iônica, x , de um íon magnético pertencer aos singles (p_s), pares (p_p) e outros (p_o) clusters no modelo J_1 .

Deste modo teremos que a magnetização, M , definida como sendo momento magnético por íon, ou seja, $\frac{M_T}{N}$, é dada pela expressão (19):

$$M(x, B, T) = \sum_C \frac{p_C(x)}{m_C} M_C(B, T) \quad (19)$$

Tudo o que nos falta agora para expressarmos a magnetização são os parâmetros n e ν da estatística para que $p_C(x)$ fique também totalmente explícito. Para calcularmos estes dois parâmetros da estatística elaboramos um programa que os computa para cada tipo de cluster em qualquer modelo desejado. A obtenção destes 2 parâmetros só é possível com a distinção dos clusters feita através da definição de uma topologia específica para cada cluster em um determinado modelo.

O Mn^{++} está em uma rede CFC. As distâncias entre os vizinhos (íons magnéticos) obedecem um rigoroso padrão. Os vértices dos cubos são descritos univocamente por triades de números inteiros, (x, y, z) , enquanto que as faces são sempre descritas por uma combinação de um número inteiro e dois números semi-inteiros. Isto define a geometria envolvida.

A estrutura assim como alguns dos vizinhos mais próximos de íons magnéticos são apresentados na figura 17.

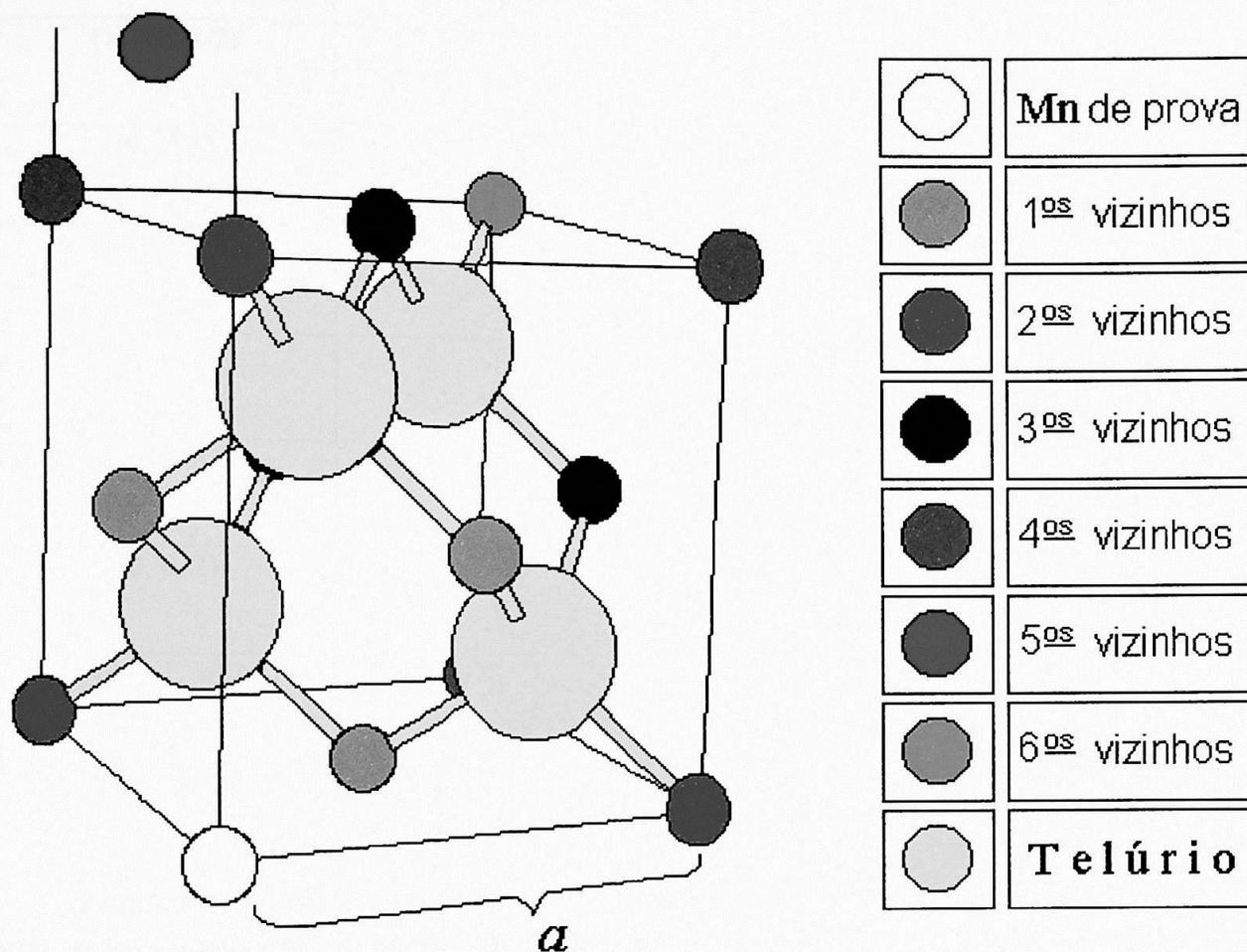


Figura 17: Estrutura cúbica da blenda de zinco para o $Cd_{1-x}Mn_xTe$ com os seis primeiros vizinhos discriminados.

A tabela 6 traz a lista dos dez primeiros tipos de ligações na rede CFC. Esta tabela também mostra que a topologia é capaz de distinguir mesmos vizinhos como é o caso do nono vizinho que aqui é dividido em dois tipos: o tipo 9 e o tipo 10. Estes dois diferentes tipos são considerados diferentes pela topologia.

Tabela 6: Ligações na rede CFC entre os íons magnéticos de Mn^{++} .

$(\pm x, \pm y, \pm z)$	$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$	Tipo	Quantidade
(0, 1/2, 1/2)	$\sqrt{\frac{1}{2}}$	1	12
(0, 0, 1)	$\sqrt{\frac{2}{2}} = 1$	2	6
(1, 1/2, 1/2)	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	3	24
(0, 1, 1)	$\sqrt{\frac{4}{2}} = \sqrt{2}$	4	12
(0, 1/2, 3/2)	$\sqrt{\frac{5}{2}}$	5	24
(1, 1, 1)	$\sqrt{\frac{6}{2}} = \sqrt{3}$	6	8
(1, 1/2, 3/2)	$\sqrt{\frac{7}{2}}$	7	48
(0, 0, 2)	$\sqrt{\frac{8}{2}} = 2$	8	6
(0, 3/2, 3/2)	$\sqrt{\frac{9}{2}}$	9	12
(2, 1/2, 1/2)		10	24

Definimos “topologia” como sendo uma lista dos números que simbolizam as ligações entre os íons. Definimos, também, “topologia simplificada” como sendo a lista das interações não nulas que os íons têm entre si.

Tomemos como um exemplo para a topologia o caso de um quarteto genérico (íons A, B, C e D). Ele será descrito por 6 números. Estes 6 números serão as ligações A-B, A-C, A-D, B-C, B-D e C-D, ou seja, listamos todas as ligações do primeiro átomo, depois as ligações remanescentes do segundo átomo e assim por diante.

Na figura 18 mostramos como rotulamos um cluster. Primeiramente enumeramos os íons magnéticos arbitrariamente. Isto nos leva ao “rótulo” 1 3 4 1 3 3 para este cluster. Esta “etiqueta”, entretanto, deve ser padronizada para evitar que o mesmo cluster tenha mais de um rótulo fazendo com que seu peso estatístico seja calculado erroneamente.

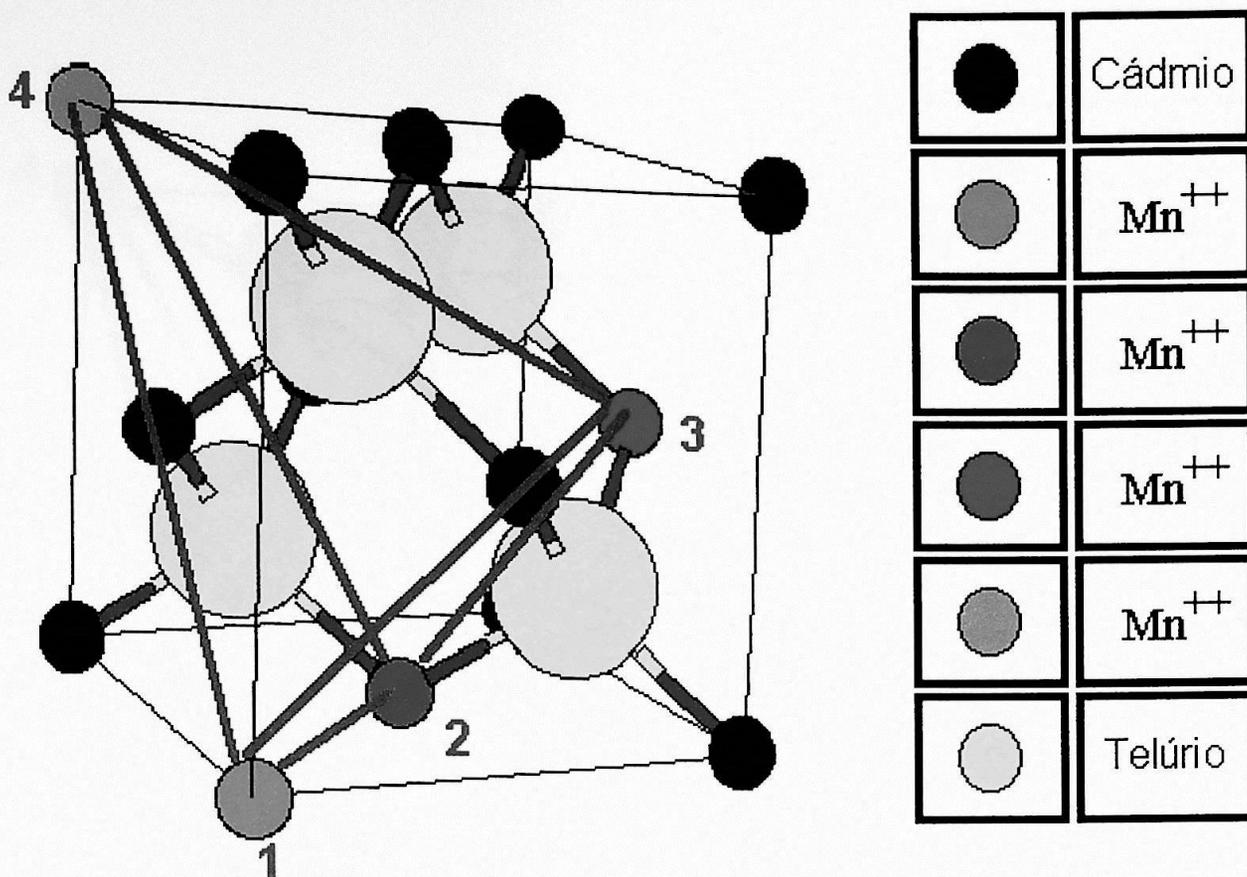


Figura 18: Um cluster do tipo quarteto no modelo J_1 - J_2 - J_3 - J_4 .

Para padronizá-la (a “etiqueta”) basta observar o íon que contém a maior quantidade de menores ligações e o renomeamos como íon de número 1. O íon que apresentar a segunda maior quantidade de ligações menores será o de número 2 e assim por diante. Os íons magnéticos são ordenados de acordo com as ligações que possuem. Na figura 18 o íon de número 1 possui as ligações J_1 , J_3 e J_4 , ou seja, 134 com os outros íons. O número 134 é a lista de suas ligações em ordem crescente. De forma análoga o íon 2 associa-se ao número 113, o íon 3 com o número 133 e o íon 4 com o número 334. Ordenando estes 4 números em ordem crescente teremos a sequência 113, 133, 134 e 334. Desta forma os íons são renomeados de modo que o íon 1 agora é o íon 3; o íon 2 é o íon 1; o íon 3 é agora o 2 e o íon 4 permanece como 4. Este renomeamento é apresentado na figura 19. Agora este quarteto está univocamente rotulado pela sequência de números 1 1 3 3 3 4. Quando há ambigüidade o critério de “desempate” é fixar os íons de menor numeração que sejam os íons ambíguos e seguir com a etiquetagem adiante. Isto nos levará ou a um mesmo número (por exemplo, para quartetos será um número de seis dígitos) ou a dois números distintos. No caso onde chegamos a números distintos escolhemos o menor. Para números idênticos tomamos o primeiro pois ambos representam o mesmo cluster.

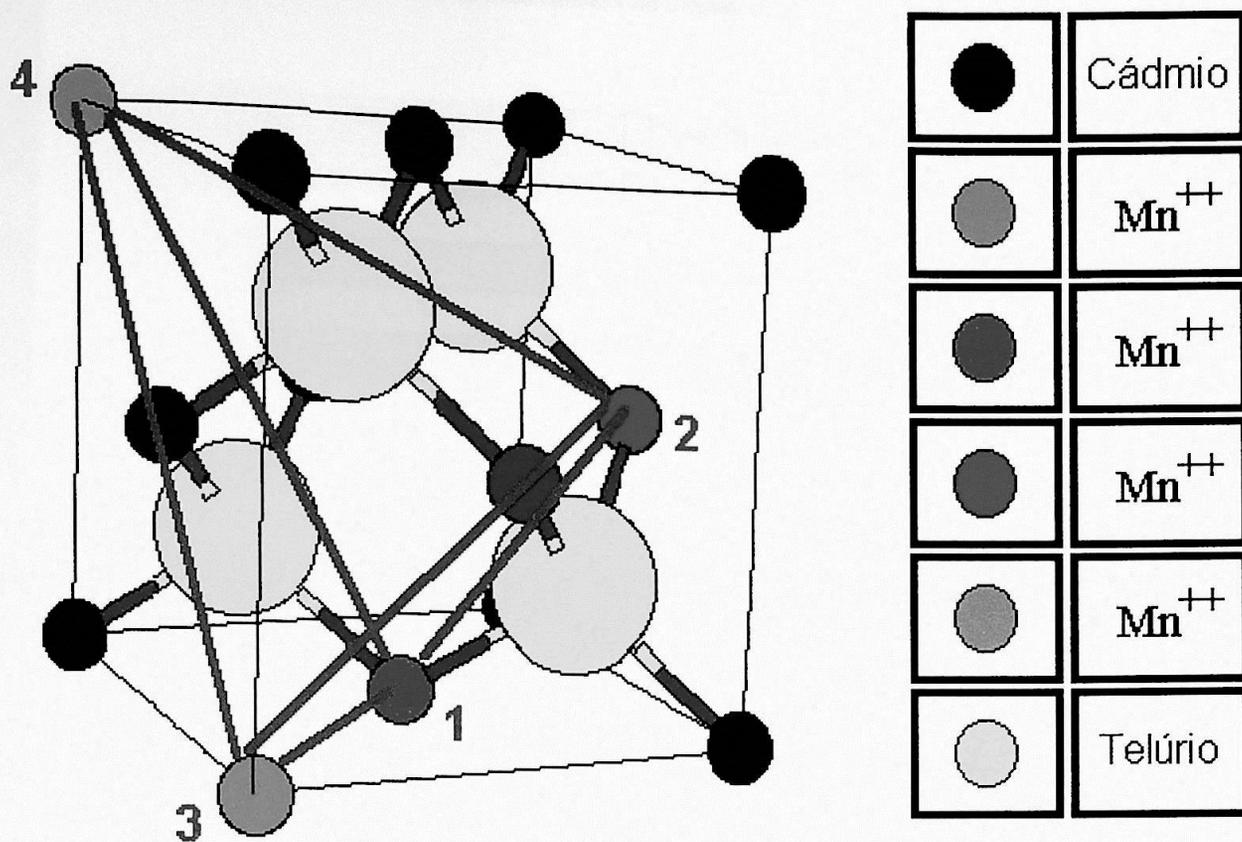


Figura 19: Um quarteto no modelo J_1 - J_2 - J_3 - J_4 devidamente rotulado como 1 1 3 3 3 4.

Seus parâmetros n e ν , para a equação (18), são $n=192$ e $\nu=114$. Estes são os dados relevantes deste cluster. Uma vez que estes parâmetros estejam sob controle e todos os clusters tenham seus pesos estatísticos computados corretamente nos é possível descrever a magnetização da amostra através da expressão (19). O modelo de clusters, portanto, desempenhou seu papel em sua plenitude.

A tabela 7 traz os parâmetros n e ν , da estatística, a topologia e a topologia simplificada para todos os pequenos clusters do modelo J_1 .

Para o modelo J_1 - J_2 - J_3 - J_4 a quantidade de diferentes clusters é muito extensa, de modo que não os especificaremos um por um como foi feito para o modelo J_1 .

Tabela 7: Parâmetros da estatística de pequenos clusters no modelo J_1 .

<i>n</i>	<i>v</i>	Topologia	Topologia Simplificada	Tipo
S i n g l e s				
1	12	-	0	-
P a r e s				
12	18	1	1	-
T r i p l a s				
36	23	1 1 2	1 1 0	aberta
72	24	1 1 3		
18	24	1 1 4		
24	22	1 1 1	1 1 1	fechada
Q u a r t e t o s				
48	28	1 1 2 2 1 5	1 1 0 0 1 0	linha
192	29	1 2 1 1 3 3		
192	29	1 2 1 1 3 5		
96	29	1 2 1 1 4 5		
96	30	1 1 3 3 1 4		
96	30	1 1 3 3 1 5		
96	30	1 1 3 3 1 6		
96	30	1 1 3 3 1 7		
192	30	1 3 1 1 4 7		
24	30	1 1 4 4 1 9		
12	26	1 1 2 2 1 1	1 1 0 0 1 1	quadrado
48	28	1 1 1 2 2 4	1 1 1 0 0 0	hélice
96	29	1 1 1 2 3 3		
32	30	1 1 1 3 3 3		
192	27	1 1 1 1 2 3	1 1 1 1 0 0	funil
96	28	1 1 1 1 3 3		
192	28	1 1 1 1 3 4		
48	26	1 1 1 1 1 2	1 1 1 1 1 0	Triângulo duplo
48	26	1 1 1 1 1 3		
8	24	1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1	tetraedro

Da tabela 7 constatamos que, para o modelo J_1 , existem os seguintes tipos de clusters:

- singles: 1 único tipo (1 íon magnético sem nenhum outro íon magnético como seu primeiro vizinho; um íon isolado);
- pares: 1 único tipo (2 íons ligados por uma interação J_1);
- triplas: 2 tipos (a aberta e a fechada) que podem se subdividir em 4 tipos) (4 tipos que são descritos por 2 hamiltonianas);
- quartetos: 6 tipos de quartetos que podem ser classificados em em 20 tipos distintos (20 tipos descritos por 6 hamiltonianas).

Nas figuras 20 e 21 mostramos um desenho esquemático dos vários tipos de clusters mostrados na tabela 7. A esfera sólida representa o íon magnético de Mn^{++} e o traço que os une simboliza uma interação de troca não nula entre eles.

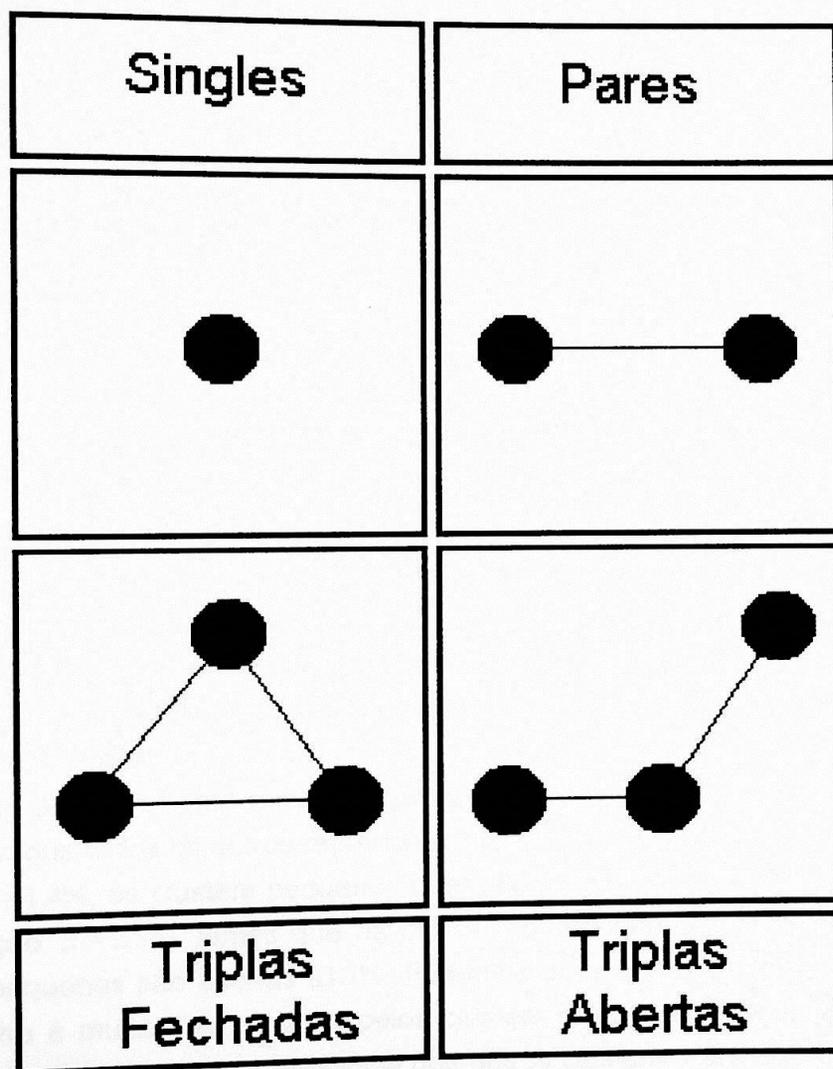


Figura 20: Todas os possíveis tipos de singles, pares e triplas no modelo J_1 , em uma rede CFC.

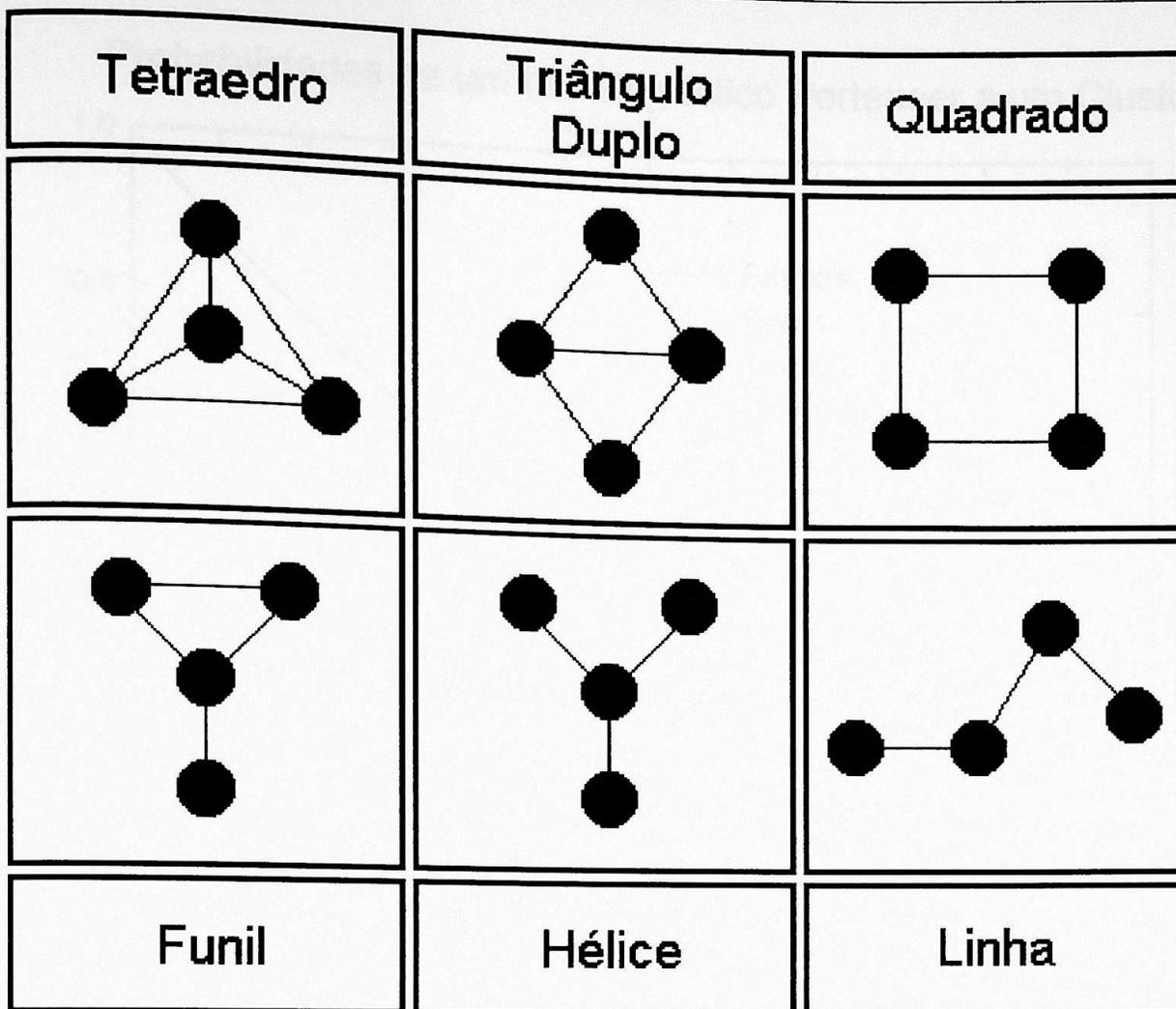


Figura 21: Todas as possíveis tipos de quartetos no modelo J_1 em uma rede CFC.

Na tabela 8, listamos as quantidades relevantes sobre o modelo $J_1-J_2-J_3-J_4$, tais como quantas diferentes topologias existem no modelo $J_1-J_2-J_3-J_4$, quantas topologias simplificadas, etc.. É visível um grande contraste quando comparados os modelos J_1 com o modelo $J_1-J_2-J_3-J_4$.

Na figura 22, mostramos as curvas de probabilidade de um íon magnético pertencer a um determinado cluster no modelo $J_1-J_2-J_3-J_4$.

Os clusters pequenos (até quartetos) representam 99.3% (valores lidos da figura 22) da amostra enquanto que todos os outros representam apenas 0.7% quando $x = 0.6\%$ (regime de alta diluição). Para $x = 1.4\%$, os clusters pequenos caem para 90% e os outros são 10%. Para nossa maior concentração, $x = 2.5\%$, temos que os outros representam significativos 36.3% enquanto que os clusters pequenos são apenas 63.7%. Podemos dizer que para concentrações da ordem de 0.5% a amostra é muito bem descrita pelos clusters pequenos. Porém, quando aumenta a concentração iônica fica evidente a relevância dos outros clusters. Para cuidar das contribuições destes outros clusters, fora dos regimes de alta diluição, recorreremos a um tratamento alternativo que denominamos de “estatística hierarquizada”.

Probabilidades de um Íon Magnético Pertencer a um Cluster

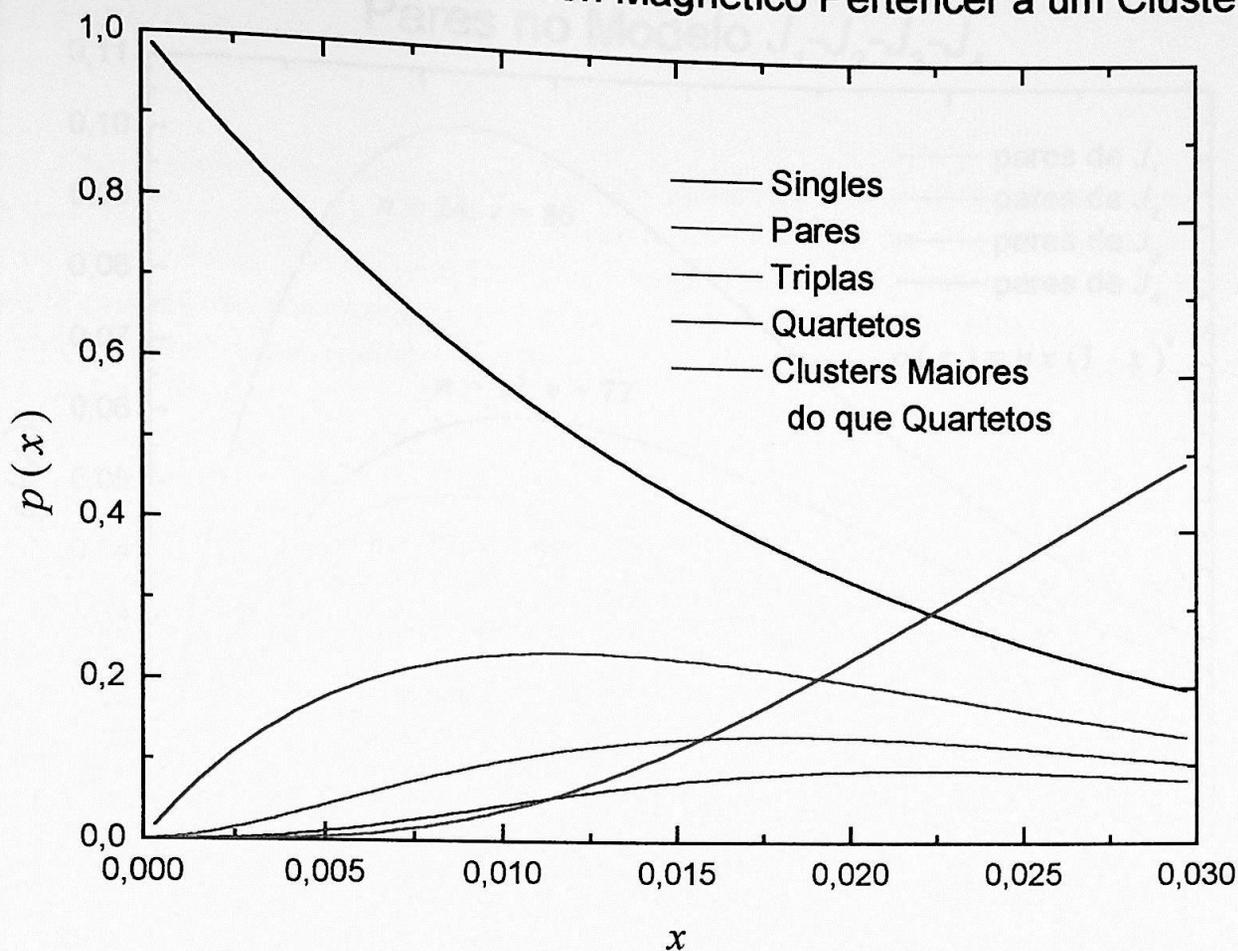


Figura 22: Probabilidades de um íon magnético pertencer aos diferentes tipos de clusters no modelo $J_1-J_2-J_3-J_4$.

Tabela 8. Estatística de pequenos clusters antiferromagnéticos para o modelo J_1 e para o modelo $J_1-J_2-J_3-J_4$.

	a^*		b^*	
	Modelo J_1	Modelo $J_1-J_2-J_3-J_4$	Modelo J_1	Modelo $J_1-J_2-J_3-J_4$
Singles	1	1	1	1
Pares	1	4	1	4
Triplas	4	39	2	21
Quartetos	20	1080	6	230

a^*) Aqui estão tabelados os valores referentes a quantos tipos de clusters temos quando são consideradas todas as ligações (topologia).

b^*) Aqui estão tabelados os valores referentes a quantos tipos de clusters temos quando são consideradas somente as ligações do modelo (topologia simplificada). É o número de diferentes hamiltonianas para cada cluster terá.

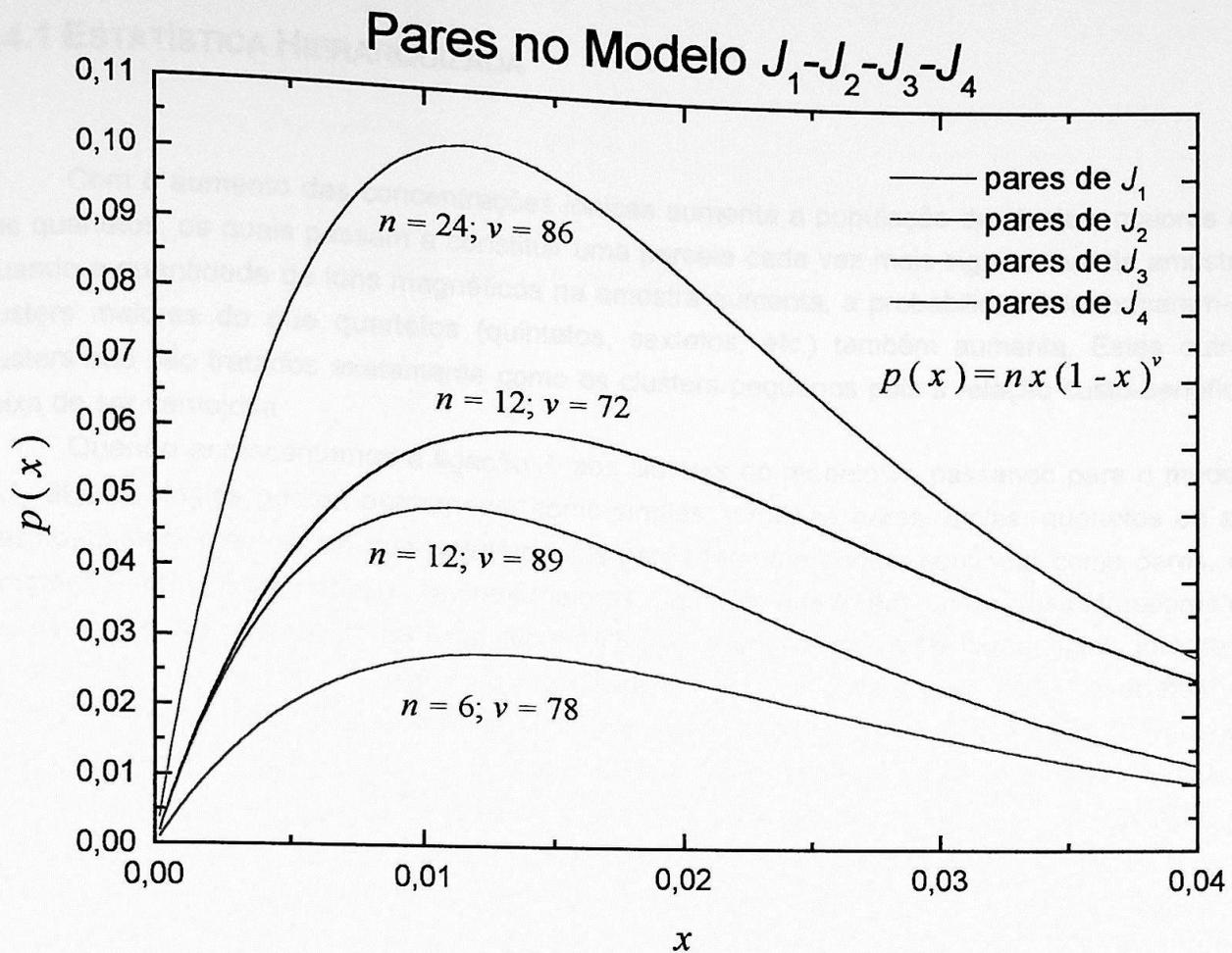


Figura 23: Probabilidades de um íon magnético pertencer aos pares no modelo $J_1-J_2-J_3-J_4$.

É importante ressaltar a grande importância dos pares. Este tipo de cluster, o par, quando em regime de alta diluição é quem dita o comportamento da curva de magnetização. Na figura 23 mostramos a probabilidade de ocorrência dos pares. Observando a figura 22 podemos notar que, em regime de alta diluição, a probabilidade de um íon pertencer aos pares é a maior de todas excluindo-se a probabilidade de pertencer aos singles, os quais não apresentam cruzamentos de níveis energéticos de modo a não contribuir para os degraus de magnetização, que é de onde podemos avaliar as constantes de troca. Na figura 23 mostramos os pares separadamente. Nota-se que os pares relativos aos terceiros vizinhos predominam. Isto explica-se devido à geometria da rede CFC que faz com que a multiplicidade, n , deste cluster seja mais numerosa que a dos outros. Da observação da expressão (18), $p(x) = nx^{m-1}(1-x)^v$, é fácil perceber a forma como n e v influenciam a probabilidade de um íon pertencer a determinado cluster.

2.4.1 ESTATÍSTICA HIERARQUIZADA

Com o aumento das concentrações iônicas aumenta a população de clusters maiores do que quartetos, os quais passam a constituir uma parcela cada vez mais significativa da amostra. Quando a quantidade de íons magnéticos na amostra aumenta, a probabilidade de formarem-se clusters maiores do que quartetos (quintetos, sextetos, etc.) também aumenta. Estes outros clusters não são tratados exatamente como os clusters pequenos pois a relação custo-benefício deixa de ser vantajosa.

Quando acrescentamos a ligação J_2 aos clusters do modelo J_1 , passando para o modelo $J_1\text{-}J_2$, alguns singles podem permanecer como singles, tornar-se pares, triplas, quartetos ou até mesmo clusters maiores do que quartetos. Os pares também podem continuar como pares, ou tornarem-se triplas, quartetos ou clusters maiores. Os pares que forem formar clusters maiores do que quartetos “desaparecem” da estatística. As triplas podem permanecer como triplas, tornarem-se quartetos ou clusters maiores. E os quartetos podem permanecer como quartetos ou tornarem-se clusters maiores. Isto pode acontecer também com todos os clusters de $J_1\text{-}J_2$ quando passamos para o modelo $J_1\text{-}J_2\text{-}J_3$. O mesmo acontece quando passamos de $J_1\text{-}J_2\text{-}J_3$ para $J_1\text{-}J_2\text{-}J_3\text{-}J_4$. Não computamos a estatística de clusters maiores do que quartetos e por isso a descrição da amostra é prejudicada pois consideramos somente os clusters pequenos.

A idéia consiste em recuperar estes clusters pequenos, que “desapareceram” da estatística indo compor clusters maiores do que quartetos. Esta recuperação é feita aumentando-se artificialmente a população de quartetos. Esta idéia justifica-se pelo fato de que as expressões para os quartetos são as mais próximas, do ponto de vista da complexidade, das possíveis expressões para estes clusters maiores.

Há um critério para decidir qual quarteto terá sua população aumentada para recuperar um determinado tipo de cluster pequeno faltante. O programa que computa a estatística de pequenos clusters é capaz de rastrear para onde foram os clusters de um modelo menor quando passamos para um modelo maior. Por exemplo: imagine que uma tripla de $J_1\text{-}J_2\text{-}J_3$ “desapareça” de nossa estatística quando passamos para o modelo $J_1\text{-}J_2\text{-}J_3\text{-}J_4$. Algumas destas triplas podem ter se tornado alguns tipos de quartetos ou clusters maiores. No caso de ela ter se tornado um cluster maior do que um quarteto, os quartetos que terão sua população aumentada serão aqueles que contiverem a tripla desaparecida e serão aumentados de acordo com sua própria probabilidade de ocorrer na amostra, ou seja, o quarteto que mais aparecer será o que terá sua população mais amplificada.

Esta nova estatística recebe o nome de “estatística hierarquizada” porque o resultado obtido quando se calcula $J_1\text{-}J_2$ e depois $J_1\text{-}J_2\text{-}J_3$ é diferente, por exemplo, de quando se calcula $J_1\text{-}J_3$ e depois $J_1\text{-}J_3\text{-}J_2$. Desta estatística hierarquizada fazem parte os “quartetos corretivos”. Há uma “hierarquia” referente à intensidade da interação de troca pois o número destes quartetos corretivos (essência deste método) muda caso a hierarquia seja desrespeitada.

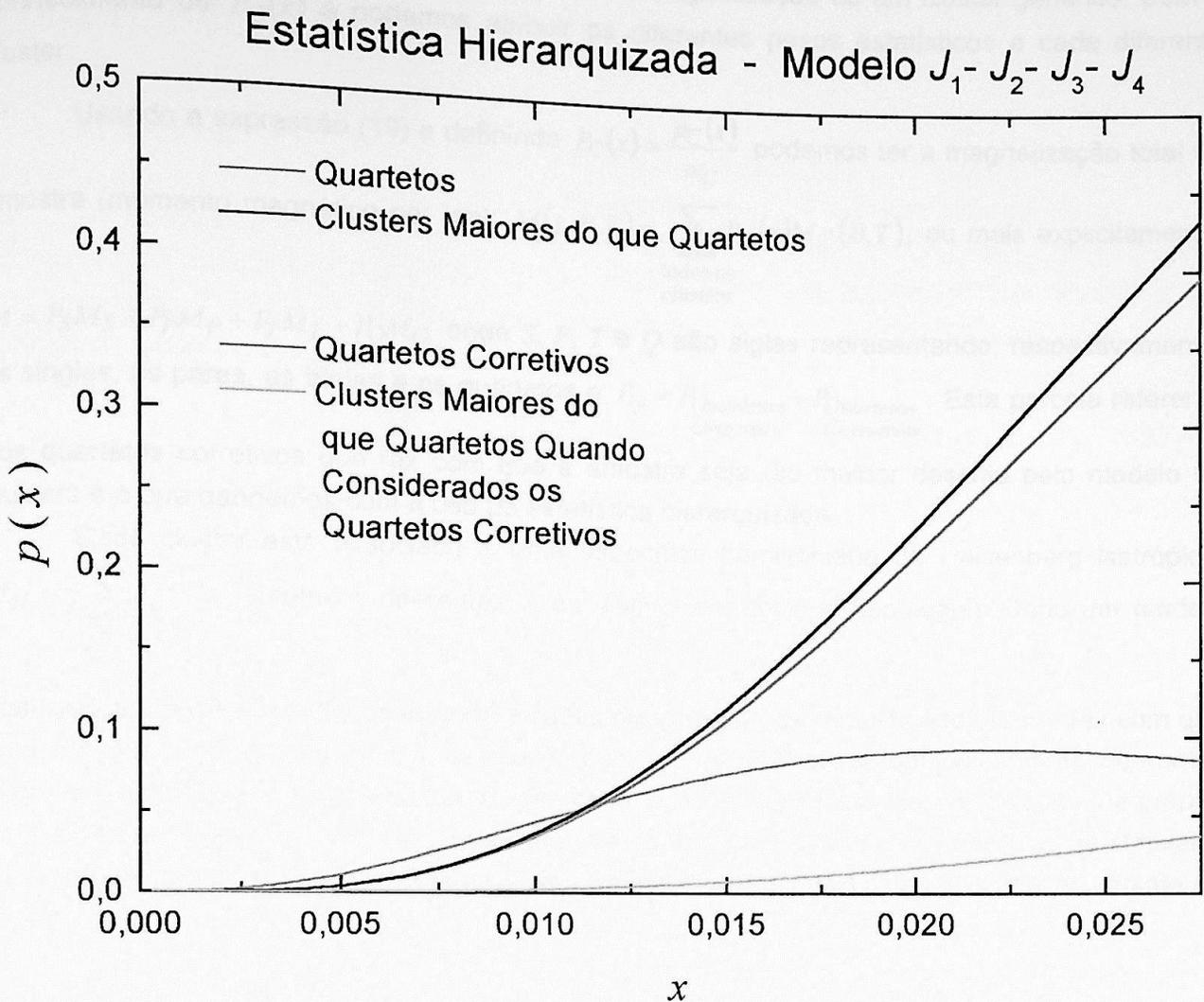


Figura 24: Probabilidades de um íon magnético pertencer aos quartetos e clusters maiores do que quartetos com e sem o tratamento corretivo de recuperação de clusters pequenos.

A melhoria ganha com este processo é ilustrada na figura 24. Quanto menor for o número de clusters maiores do que quartetos, melhor para o cálculo da simulação da curva de magnetização.

Na figura 24 temos que para $x = 0.6\%$ os quartetos são 1.7% e os quartetos corretivos, 0.7%. Os clusters maiores do que quartetos são 0.7% antes da implementação dos quartetos corretivos e depois são 0.035% (praticamente nada). Já para $x = 1.4\%$ os quartetos são 7.1% e os outros 10% (muito). Os quartetos corretivos vão para 9.4% e os outros para 0.6% (muito pouco). Quando $x = 2.5\%$ os quartetos representam 9% e os outros 36.3% (muito). Os quartetos corretivos sobem para 33.4% enquanto que os outros são reduzidos a 2.9% (bastante razoável).

Agora, com a estatística hierarquizada, somos capazes de realmente simular uma curva

de magnetização. A composição da magnetização total da amostra é feita combinando-se conhecimentos sobre a estatística de clusters e a magnetização de um cluster genérico. Com o conhecimento de $P_C(x)$ é podemos atribuir os diferentes pesos estatísticos a cada diferente cluster.

Usando a expressão (19) e definindo $P_C(x) \equiv \frac{p_C(x)}{m_C}$ podemos ter a magnetização total da amostra (momento magnético por íon): $M(x, B, T) = \sum_{\text{todos os clusters}} P_C(x) M_C(B, T)$, ou mais explicitamente:

$M = P_S M_S + P_P M_P + P_T M_T + P_Q M_Q$ onde S, P, T e Q são siglas representando, respectivamente, os singles, os pares, as triplas e os quartetos e $P_Q = P_{\text{Quartetos Originais}} + P_{\text{Quartetos Corretivos}}$. Esta parcela referente

aos quartetos corretivos que faz com que a amostra seja tão melhor descrita pelo modelo de clusters é o que ganhamos com o uso da estatística hierarquizada.

Cada cluster está associado a uma específica hamiltoniana de Heisenberg isotrópica, $H_H = - \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} J_{ij} \bar{S}_i \bar{S}_j$, onde os diferentes J_{ij} as distinguem entre si (topologia). Dado um modelo

qualquer, algumas interações são consideradas nulas (topologia simplificada), o que faz com que uma mesma hamiltoniana possa descrever dois ou mais clusters topologicamente diferentes dentro de uma topologia simplificada. Porém cada um destes clusters tem uma geometria própria e, portanto, parâmetros, n e v , próprios para sua estatística. Agora somos capazes de simular a curva experimental de magnetização de uma amostra de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (mesmo fora do regime de alta diluição).

3 ANÁLISE DOS DADOS EXPERIMENTAIS

As amostras foram caracterizadas, por nossos colaboradores (Y. Shapira e M. T. Liu), na região de alto campo magnético através de um magnetômetro de amostra vibrante (MAV).

Os dados experimentais foram tomados para três amostras de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com diferentes concentrações iônicas ($x = 0.6\%$; $x = 1.4\%$ e $x = 2.5\%$) em nosso refrigerador de diluição a uma temperatura de $T \approx 20$ mK. As curvas de magnetização, M , foram construídas através de medidas capacitivas feitas no magnetômetro de força. As eventuais curvas de susceptibilidade magnética,

$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T$, são as derivadas numéricas dos dados experimentais que representam a magnetização por uma grade onde são projetados os dados experimentais obtidos para o campo magnético.

Como podemos ver na figura 25, a amostra com $x = 2.5\%$ ilustra o perfil típico de nossas medidas (estrutura de rampas de magnetização ao invés de degraus de magnetização). Porém a grande importância desta amostra é que devido a sua alta concentração iônica seu sinal é o mais forte e isto a faz ideal para o estudo dos efeitos anisotrópicos (que podem ser observados na largura do degrau dos pares de J_1). Porém sua baixa diluição iônica faz com que sua estatística seja "pobre" dentro do modelo de clusters o que iria repercutir em simulações teóricas pouco confiáveis, pois é através de comparações entre as simulações teóricas e os dados experimentais que são identificadas as constantes de troca. As simulações teóricas confiáveis assumem uma alta diluição pois são realizadas no modelo de clusters. As amostras com $x = 0.6\%$ e $x = 1.4\%$ são ideais para a análise de vizinhos distantes a baixo campo devido à sua baixa concentração iônica (alta diluição iônica). Uma vez a amostra tendo sido satisfatoriamente descrita neste modelo, nos é possível identificar/rotular as constantes de troca com uma boa confiabilidade através da comparação dos dados experimentais com as simulações teóricas.

Mostraremos como é calculada a concentração iônica, x , em nossas amostras. A concentração iônica é uma peça-chave em nossos estudos. A concentração iônica deve ser baixa o suficiente para tornar viável o uso do modelo de clusters. Pelo mesmo motivo os íons devem distribuir-se de maneira aleatória pelo cristal, pois esta é a única forma de obtermos uma expressão matemática para a estatística (probabilidade de um íon pertencer a um cluster, etc.) que será utilizada na composição da curva que simulará a magnetização. Estamos convencidos, por diversas razões, de que, em nossas amostras, a concentração iônica, x , esteja distribuída de forma suficientemente aleatória pelo cristal de CdTe para que nossos propósitos sejam alcançados.

Pode-se notar em nossas medidas de magnetização que os degraus de magnetização apresentam-se mais largos do que o esperado (o previsto para o tratamento realizado para o caso estritamente isotrópico). Atribuímos este fato a uma anisotropia do tipo Dzyaloshinski-Moriya, a qual alarga os degraus de magnetização sem causar um deslocamento significativo em seu centro. Estimamos, portanto, um valor para a constante anisotrópica de Dzyaloshinski-Moriya para os pares de J_1 em nosso material, o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, usando a amostra com $x = 2.5\%$.

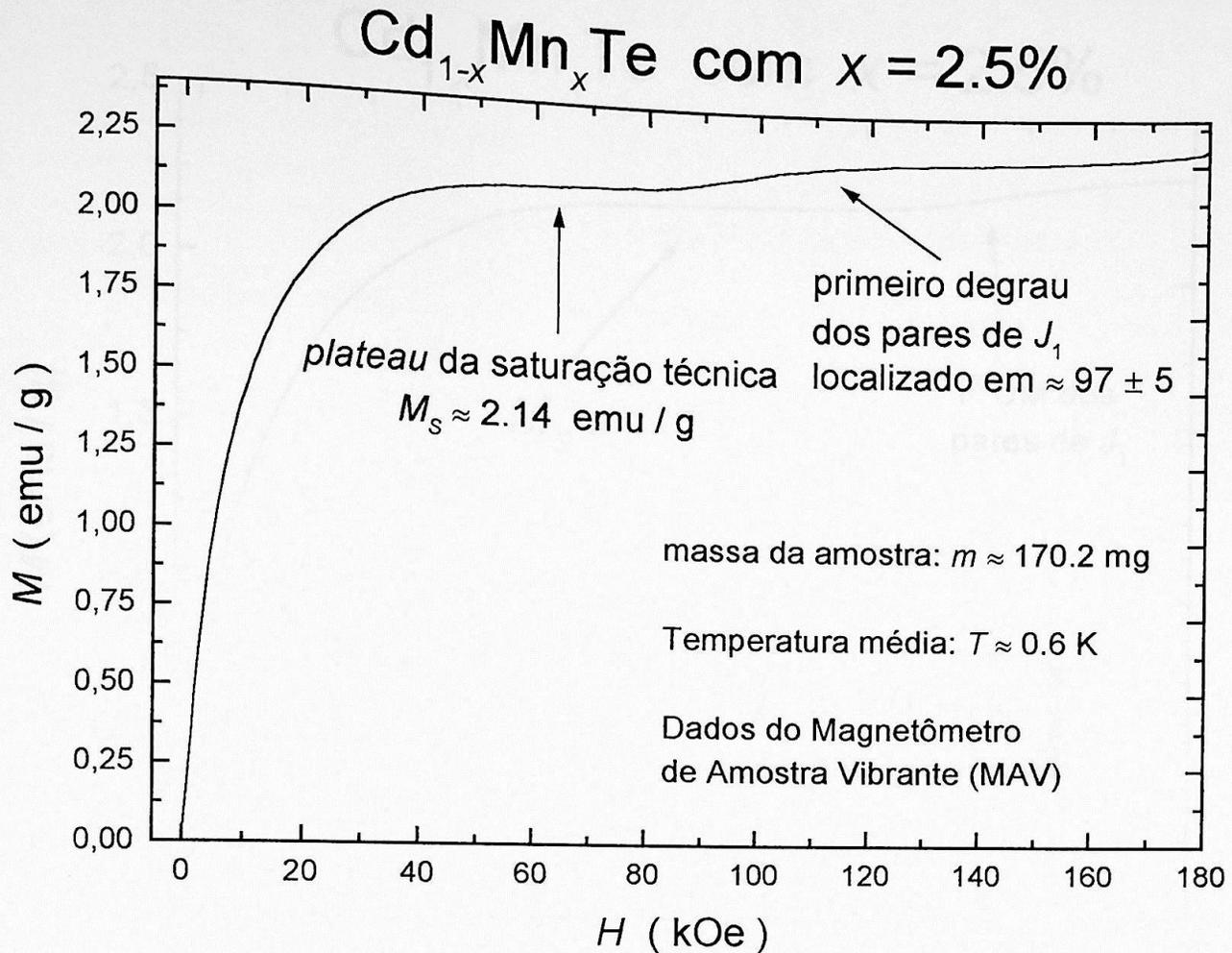


Figura 25: Curva de magnetização da amostra de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 2.5\%$ obtida por nossos colaboradores em um MAV para $T = 0.6$ K. Em destaque a saturação técnica e a altura do primeiro degrau de magnetização dos pares de J_1 .

Estes são os dados experimentais para os valores de alto campo magnético obtidos em um MAV por nossos colaboradores. A saturação técnica é a aparente saturação (*plateau*) que a curva de magnetização apresenta antes do primeiro degrau de magnetização (DM) dos pares no modelo J_1 . O primeiro degrau dos pares de J_1 é mostrado na figura 25. Note que a curva de magnetização na região de campo baixo é arredondada, isto é, apresenta uma estrutura de rampas de magnetização ao invés da estrutura de degraus de magnetização.

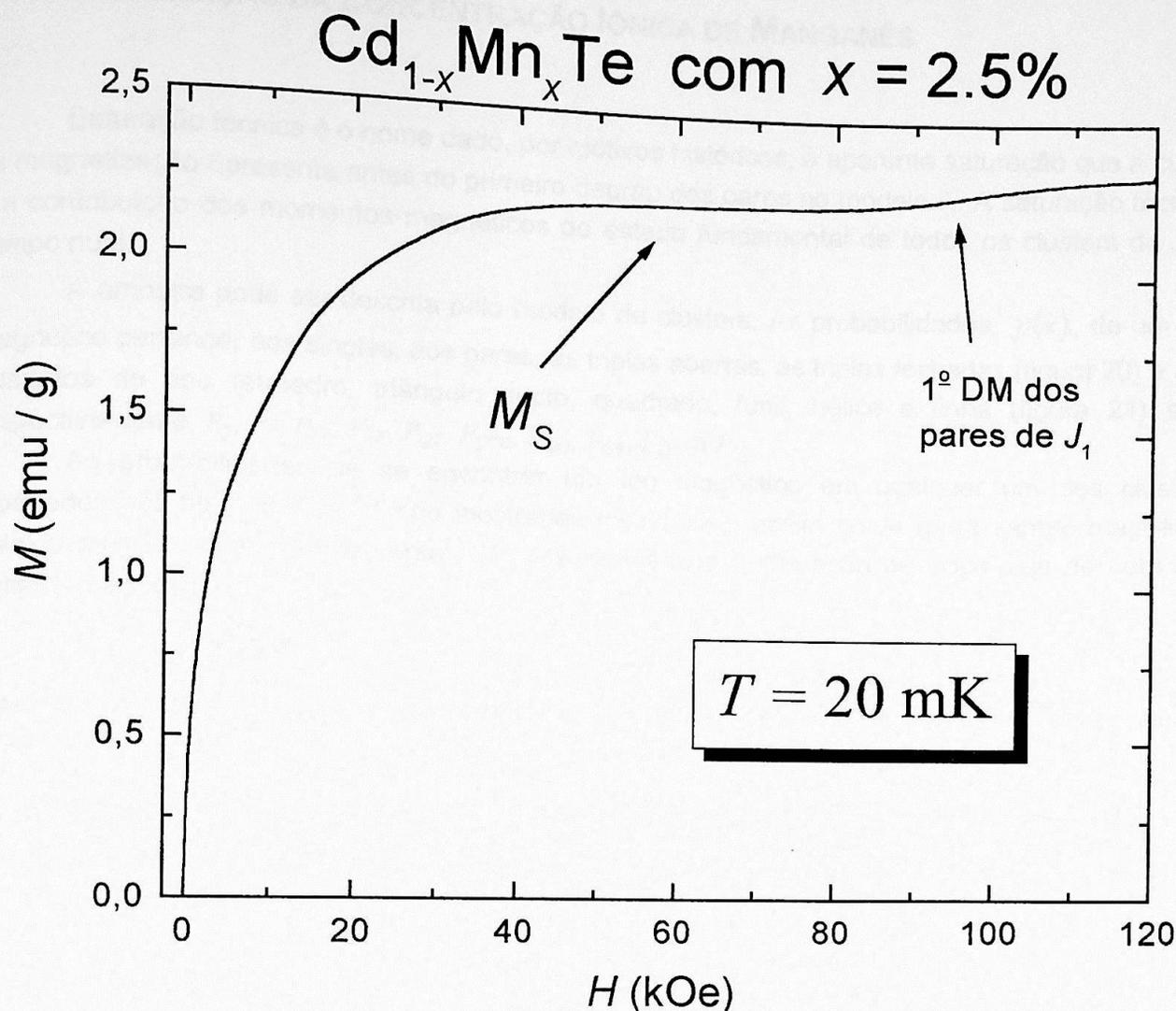


Figura 26: Curva de magnetização da amostra de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 2.5\%$ medida a $T = 20 \text{ mK}$.

Na figura 26 apresentamos uma curva de magnetização medida por nós mesmos em um refrigerador de diluição feito totalmente em plástico. Pode-se notar a estrutura de rampas também aqui presente. Esta curva foi tomada em uma temperatura de aproximadamente 20 mK. Na região de alto campo que conseguimos produzir pode-se identificar o plateau da saturação técnica. Usando o valor obtido em um MAV por nossos colaboradores podemos agora calibrar nossas medidas obtidas no refrigerador de diluição. O plateau de saturação técnica e o primeiro degrau dos pares de J_1 estão indicados na figura 26.

3.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO IÔNICA DE MANGANÊS

Saturação técnica é o nome dado, por motivos históricos, à aparente saturação que a curva de magnetização apresenta antes do primeiro degrau dos pares no modelo J_1 . A saturação técnica é a contribuição dos momentos magnéticos do estado fundamental de todos os clusters de J_1 a campo nulo.

A amostra pode ser descrita pelo modelo de clusters. As probabilidades, $p(x)$, de um íon magnético pertencer aos singles, aos pares, às triplas abertas, às triplas fechadas (figura 20) e aos quartetos do tipo tetraedro, triângulo duplo, quadrado, funil, hélice e linha (figura 21) são, respectivamente, $P_S, P_P, P_{TA}, P_{TF}, P_{QT}, P_{QTD}, P_{QQ}, P_{QF}, P_{QH}$ e P_{QL} .

As probabilidades de se encontrar um íon magnético em qualquer um dos clusters mostrados nas figuras 20 e 21 são mostradas na tabela 9 assim como (para campo magnético nulo) o spin do estado fundamental, S_{T0} , assumindo que a interação de troca seja de natureza antiferromagnética.

Tabela 9: Probabilidades de um íon magnético pertencer a um cluster no modelo J_1 em uma rede CFC de acordo com Bindilatti [1995] e Liu et alii [1996].

Tipos de Cluster	S_{T0}	$p(x)$ rede CFC / modelo J_1
P_S	s	$(1-x)^{12}$
P_P	0	$12x(1-x)^{18}$
P_{TA}	s	$36x^2(1-x)^{23} + 90x^2(1-x)^{24}$
P_{TF}	1/2	$24x^2(1-x)^{22}$
P_{QT}	0	$8x^3(1-x)^{24}$
P_{QTD}	0	$96x^3(1-x)^{26}$
P_{QQ}	0	$12x^3(1-x)^{26}$
P_{QF}	$s - 1/2$	$192x^3(1-x)^{27} + 288x^3(1-x)^{28}$
P_{QH}	$2s$	$48x^3(1-x)^{28} + 96x^3(1-x)^{29} + \dots$ $\dots + 32x^3(1-x)^{30}$
P_{QL}	0	$48x^3(1-x)^{28} + 480x^3(1-x)^{29} + \dots$ $\dots + 600x^3(1-x)^{30}$

A razão entre a saturação técnica e a magnetização máxima é a contribuição dos clusters de J_1 que têm momento magnético não nulo no estado fundamental e a campo nulo. Isto pode ser expresso da seguinte forma:

$$\frac{M_S}{M_{m\acute{a}x}} = \frac{\sum_i S_{T_{0i}} \frac{N p_i(x)}{n_i}}{NS} = \sum_i \frac{S_{T_{0i}} P_i}{n_i S} \quad (20)$$

onde $\frac{N p_i}{n_i}$ é o número de clusters do tipo i que há na amostra, com N sendo o número de íons magnéticos na amostra; p_i a probabilidade de um íon pertencer ao i -ésimo cluster, e n_i o número de íons que constituem este mesmo i -ésimo cluster.

Os clusters de J_1 que contribuem para a razão entre a saturação técnica e a magnetização máxima são os singles, as triplas abertas e fechadas e os quartetos do tipo funil e hélice, ou seja, todos aqueles clusters que têm momento magnético não nulo no estado fundamental e a campo nulo. Este estado fundamental a campo nulo é mostrado na tabela 9, onde estão todos os $S_{T_{0i}}$.

No caso particular do Mn^{++} , com $s = 5/2$, teremos que:

$$\frac{M_S}{M_{m\acute{a}x}} = P_S + \frac{1}{3} P_{TA} + \frac{1}{15} P_{TF} + \frac{1}{5} P_{QF} + \frac{1}{2} P_{QH} + \frac{1}{5} P_{outros} \equiv f(x) \quad (21)$$

O fator $1/5$ é uma correção empírica usada por Shapira [1991]. Esta correção consiste em considerar a contribuição de todos os outros clusters de modo que todas as probabilidades somadas perfaçam um inteiro, ou seja, $\sum_{\text{todos os tipos}} P(x) = 1$. A função P_{outros} é simplesmente um inteiro

subtraído de todos os conhecidos, ou seja, $P_{outros} = 1 - (P_{Singles} + P_{Pares} + P_{Triplas} + P_{Quartetos})$.

Incorporando os devidos $p_i(x)$ teremos que $M_S(x) = f(x) M_{m\acute{a}x}(x)$, onde $f(x)$ e $M_{m\acute{a}x}(x)$ são funções exclusivamente da concentração iônica x .

A magnetização máxima, $M_{m\acute{a}x}(x)$, da amostra ocorre no limite onde o campo magnético é tão intenso que todos os spins da amostra já encontram-se alinhados. A magnetização máxima pode ser expressa em unidades de momento magnético por grama:

$$M_{m\acute{a}x}(x) = \frac{N_A g \mu_B S}{M_{molecular}} x \quad (22)$$

onde a $M_{molecular}$ é a massa molecular do $Cd_{1-x}Mn_xTe$ e é expressa por $M_{molecular} = (1-x)m_{Cd} + xm_{Mn} + m_{Te}$, com as massas atômicas $m_{Cd} = 112.40$ g, $m_{Mn} = 54.938$ g e $m_{Te} = 127.60$ g.

Usando as expressões para $f(x)$ e $M_{m\acute{a}x}(x)$, ou seja, (21) e (22), "plotamos" um gráfico da saturação técnica em função da concentração iônica. Este gráfico é mostrado na figura 27. Deste modo uma medida do valor da magnetização correspondente à saturação técnica, M_S , permite encontrar sua respectiva concentração iônica x .

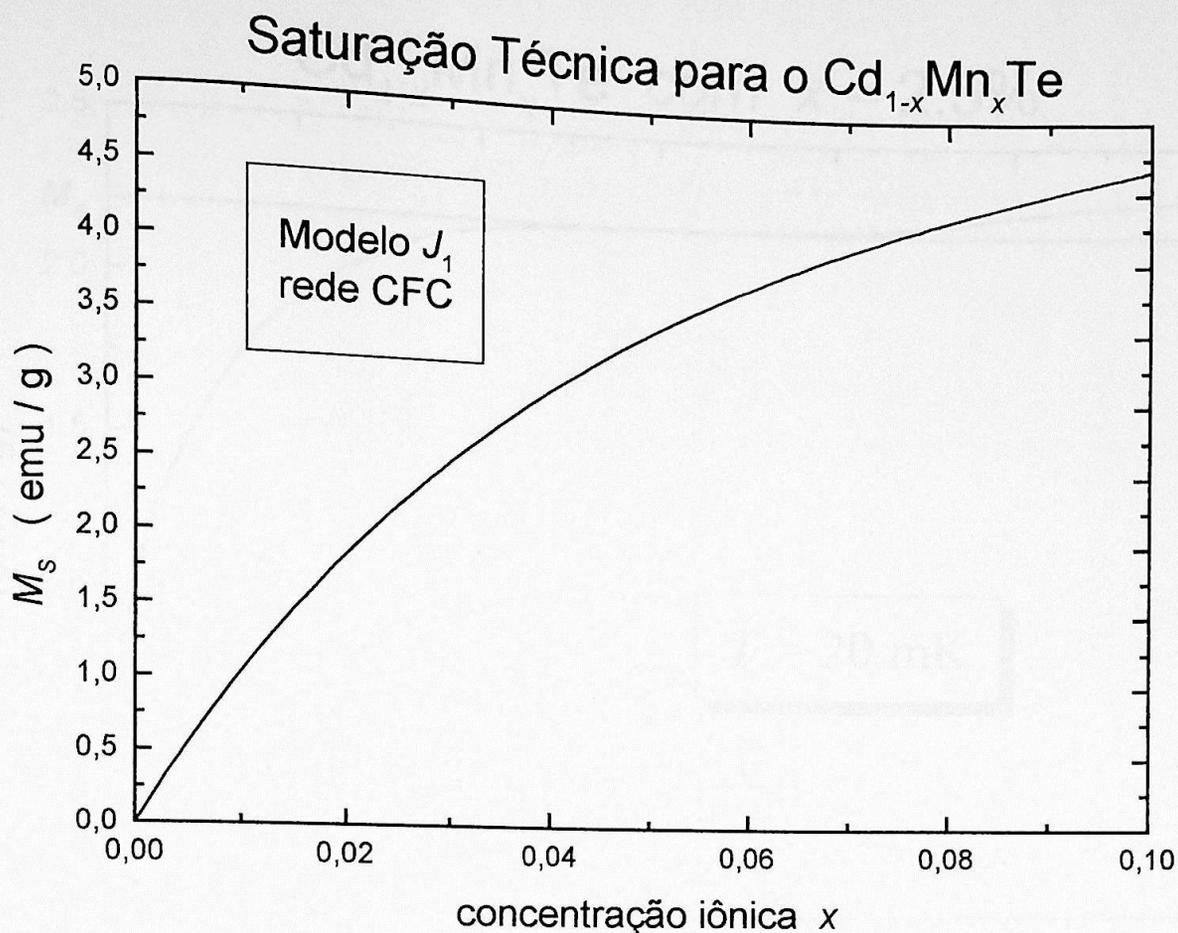


Figura 27: Saturação técnica em função da concentração iônica. Tendo uma medida da magnetização correspondente à saturação técnica é possível conhecer a concentração iônica da amostra. Aqui a curva foi gerada para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, no modelo J_1 , com $s = 5/2$ (Mn^{2+}) e em uma rede CFC.

Na figura 28 apresentamos a curva de magnetização calibrada via saturação técnica ($M_S \cong 2.20 \pm 0.02$ emu/g) e corrigida do diamagnetismo do CdTe.

A correção diamagnética é feita descontando-se da curva de magnetização o diamagnetismo do CdTe, conforme visto anteriormente. A susceptibilidade magnética do CdTe puro usada para esta correção é $\chi \cong -3.6 \times 10^{-7}$ emu/g.

Usamos a saturação técnica M_S para obter a concentração iônica x , supondo a distribuição iônica aleatória. Lendo o valor de M_S na figura 28 e usando a figura 27 que supõe a distribuição aleatória obtemos o resultado para a concentração iônica, $x \cong (2.48 \pm 0.03)\%$.

Nossos valores foram calibrados por valores medidos a $T = 0.6$ K e $T = 1.5$ K em um magnetômetro de amostra vibrante (MAV), que também é conhecido como *vibrating sample magnetometer* (VSM), por nossos colaboradores (Y. Shapira e M. T. Liu em *Francis Bitter National Magnet Laboratory*) para as amostras de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 1.4\%$ e $x = 2.5\%$. O resultado de medidas feitas no MAV já saem calibradas, assim como medidas feitas em um SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*).

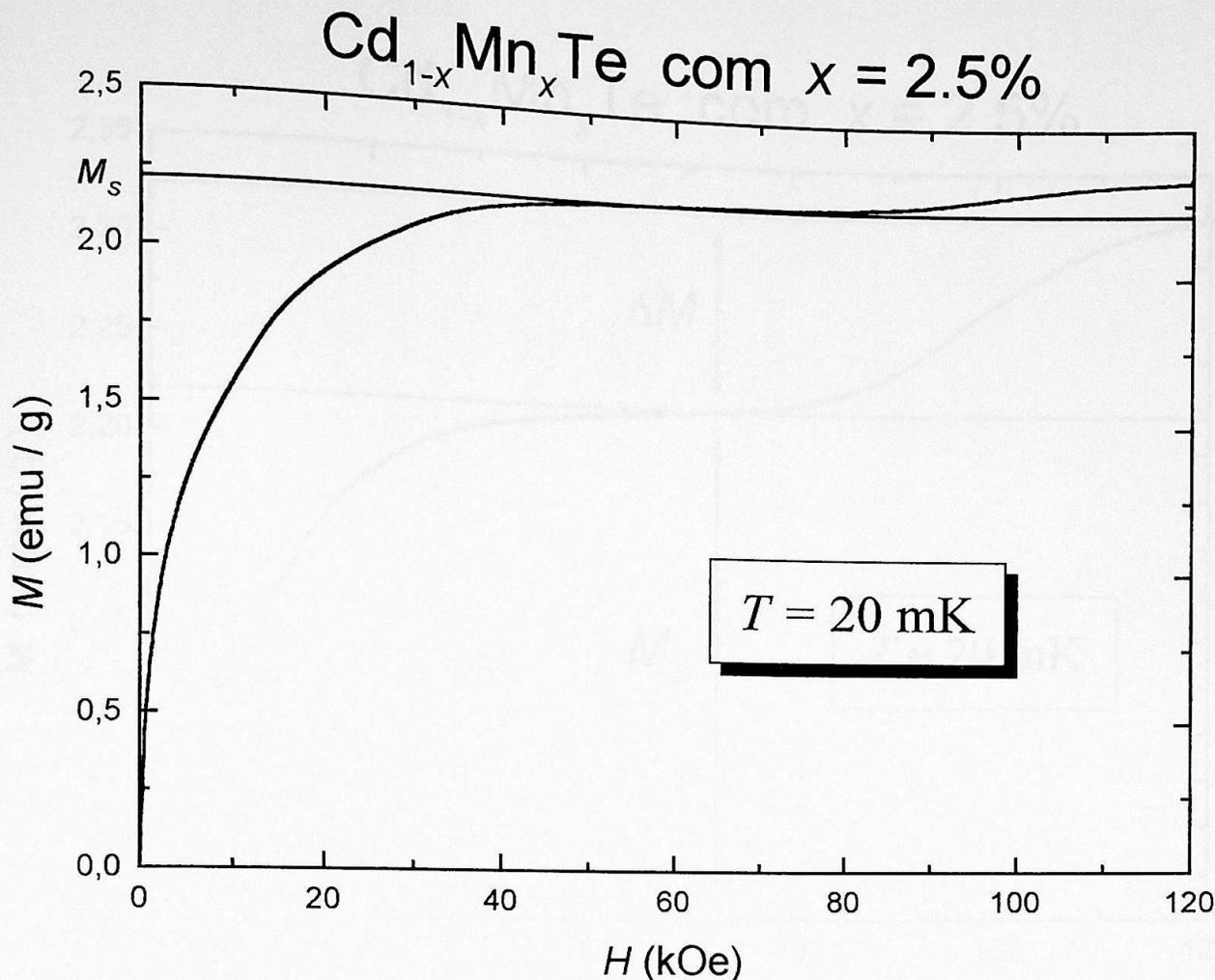


Figura 28: Curva de magnetização da amostra de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 2.5\%$ que será usada para testar a hipótese de distribuição aleatória da impureza magnética. Esta amostra foi medida a $T = 20 \text{ mK}$.

Podemos verificar a consistência da hipótese de entrada aleatória das impurezas magnéticas através da altura observada do 1º degrau de J_1 também. Na figura 29 destacamos a saturação técnica e a altura do degrau de magnetização ΔM visto em nossas medidas. Destes dados estimamos $\frac{\Delta M}{M_S} \cong (4.5 \pm 0.5)\%$.

O acréscimo ΔM na magnetização, devido ao primeiro degrau de J_1 , é mostrado na expressão (23).

$$\frac{\Delta M}{M_S} = \frac{S_{T_0P}}{n_P S} P_P = \frac{1}{2 \times \frac{5}{2}} P_P = \frac{1}{5} P_P \quad (23)$$

onde P_P é a probabilidade de um íon magnético pertencer a um par de J_1 e M_S é a magnetização de saturação. Se a distribuição das impurezas magnéticas for aleatória, a probabilidade P_P é conhecida e pode ser expressa em termos de x .

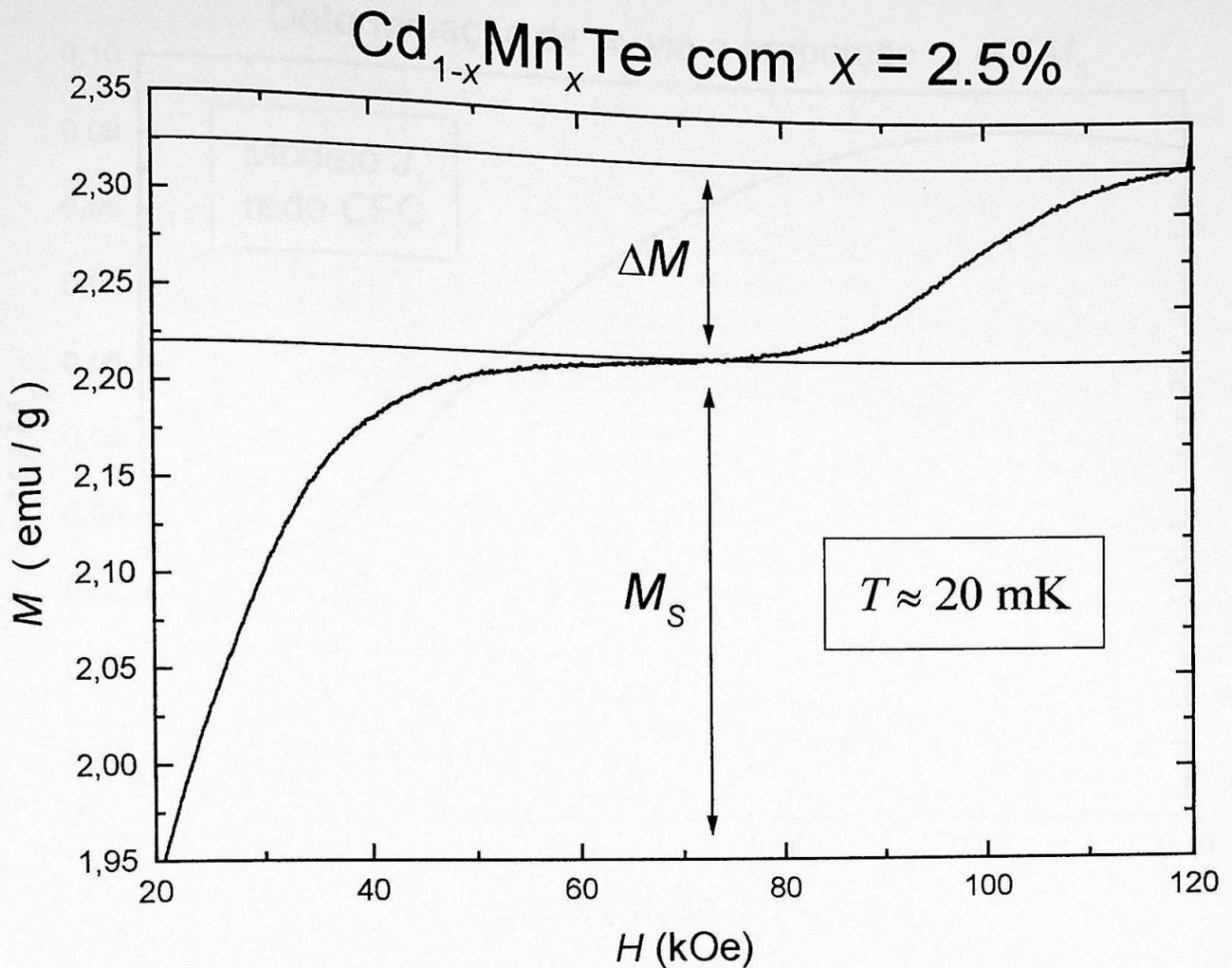


Figura 29: Curva de magnetização da amostra de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 2.5\%$, medida a $T = 20$ mK. Em destaque a saturação técnica e a altura do primeiro degrau de magnetização dos pares de J_1 .

Em outras palavras, este acréscimo deve-se ao fato de que a partir de um determinado ponto do campo magnético, neste caso a partir de 97 ± 5 kOe, os pares de J_1 têm sua mais baixa energia para $s = 1$ ao invés de para $s = 0$ devido ao termo de Zeeman (em baixas temperaturas). Após este cruzamento de níveis de energia, estes pares passam a contribuir para a magnetização total como mostrado na expressão (23).

"Plotamos", na figura 30, um gráfico de $\frac{\Delta M}{M_S} \times x$ para o caso de distribuição aleatória, onde

pode-se ler diretamente a concentração iônica para nossa amostra de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

A altura do degrau observada na figura 29 corresponde a uma concentração iônica $x \cong (2.2 \pm 0.2)\%$ de acordo com a figura 30. Note que a incerteza desta medida é relativamente grande (cerca de 10%), devido à dificuldade em se determinar o início e o fim do degrau de J_1 .

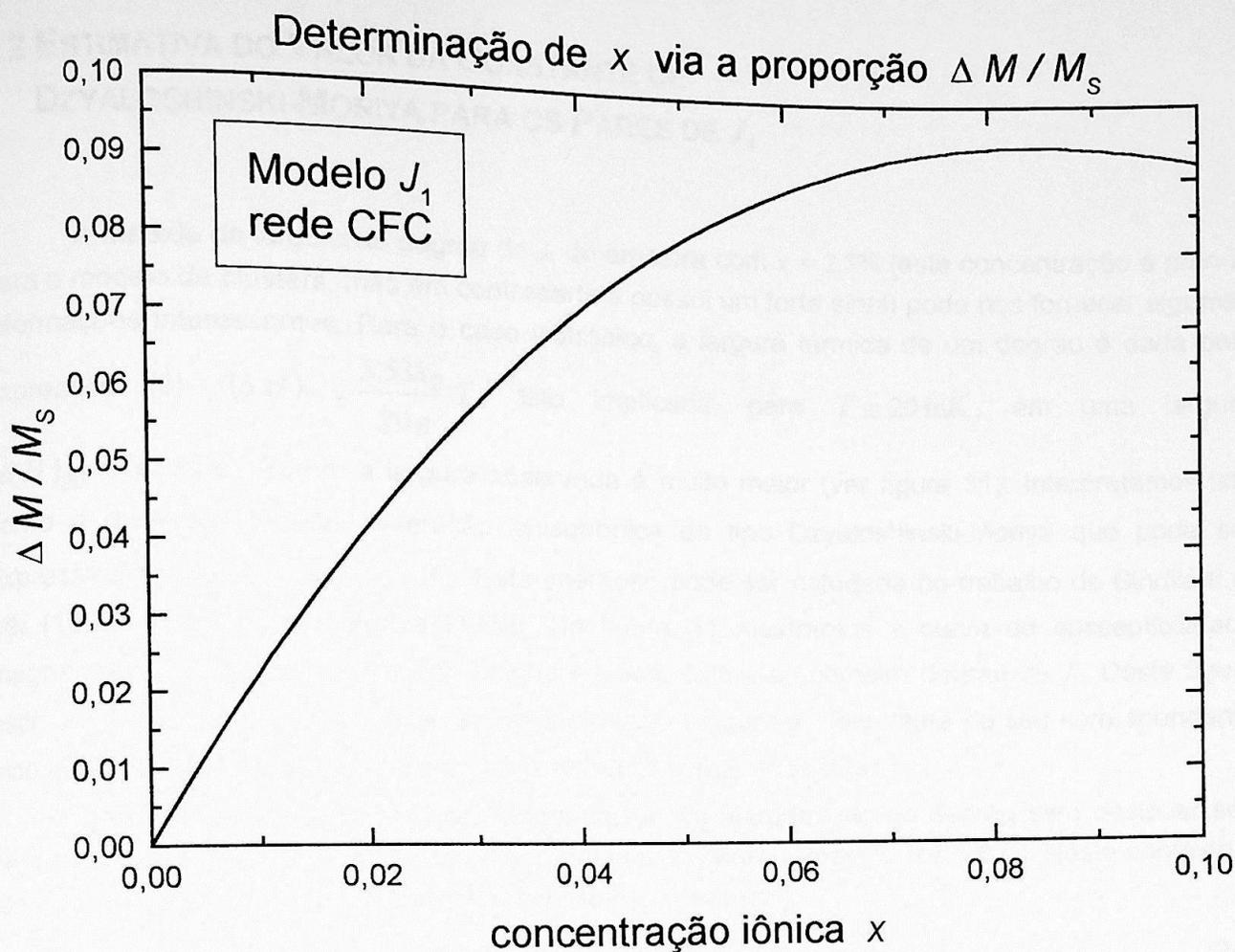


Figura 30: Proporção entre a altura do primeiro degrau de magnetização dos pares de J_1 e a saturação técnica. Esta proporção é calculada no modelo J_1 de uma rede CFC para o $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Pode-se notar uma concordância marginal entre os dois resultados para x (um advindo da saturação técnica M_S e o outro do tamanho do degrau dos pares de J_1 , $\Delta M / M_S$). Ambos partem da hipótese de distribuição aleatória.

Comparando os resultados obtidos para x , concluímos que a distribuição do Mn^{++} no CdTe não é suficientemente aleatória para nossos modelos, pois vemos uma menor concentração iônica derivada do degrau dos pares de J_1 ($x \cong (2.2 \pm 0.2)\%$) do que a encontrada na curva de saturação técnica M_S ($x \cong (2.48 \pm 0.03)\%$). Portanto usaremos o valor $x \cong 2.5\%$ para todos os efeitos.

É válido ressaltar que o primeiro degrau de J_1 encontra-se no lugar esperado. É evidente que a estrutura de degraus de magnetização não encontra-se visível. Mesmo em temperaturas da ordem de vinte milikelvin. Provavelmente devido a algum tipo de anisotropia que seja responsável pelo alargamento dos degraus de magnetização. Adotaremos, portanto um "modelo de estrutura de rampas" para analisar curvas de magnetização que apresentem este perfil.

3.2 ESTIMATIVA DO VALOR DA CONSTANTE DE DZYALOSHINSKI-MORIYA PARA OS PARES DE J_1

A medida da largura do degrau de J_1 da amostra com $x = 2.5\%$ (esta concentração é grande para o modelo de clusters, mas em contrapartida possui um forte sinal) pode nos fornecer algumas informações interessantes. Para o caso isotrópico, a largura térmica de um degrau é dada pela expressão (9): $(\delta H)_T \cong \frac{3.53k_B}{g\mu_B} T$. Isto implicaria, para $T \cong 20$ mK, em uma largura

$(\delta H)_{20} \cong 0.5$ kOe. Porém a largura observada é muito maior (ver figura 31). Interpretamos isto como a presença de uma interação anisotrópica do tipo Dzyaloshinski-Moriya que pode ser expressa por $H_{DM} = -2\vec{D} \cdot \vec{S}_1 \times \vec{S}_2$. Esta interação pode ser estudada no trabalho de Bindilatti *et alii* [1992] e do próprio Moriya [1963]. Na figura 31 mostramos a curva de susceptibilidade magnética, $\partial M / \partial H$, de nossa amostra na região próxima ao primeiro degrau de J_1 . Desta figura estimamos a largura deste degrau de magnetização (largura a meia-altura de seu correspondente pico na susceptibilidade magnética) como sendo $(\delta H)_{DM} \cong 20$ kOe.

A interação de Dzyaloshinski-Moriya causa um alargamento no degrau sem deslocar seu centro. Isto significa que há uma largura intrínseca do degrau (mesmo a $T = 0$ K). Neste contexto o alargamento de um degrau [Bindilatti *et alii*, 1992] é dado por:

$$(\delta H)_{DM} = \frac{3.07}{g\mu_B} |V_{DM}(n)| \quad (24)$$

onde $V_{DM}(n) \equiv \langle s'_T, m'_{s_T} | H_{DM} | s_T, m_{s_T} \rangle$ é o elemento de matriz da interação entre os dois estados relacionados ao n -ésimo degrau de magnetização. Para este elemento de matriz só contribui a componente do vetor \vec{D} perpendicular ao campo magnético aplicado, D_{\perp} . Para o caso, $n = 1$, em que os estados são $s'_T = m'_{s_T} = 1$ e $s_T = m_{s_T} = 0$, o elemento de matriz é

$$\frac{V_{DM}(1)}{D_{\perp}} \cong \sqrt{\frac{35}{6}} \cong 2.415 \quad [\text{Bindilatti et alii, 1992}].$$

Supondo que a largura observada é causada exclusivamente pela interação anisotrópica de Dzyaloshinski-Moriya e usando a expressão (24), fomos capazes de estimar o valor apresentado logo abaixo na expressão (25):

$$\frac{D_{\perp}}{k_B} \approx 0.4 \text{ K} \quad (25)$$

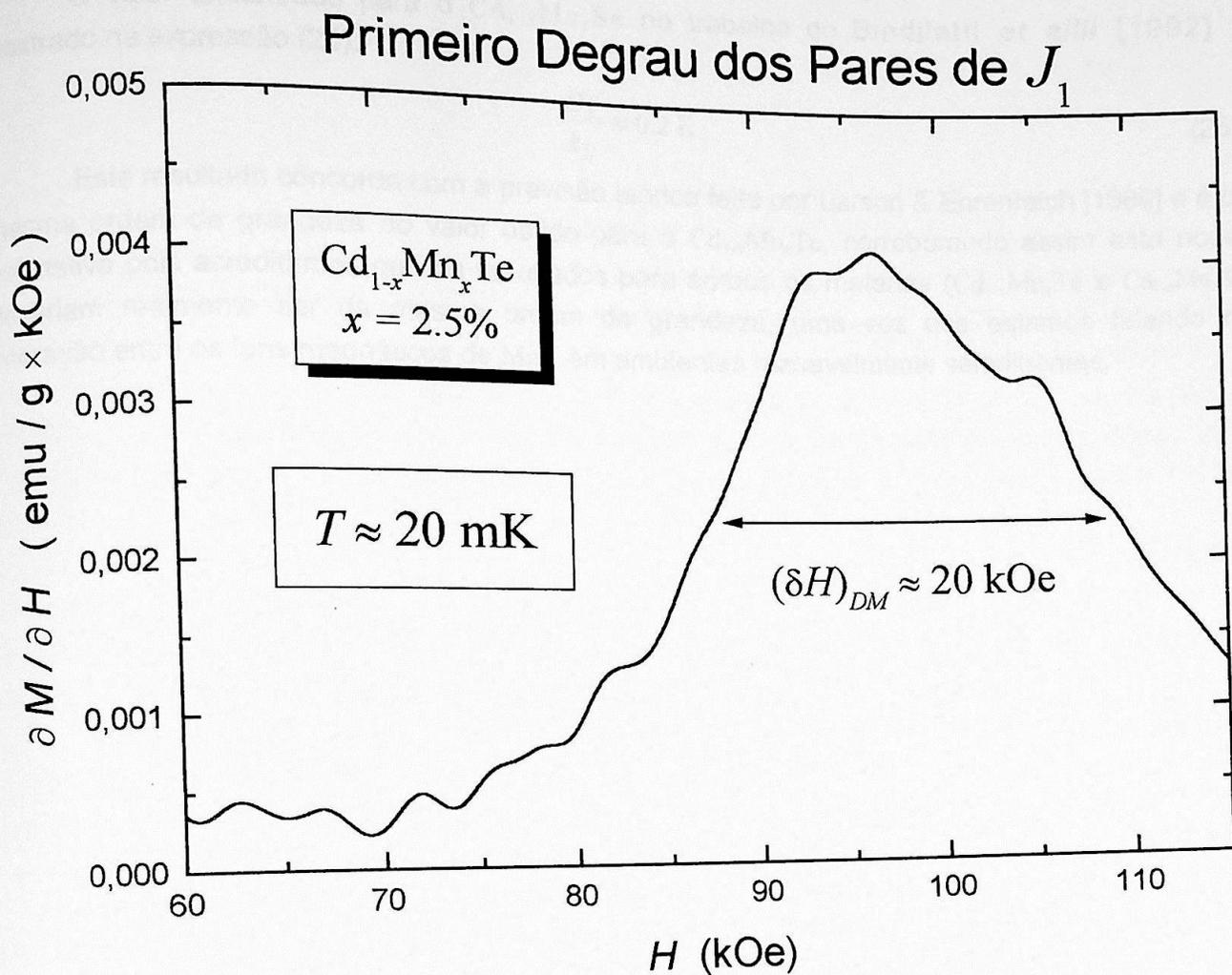


Figura 31: Primeiro degrau dos pares de J_1 a $T = 20$ mK.

O vetor \vec{D} tem uma orientação diferente para cada par de J_1 (é perpendicular ao plano definido pela posição dos dois íons magnéticos e do ânion ligante). Como a orientação do cristal na experiência para $x = 2.5\%$ é desconhecida, o resultado apresentado constitui apenas uma estimativa da constante de Dzyaloshinski-Moriya.

No trabalho de Bindilatti *et alii* [1992] é feita uma estimativa para a constante de Dzyaloshinski-Moriya para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$. Este material encontra-se na estrutura hexagonal da wurtzita. Esta estrutura pode ser visualizada como sendo duas estruturas *hcp* (hexagonal close-packed) deslocadas de um quarto do parâmetro de rede c ao longo do eixo z . Cada uma dessas estruturas *hcp* possuem um diferente tipo de átomo em sua base: o cátion Cd em uma estrutura *hcp* e o ânion Se na outra. A estrutura da wurtzita apresenta 12 primeiros vizinhos que podem ser divididos em dois grupos geometricamente distintos onde 6 estão no mesmo plano do cátion central e os outros 6 estão fora desse plano (3 encontram-se acima deste plano e os outros 3 abaixo).

O valor encontrado para o $Cd_{1-x}Mn_xSe$ no trabalho de Bindilatti *et alii* [1992] é mostrado na expressão (26):

$$\frac{D_{\perp}}{k_B} \approx 0.2 \text{ K} \quad (26)$$

Este resultado concorda com a previsão teórica feita por Larson & Ehrenreich [1989] e é da mesma ordem de grandeza do valor obtido para o $Cd_{1-x}Mn_xTe$, corroborando assim esta nossa estimativa pois acreditamos que os resultados para ambos os materiais ($Cd_{1-x}Mn_xTe$ e $Cd_{1-x}Mn_xSe$) deveriam realmente ser da mesma ordem de grandeza, uma vez que estamos falando da interação entre os íons magnéticos de Mn^{++} em ambientes razoavelmente semelhantes.

3.3 OBTENÇÃO DAS INTERAÇÕES DE TROCA ATRAVÉS DOS DADOS EXPERIMENTAIS

As nossas amostras de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0.6\%$, $x = 1.4\%$ e $x = 2.5\%$ foram fornecidas por nosso colaborador, o professor R. R. Galazka da *Polish Academy of Sciences*, Polônia. A concentração iônica da amostra com $x = 0.6\%$ é baixa o suficiente (regime de alta diluição) para nossos objetivos: a utilização do modelo de clusters para a descrição da amostra, o que torna possível gerar as simulações teóricas para a curva de magnetização com as quais identificaremos as interações de troca. A amostra com $x = 1.4\%$ serve para comparar e confirmar os resultados obtidos para a amostra de $x = 0.6\%$ pois sua concentração iônica também é bastante baixa. Já a amostra com $x = 2.5\%$ teve sua utilidade mostrada nos estudos apresentados nas seções 3.1 e 3.2 desta dissertação.

A figura 32 apresenta a média das curvas de magnetização extraídas dos dados experimentais e normalizadas em função de suas respectivas saturações técnicas, M_S , para as amostras com $x = 0.6\%$, $x = 1.4\%$ e $x = 2.5\%$. Nossas medidas foram tomadas a $T \approx 20$ mK. A figura 32 mostra a concordância entre a estrutura das três diferentes amostras.

Podemos notar, da observação da figura 31, que não há uma estrutura de degraus de magnetização, mas sim uma estrutura de rampas de magnetização. Indicamos na figura 33 o término de três rampas de magnetização. Uma rampa de magnetização é o conjunto formado por uma série de degraus de magnetização de um mesmo cluster, no caso o par. Estes degraus de magnetização possuem uma grande largura, e, portanto, sofrem superposição uns dos outros mesclando-se de modo a formar uma única estrutura em forma de rampa. O último dos degraus de magnetização coincide com o final de sua respectiva rampa de magnetização.

Usaremos a expressão (5), $H_n = \frac{2n|J|}{g\mu_B}$, para relacionar nossas medidas de magnetização

com a constante de troca, pois os pares ditam o comportamento da curva de magnetização para esta faixa de concentração iônica. O final da rampa de magnetização ocorre na posição correspondente ao quinto degrau de magnetização pois $n = 2s = 5$ já que $s = 5/2$ para o Mn^{++} . Para este caso a relação entre a interação de troca, J , e a posição no campo magnético do final da rampa, H_R , é:

$$J = -\frac{g\mu_B}{4s} H_R \quad (27)$$

onde $s = 5/2$; $g = 2$; $\mu_B = 0.0927 \times 10^{-23}$ J/kOe, $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K e H_R é o módulo do campo magnético em kOe na posição correspondente ao final da rampa de magnetização.

Basta associar o H_R de cada diferente final de rampa com sua constante de troca correspondente. A constante de troca (que é usualmente expressa sendo dividida por k_B) em Kelvin com a posição do final da rampa em kOe relaciona-se por:

$$\frac{J}{k_B} = -0.0134 H_R \quad (28)$$

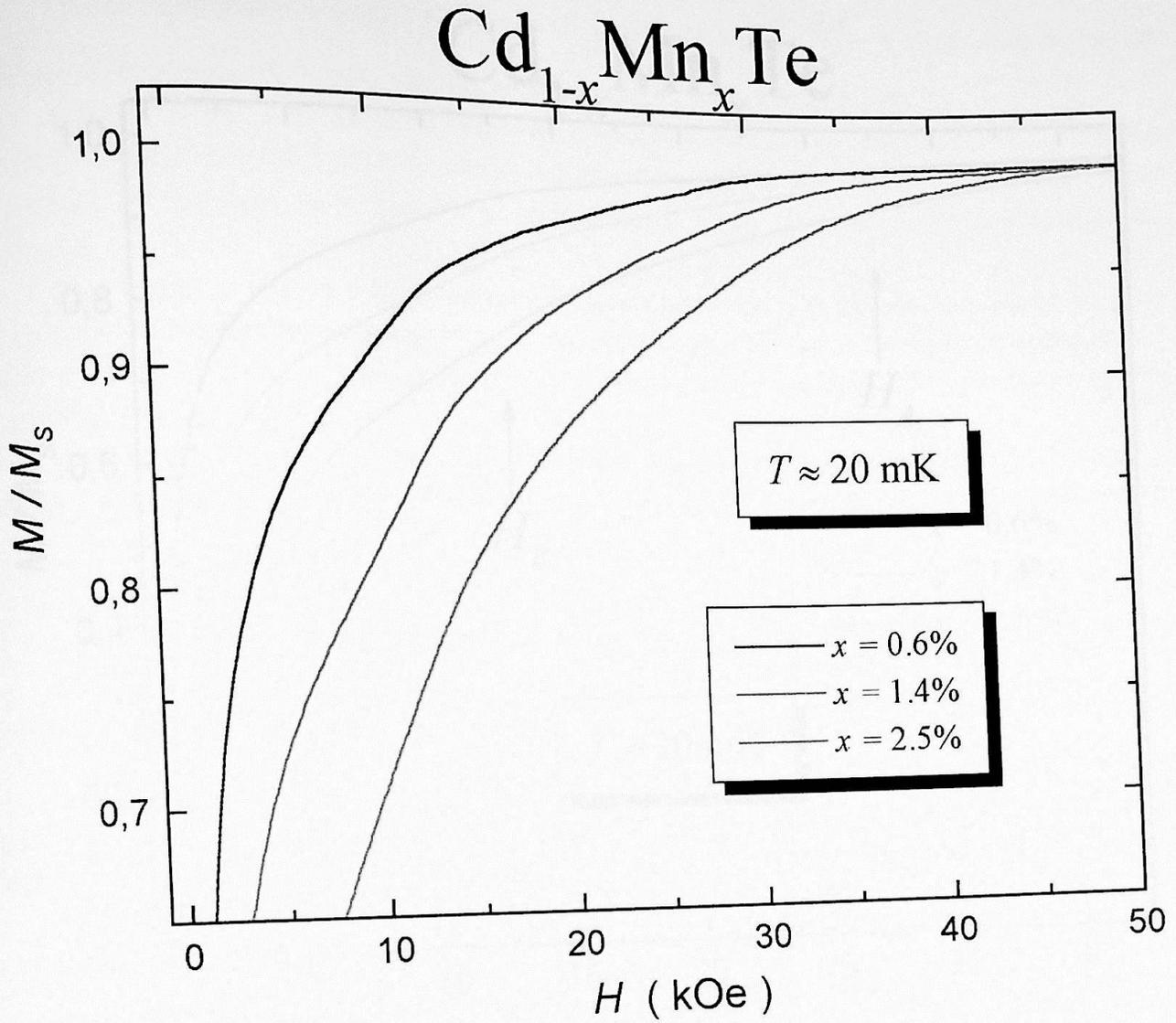


Figura 32: Concordância entre a estrutura das curvas de magnetização feitas com as amostras de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ com $x = 0.6\%$, $x = 1.4\%$ e $x = 2.5\%$ a $T = 20$ mK.

A estrutura de rampas aparece devido ao fato de que há, provavelmente, a presença de uma anisotropia que faz com que os degraus tenham sua largura térmica aumentada sem terem seus centros deslocados. Uma anisotropia do tipo Dzyaloshinski-Moriya causa esse efeito. Supondo que seja uma anisotropia dessa natureza podemos seguramente associar o término da rampa ao último degrau da série pois estamos assumindo que não haverá deslocamentos dos centros dos degraus de magnetização e, conseqüentemente, dos centros dos picos de susceptibilidade magnética.

Podemos notar, da observação da figura 33, que a concentração iônica não causa alteração no término das rampas de magnetização, ou seja, na posição dos DM e, conseqüentemente, a interação de troca independe da concentração iônica x .

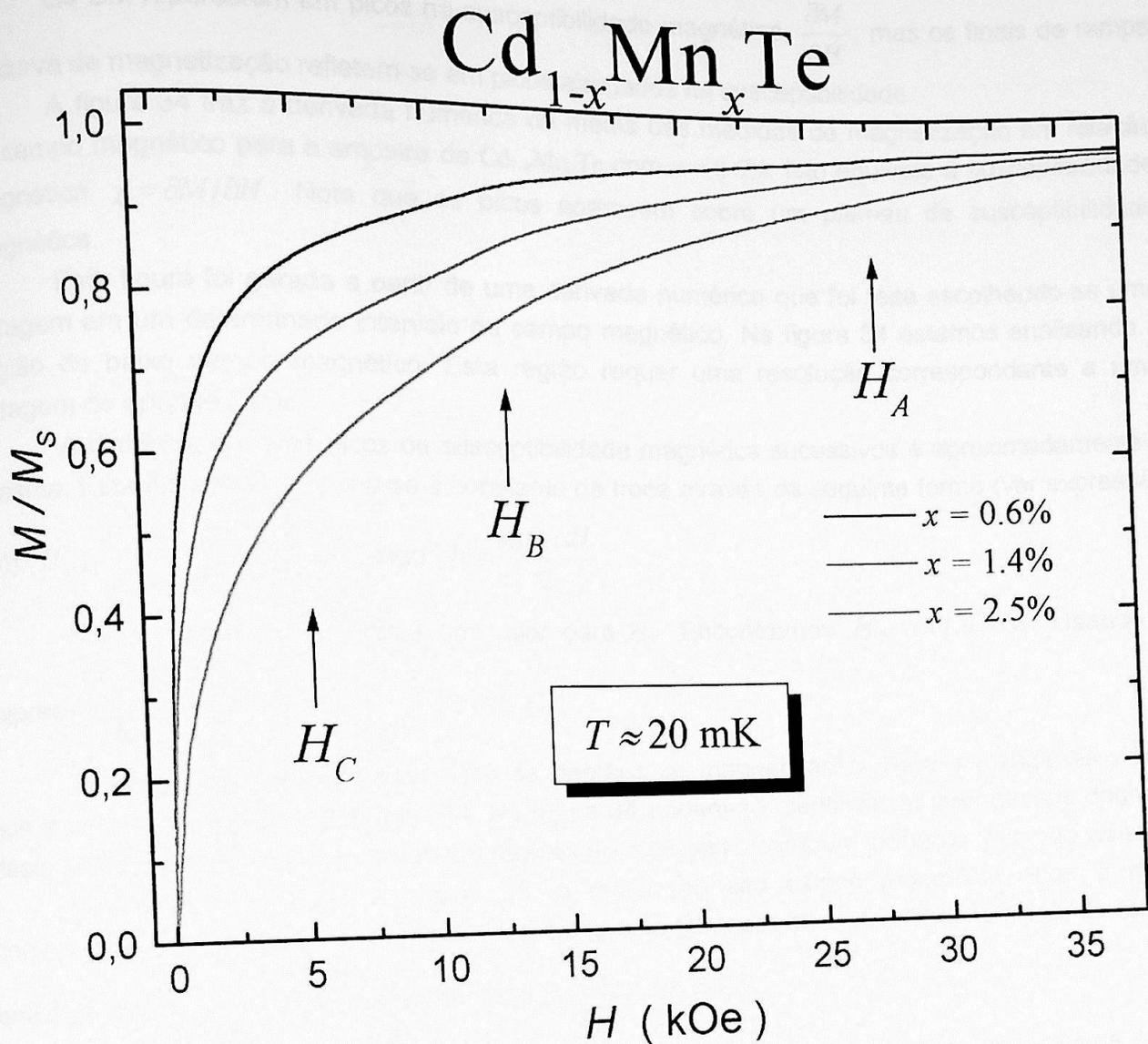


Figura 33: Término das rampas de magnetização para as amostras de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0.6\%$, $x = 1.4\%$ e $x = 2.5\%$ a $T = 20 \text{ mK}$.

O arredondamento que pode ser notado na região de baixo campo magnético é causado pelas contribuições de vizinhos distantes. Estamos assumindo que vizinhos distantes começam a ter interações de troca cada vez menos intensas. De acordo com as expressões (5) e (27) quanto mais fraca a intensidade da interação de troca, menor será o valor do campo magnético em que ocorrerão seus respectivos degraus de magnetização. O mesmo vale para o final da rampa de magnetização.

Desta forma encontramos constantes de troca distintas. Podemos rotulá-las de J_A , J_B e J_C , mas, até este momento, não podemos dizer que interações são estas, ou seja, entre quais vizinhos se dá determinada interação de troca.

Os DM repercutem em picos na susceptibilidade magnética, $\frac{\partial M}{\partial H}$, mas os finais de rampa na curva de magnetização refletem-se em picos alargados na susceptibilidade.

A figura 34 traz a derivada numérica da média das medidas de magnetização em relação ao campo magnético para a amostra de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0.6\%$. Isto equivale à susceptibilidade magnética $\chi = \partial M / \partial H$. Note que os picos aparecem sobre um *plateau* de susceptibilidade magnética.

Esta figura foi gerada a partir de uma derivada numérica que foi feita escolhendo-se uma filtragem em um determinado intervalo de campo magnético. Na figura 34 estamos analisando a região de baixo campo magnético. Esta região requer uma resolução correspondente a uma filtragem de apenas 1 kOe.

A distância entre os picos de susceptibilidade magnética sucessivos é aproximadamente a mesma. Esta distância relaciona-se à constante de troca através da seguinte forma (ver expressão

$$(5)): H_{n+1} - H_n \equiv \Delta H = \frac{2|J|}{g\mu_B}, \text{ logo } |J| = \frac{g\mu_B \Delta H}{2}.$$

Fomos capazes de atribuir um valor para H_B . Encontramos $H_B \cong 11.6$ kOe. Usando a expressão (28) obtemos que $\frac{J_B}{k_B} \cong -0.156$ K.

Devemos atentar para esta série de degraus de magnetização. Para o manganês vimos que a série é composta por cinco DM. Na figura 34 podem-se identificar os três últimos degraus desta série. Os dois primeiros estão em regiões de mais baixo campo e, portanto, não são visíveis.

Analisaremos agora, na figura 35, a região de alto campo magnético onde é mais conveniente usar uma filtragem maior. Usaremos uma filtragem de 2 kOe. Encontramos, de forma análoga, que $H_A \cong 27.4$ kOe e, portanto, que $\frac{J_A}{k_B} \cong -0.367$ K.

Podem-se notar, neste caso também, os últimos três degraus desta série de pares de J_A do manganês.

Como pela análise das curvas de susceptibilidades não nos é possível avaliar H_C teremos que procurar pelo *kink* que é o final da rampa de magnetização em sua curva de magnetização (figuras 32 e 33). Isto é feito na curva de magnetização para a amostra de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0.6\%$. Obtivemos que $H_C \cong 5.4$ kOe e, portanto, $\frac{J_C}{k_B} \cong -0.072$ K.

Usando a expressão (28) e as posições lidas das curvas de magnetização e susceptibilidade magnética podemos listar os finais de rampa e suas respectivas interações de troca (tabela 10).

Nosso próximo passo é fazer a identificação destas interações de troca obtidas de nossas medidas. Isto será feito comparando nossos dados experimentais com simulações teóricas onde as interações de troca são parâmetros controlados.

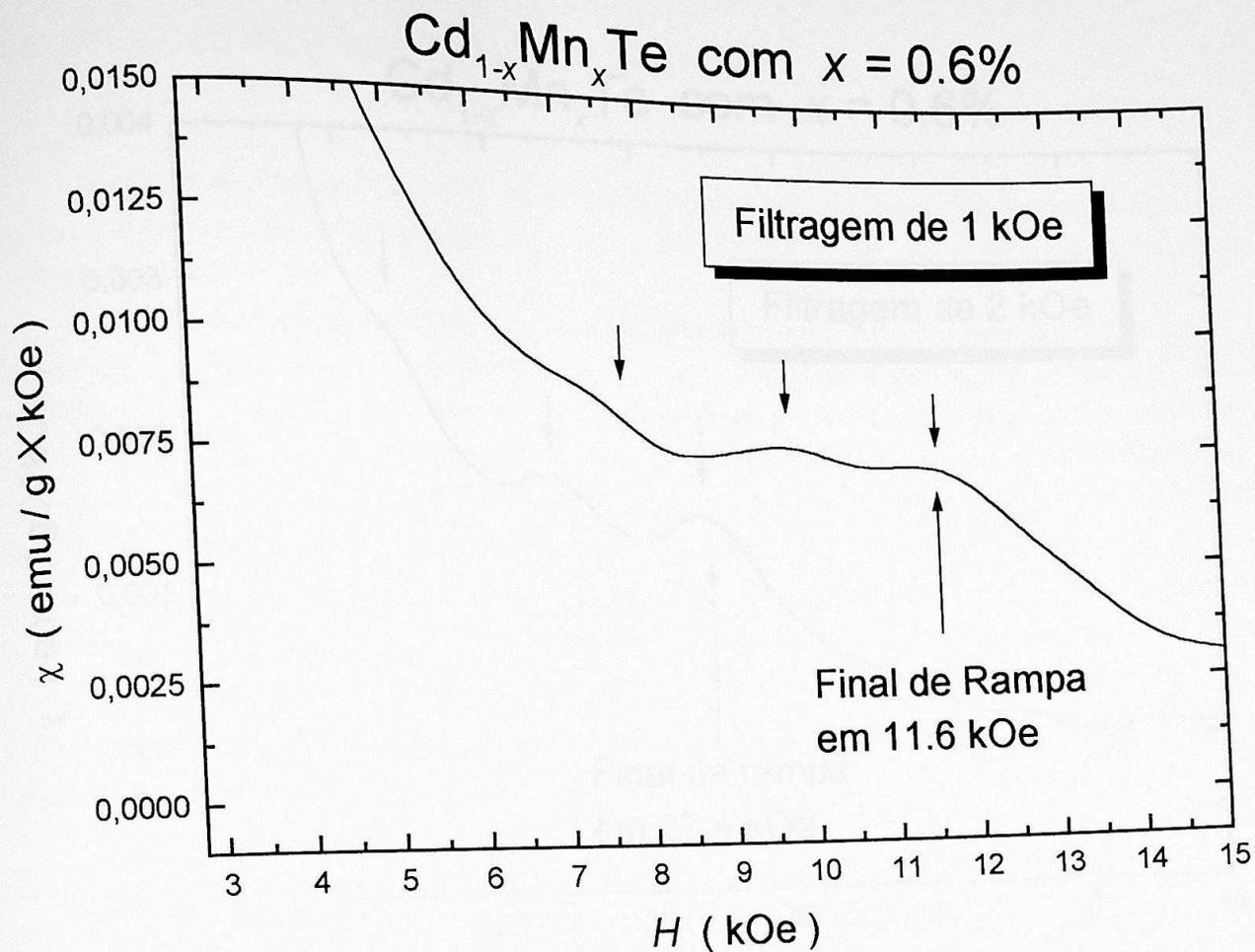


Figura 34: Susceptibilidade magnética da amostra de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0.6\%$ com uma filtragem de 1 kOe para a região de baixo campo magnético.

Tabela 10: Posições dos finais das rampas de magnetização, ou seja, do quinto e último degrau da série de pares de manganês e suas respectivas constantes de troca para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. A posição no campo magnético dos finais das rampas de magnetização coincidem com a posição do último pico da série na susceptibilidade magnética.

Posição do Último Degrau (kOe)	Interação de Troca (K)
$H_A = 27.4 \pm 1.0$	$\frac{J_A}{k_B} = -0.367 \pm 0.014$
$H_B = 11.6 \pm 0.5$	$\frac{J_B}{k_B} = -0.156 \pm 0.007$
$H_C = 5.4 \pm 1.0$	$\frac{J_C}{k_B} = -0.072 \pm 0.014$

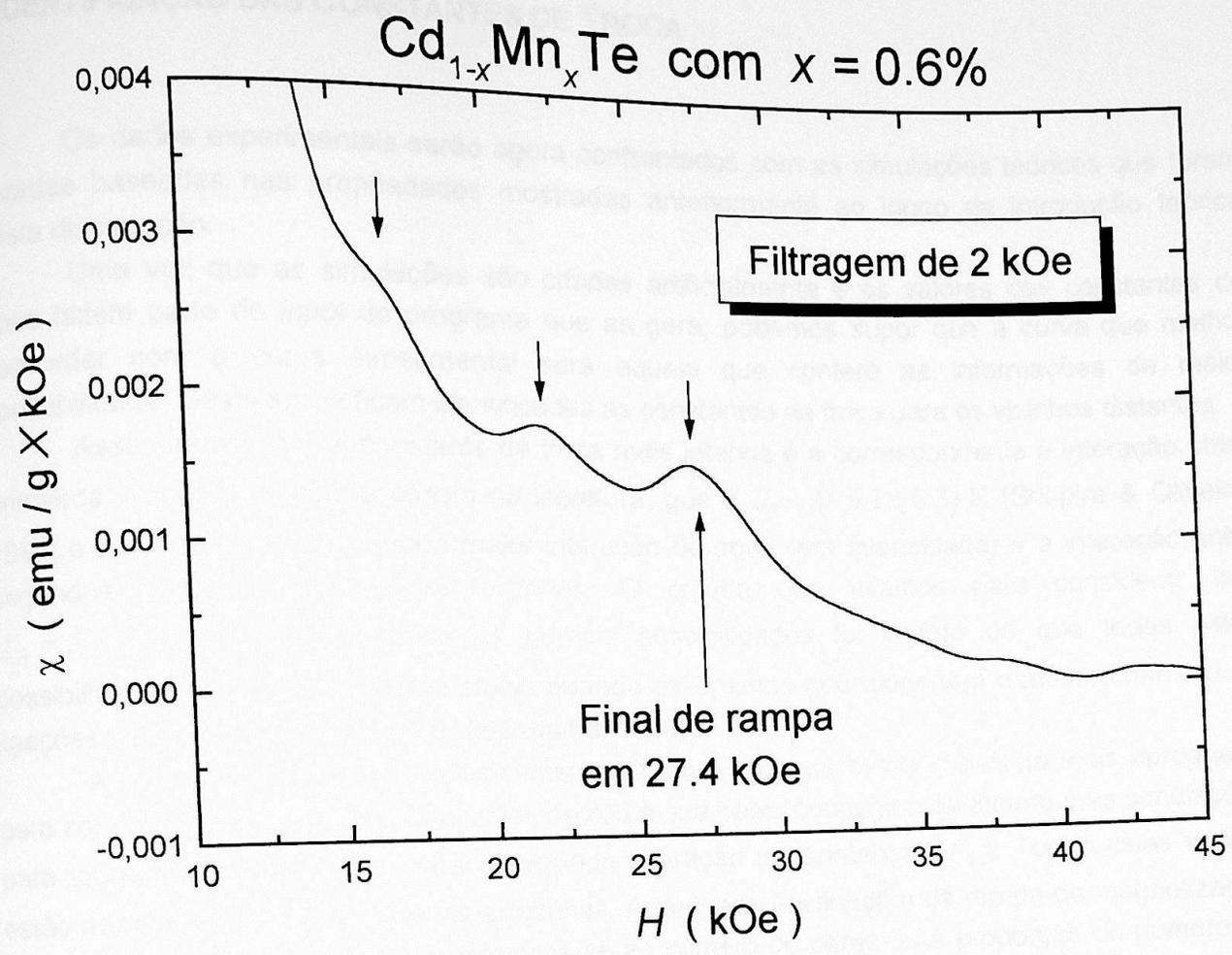


Figura 35: Susceptibilidade magnética da amostra de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ com $x = 0.6\%$ com uma filtragem de 2 kOe para a região de alto campo magnético.

4 IDENTIFICAÇÃO DAS CONSTANTES DE TROCA

Os dados experimentais serão agora confrontados com as simulações teóricas que foram geradas baseadas nas propriedades mostradas anteriormente ao longo da introdução teórica desta dissertação.

Uma vez que as simulações são criadas artificialmente e os valores das constantes de troca fazem parte do *input* do programa que as gera, podemos supor que a curva que melhor concordar com a curva experimental será aquela que conterà as informações de maior confiabilidade. Desta forma ficam identificadas as constantes de troca para os vizinhos distantes.

Assumiremos que a constante de troca mais intensa é a correspondente à interação entre primeiros vizinhos, conforme consta na literatura, que é $J_1 = (-6.1 \pm 0.3)$ K [Shapira & Oliveira, 1987] e testaremos se a segunda maior interação de troca (em intensidade) é a interação entre segundos, terceiros ou quartos vizinhos. O critério que usamos para considerar que $J_A = J_2, J_3, J_4$ e descartarmos as demais possibilidades foi o fato de que todas estas possibilidades possuem o mesmo *status* quando assumimos que todas têm o mesmo número de ligações cátion-ânion-cátion (CAC) [Geertsma, 1990].

A figura 35 traz os dados experimentais para a amostra com $x = 0.6\%$ (a mais apropriada para ser confrontada com as simulações devido à sua baixa concentração iônica) e as simulações para todas as possibilidades para a segunda interação mais intensa (J_A). Todas estas curvas estão normalizadas e em unidades arbitrárias. A derivada (inclinação) da rampa de magnetização em relação ao campo magnético relaciona-se ao número de pares, n . A proporção do número de pares é: 6 pares de J_2 , 24 pares de J_3 e 12 pares de J_4 . Primeiramente faremos a comparação dos dados experimentais com simulações que só consideram as duas interações de troca mais intensas, isto é, as interações J_1 e J_A . Isto significa que estaremos comparando os dados a uma curva de magnetização simulada no modelo J_1-J_A . A implicação disto é que a nossa curva artificial só possui duas constantes de troca e, portanto, duas rampas de magnetização. A rampa dos pares de J_1 ocorre apenas na região de alto campo. A rampa associada a J_A é aquela que termina em $H_A \approx 30$ kOe. Devemos comparar a inclinação da rampa das simulações com a inclinação da rampa dos dados para fazer a identificação da constante de troca, porém devemos considerar apenas a rampa da curva experimental que termina próximo a H_A e ignorar as outras duas rampas que terminam por volta de $H_B \approx 10$ kOe e $H_C \approx 5$ kOe. Este procedimento traz a vantagem de facilitar o cálculo numérico e computacional. Uma vez identificada a segunda interação de troca mais intensa, pode-se fixá-la e usar um modelo de três interações de troca e assim por diante.

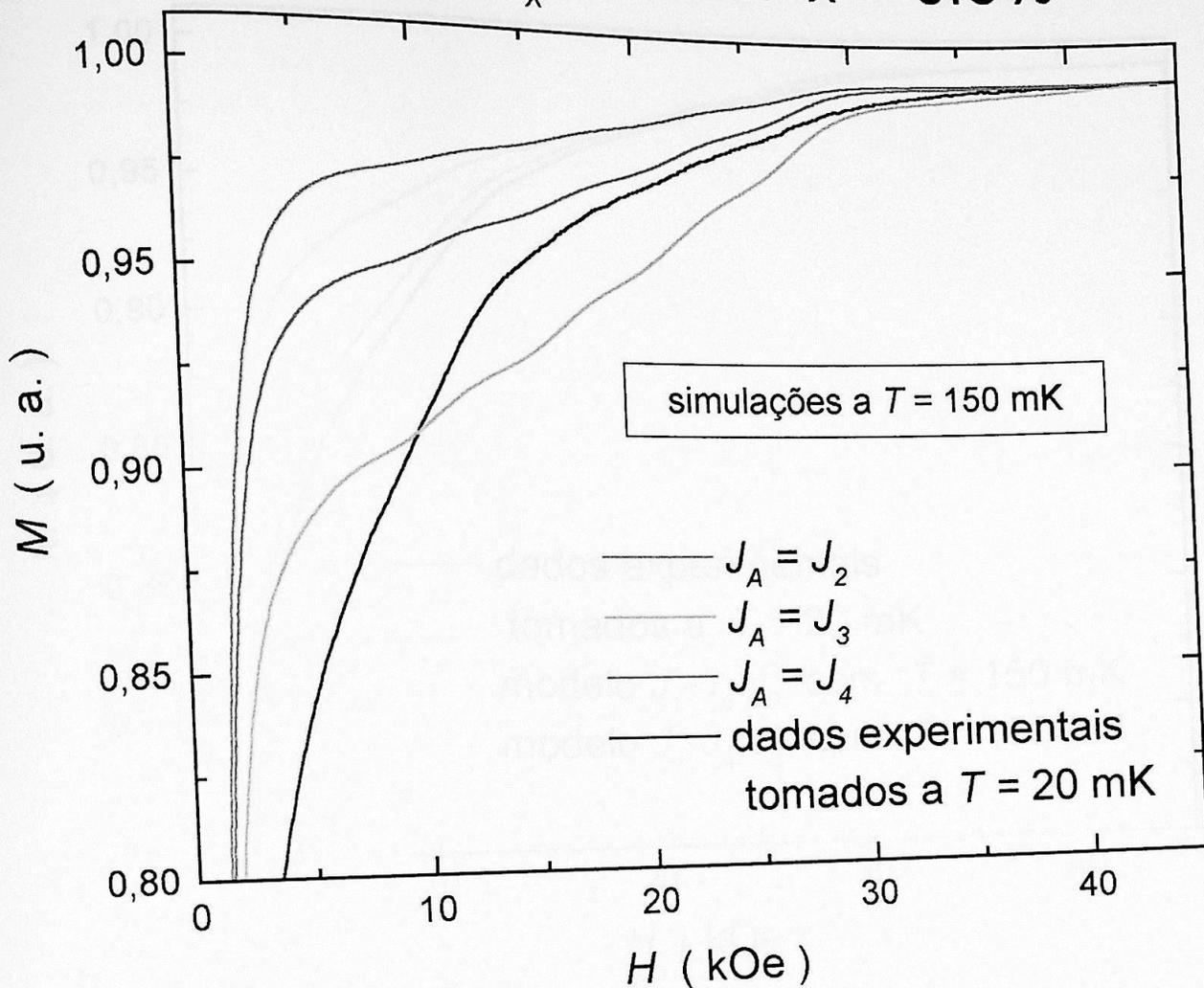
$$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te} \text{ com } x = 0.6\%$$


Figura 36: Identificação da segunda constante de troca antiferromagnética mais intensa como sendo J_4 , ou seja, $J_A = J_4$. Temperatura das simulações: $T = 150$ mK, para simular o efeito da temperatura (alargamento dos degraus) nos dados experimentais tomados a $T = 20$ mK.

Podemos, na figura 36, identificar claramente a segunda constante de troca mais intensa como sendo a interação de troca entre os quartos vizinhos. A posição onde as rampas terminam é relacionada com o valor da interação de troca. O quanto a rampa sobe, ou seja, sua inclinação relaciona-se à sua população na amostra, isto é, sua probabilidade de ocorrência (relacionado fortemente ao parâmetro n da estatística da expressão (18)). A temperatura escolhida para as simulações, $T = 150$ mK, é superior à temperatura em que os dados foram tomados, $T \approx 20$ mK.

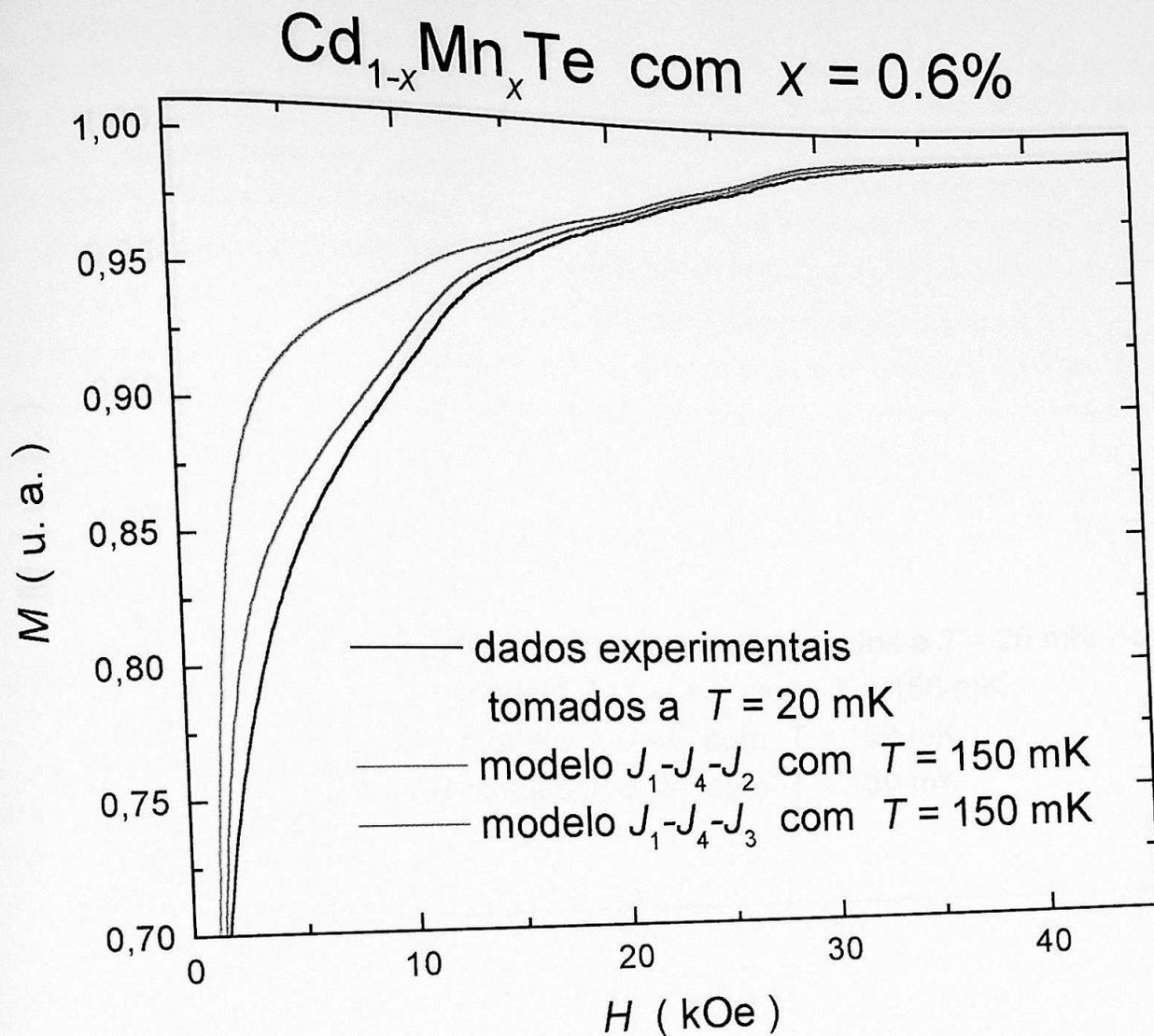


Figura 37: Tentativa de identificação da terceira constante de troca antiferromagnética mais intensa. Temperatura das simulações: $T = 150$ mK, para simular o efeito da temperatura (alargamento dos degraus) nos dados experimentais tomados a $T = 20$ mK.

Este artifício foi usado com a finalidade de simular artificialmente o efeito da temperatura nos dados experimentais (alargamento dos degraus) e tornar as simulações mais semelhantes aos dados, porém para a análise da derivada este artifício de aumentar a temperatura é irrelevante, pois os degraus não deslocam seus centros com a mudança da temperatura.

Nota-se claramente, da observação da figura 36, que os pares de J_3 são muitos (inclinação grande demais se comparada à inclinação dos dados experimentais) e que os pares de J_2 são poucos (pouco inclinado demais se comparado à inclinação dos dados experimentais). Já os pares de J_4 possuem uma inclinação bastante semelhante à inclinação apresentada pelos dados experimentais. Portanto, a segunda constante mais intensa fica identificada como $J_A = J_4$.

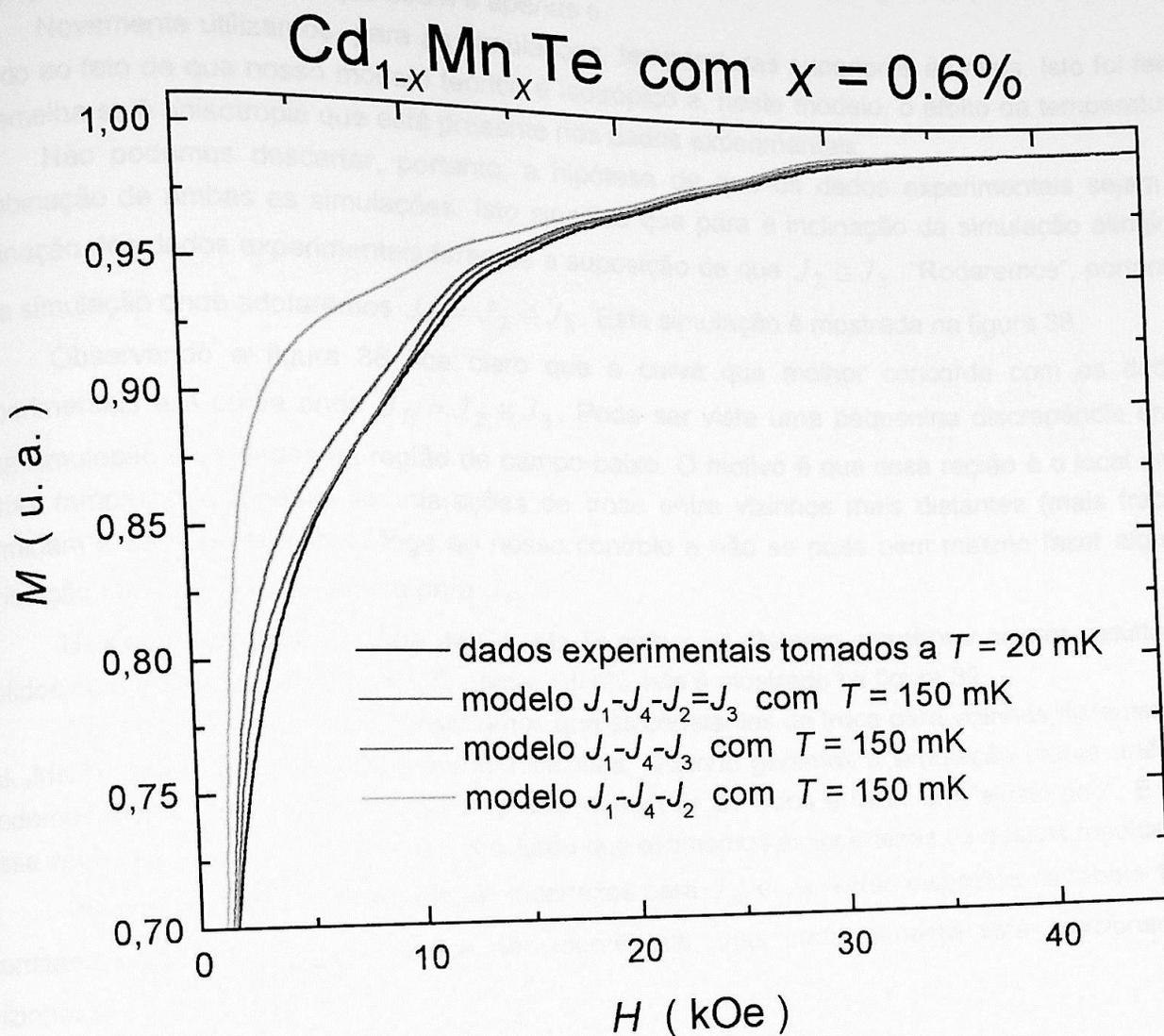


Figura 38: Identificação da terceira constante de troca antiferromagnética mais intensa como sendo J_2 e J_3 , ou seja, $J_B = J_2 = J_3$. Temperatura das simulações: $T = 150$ mK, para simular o efeito da temperatura (alargamento dos degraus) nos dados experimentais tomados a $T = 20$ mK.

Podemos agora fixar a constante de troca entre os primeiros vizinhos e a constante de troca entre os quartos vizinhos. Deste modo teremos que $J_B = J_2 \cong J_3$.

Na figura 37 apresentamos as simulações confrontadas com os dados experimentais. Podemos ver que em ambos os casos a inclinação apresentada pela simulação é menor do que a inclinação dos dados experimentais. A inclinação devido à simulação que considera os pares de J_3 é ligeiramente menor do que a inclinação dos dados, porém possui um grande peso estatístico (contribui muito para a curva da simulação) devido ao fato de que seu n é 24. Já a inclinação devido à simulação que considera os pares de J_2 é muito menor do que a inclinação dos dados

experimentais e possui um peso estatístico pequeno (contribui muito pouco para a curva da simulação) devido ao fato de que seu n é apenas 6.

Novamente utilizamos, para as simulações, temperaturas superiores às reais. Isto foi feito devido ao fato de que nosso modelo teórico é isotrópico e, neste modelo, o efeito da temperatura assemelha-se à anisotropia que está presente nos dados experimentais.

Não podemos descartar, portanto, a hipótese de que os dados experimentais sejam a combinação de ambas as simulações. Isto significa que para a inclinação da simulação atingir a inclinação dos dados experimentais faremos a suposição de que $J_2 \cong J_3$. "Rodaremos", portanto, uma simulação onde adotaremos $J_B = J_2 \cong J_3$. Esta simulação é mostrada na figura 38.

Observando a figura 38 fica claro que a curva que melhor concorda com os dados experimentais é a curva onde $J_B = J_2 \cong J_3$. Pode ser vista uma pequenina discrepância entre esta simulação e os dados na região de campo baixo. O motivo é que essa região é o local onde várias rampas relacionadas às interações de troca entre vizinhos mais distantes (mais fracas) terminam e se superpõe. Isso foge ao nosso controle e não se pode nem mesmo fazer alguma atribuição minimamente criteriosa para J_C .

Usaremos agora a amostra de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 1.4\%$ para corroborar nossos resultados obtidos com a amostra de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0.6\%$. Isto é mostrado na figura 39.

Observando a figura 39 constatamos que as constantes de troca para vizinhos distantes em $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ estão agora devidamente identificadas. Quando geramos a simulação (curva artificial) podemos alterar ligeiramente os valores das interações de troca e fazer um "ajuste fino". É com essa verificação da confiança de um resultado que estimamos as incertezas de nossas medidas.

Nossos resultados e respectivas incertezas para J_A e J_B estão dispostos na tabela 11. A constante de troca J_C permanece não-identificada, mas provavelmente está relacionada a vizinhos mais distantes.

Tabela 11: Resultados finais para as constantes de troca entre vizinhos distantes identificadas para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Constante de Troca	Valor
$\frac{J_2}{k_B} \cong \frac{J_3}{k_B}$	$(-0.16 \pm 0.01)\text{K}$
$\frac{J_4}{k_B}$	$(-0.37 \pm 0.02)\text{K}$
$\frac{J_C}{k_B}$	$(-0.07 \pm 0.02)\text{K}$

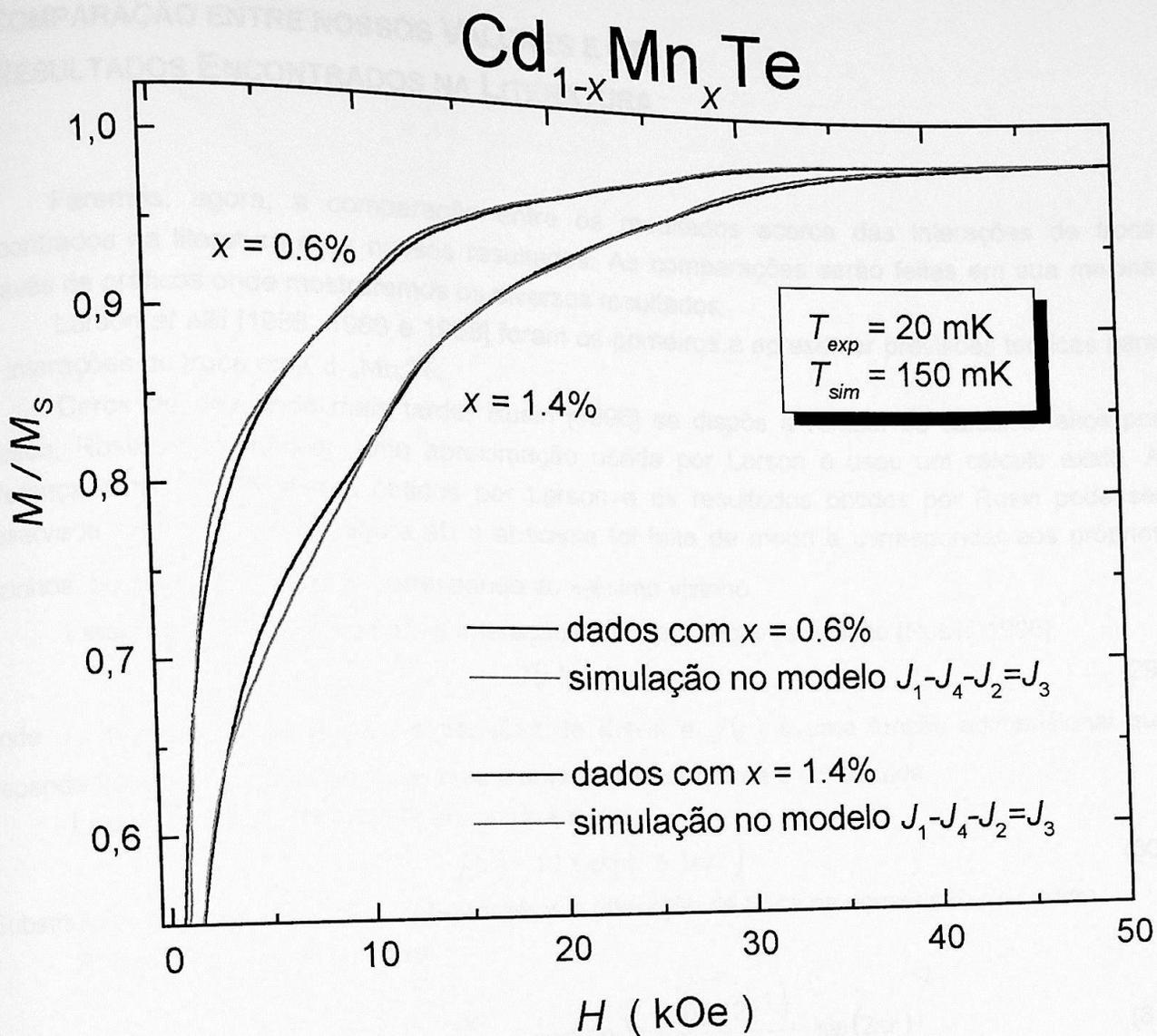


Figura 39: Comparação entre as amostras de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0.6\%$ e $x = 1.4\%$ com as constantes de troca antiferromagnéticas já identificadas como sendo $J_A = J_4$ e $J_B = J_2 = J_3$. Temperatura das simulações: $T = 150 \text{ mK}$, para simular o efeito da temperatura (alargamento dos degraus) nos dados experimentais tomados a $T = 20 \text{ mK}$.

5 COMPARAÇÃO ENTRE NOSSOS VALORES E OS RESULTADOS ENCONTRADOS NA LITERATURA

Faremos, agora, a comparação entre os resultados acerca das interações de troca encontrados na literatura e os nossos resultados. As comparações serão feitas em sua maioria através de gráficos onde mostraremos os diversos resultados.

Larson *et alii* [1985, 1986 e 1988] foram os primeiros a apresentar previsões teóricas para as interações de troca em $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Cerca de dez anos mais tarde, Rusin [1996] se dispôs a refazer os cálculos feitos por Larson. Rusin abriu mão de uma aproximação usada por Larson e usou um cálculo exato. A diferença entre os resultados obtidos por Larson e os resultados obtidos por Rusin pode ser observada na figura 40. Na figura 40 a abscissa foi feita de modo a corresponder aos próprios vizinhos, ou seja, $2(r/a)^2 = n$ corresponde ao n -ésimo vizinho.

Larson e Rusin usaram para a interação de troca a seguinte relação [Rusin, 1996]:

$$J(r) = J_0 f(r) \quad (29)$$

onde J_0 é uma constante com dimensões de Kelvin e $f(r)$ é uma função adimensional que depende fracamente do material do qual a matriz semicondutora é constituída.

Larson *et alii* [1985 e 1988] encontraram que:

$$f(r) = 10.8 \exp(-5.16r^2) \quad (30)$$

Substituindo a expressão (30) na (29) teremos a interação de troca na concepção de Larson.

Rusin [1996] encontrou que:

$$f(r) = \frac{4}{\pi^2} \left[\frac{-\pi}{r^2(1-4r^2)} \cos(2\pi r) + \frac{(1-12r^2)}{2r^3(1-4r^2)^2} \sin(2\pi r) \right]^2 \quad (31)$$

Substituindo a expressão (31) na (29) teremos a interação de troca de acordo com Rusin. Rusin ainda propõe uma "envoltória" para sua função que é proporcional a $r^{-8.5}$.

Rusin concluiu, portanto, que as previsões propostas por Larson são boas apenas para vizinhos muito próximos. Larson propôs o acentuado decaimento gaussiano que se vê na figura 40. De acordo com Rusin este decaimento é oscilatório e bem menos "íngreme".

De acordo com nossos resultados fica claro que ambas as previsões apresentam-se incorretas. Note que o decaimento oscilatório proposto por Rusin faz com que a interação de troca entre quartos vizinhos seja mais intensa do que a entre terceiros vizinhos conforme constatamos neste nosso trabalho. Já o decaimento monotônico proposto por Larson fica mais distante ainda de nossos resultados experimentais. O ajuste de Rusin que aparece na figura nada mais é do que um envoltório que acompanha a função original encontrada por Rusin, tangenciando-a.

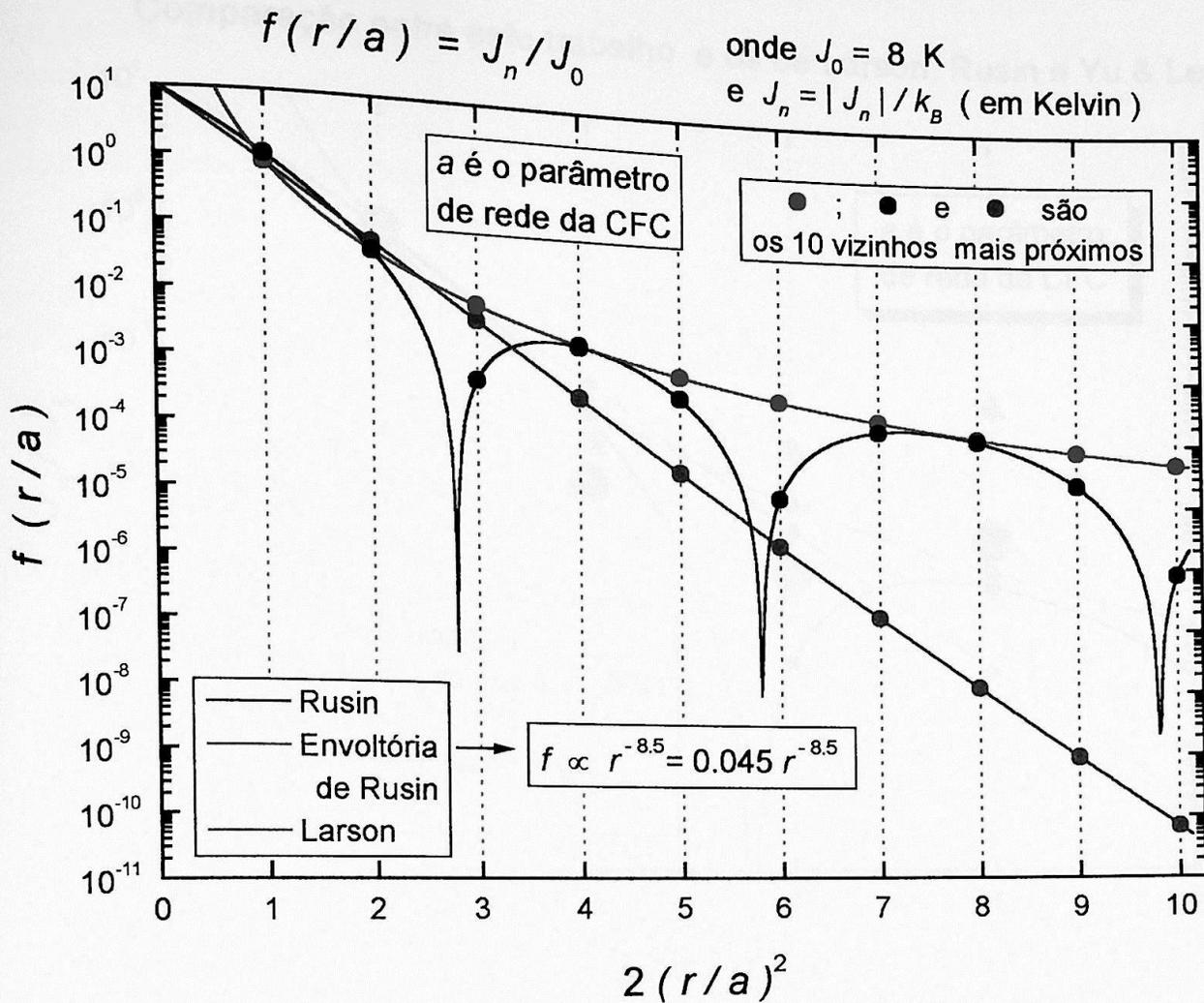


Figura 40: Comparação entre os resultados obtidos por Larson et alii [1986] e Rusin [1996] para os dez primeiros vizinhos do $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

O trabalho de Yu & Lee [1995], também baseado no modelo desenvolvido por Larson et alii [1985, 1986 e 1988], traz novos resultados. Resultados estes que também são diferentes dos nossos. Larson e Rusin partiram da aproximação de que as funções de onda possuíam simetria esférica; já Yu & Lee levaram em conta a anisotropia das funções de onda envolvidas (cujo *overlap* origina a interação de troca). Por esta razão a dificuldade dos cálculos é muito maior e Yu & Lee tiveram, portanto, que fazer cálculos para um material específico ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) e para concentrações iônicas específicas também. Yu & Lee [1995] fizeram os cálculos para as concentrações iônicas de 5%, 35% e 65%. Obviamente usaremos para a comparação os resultados obtidos para $x = 5\%$ por ser a concentração mais próxima da faixa em que trabalhamos. Mesmo assim este valor já encontra-se fora do regime de alta diluição em que trabalhamos (é o dobro do nosso valor mais alto).

Comparação entre este trabalho e os de Larson, Rusin e Yu & Lee

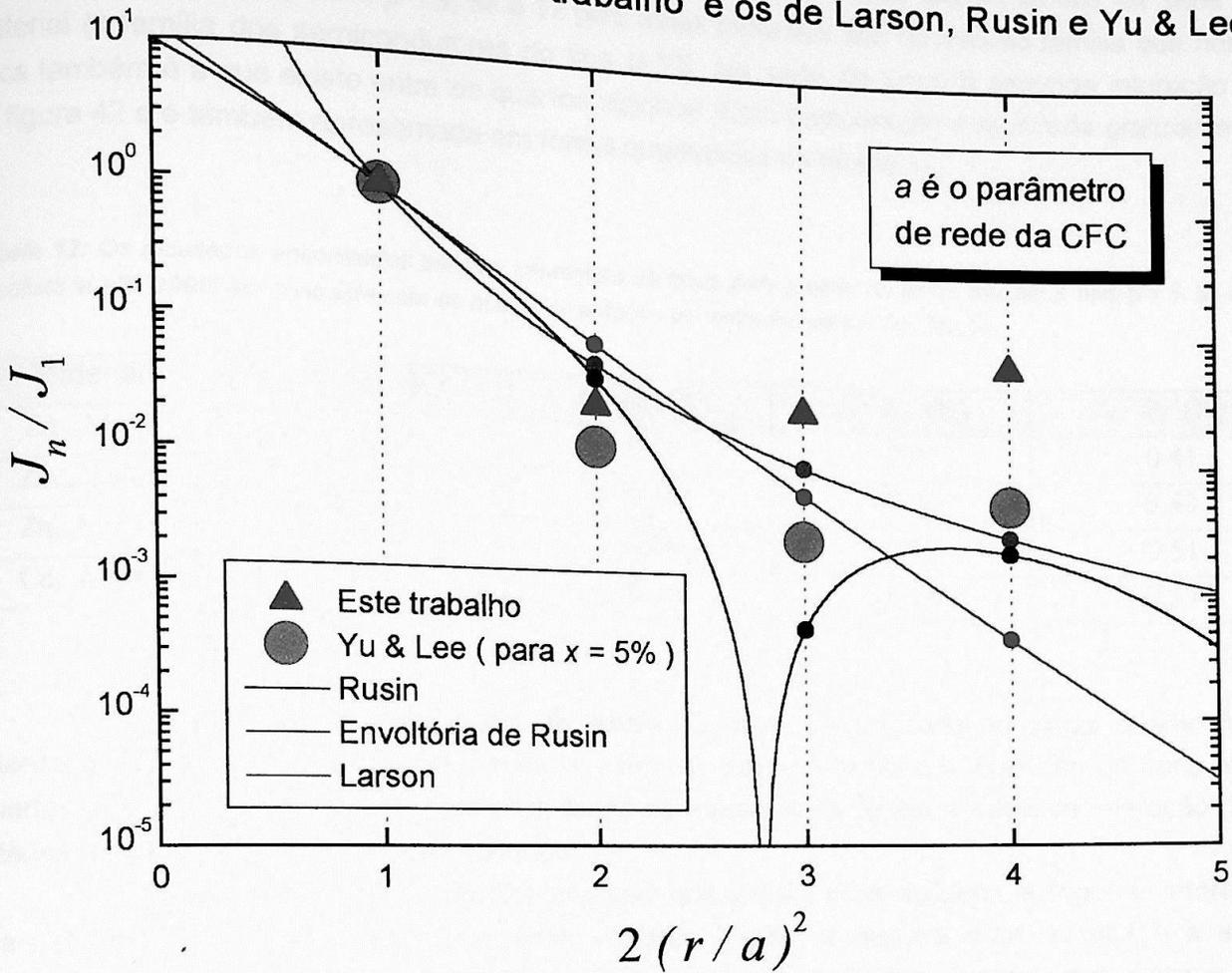


Figura 41: Nossos resultados comparados aos resultados obtidos por Larson et alii [1985, 1986 e 1988], Rusin [1996] e Yu & Lee [1995].

Note que o comportamento oscilatório encontrado por Yu & Lee traz a mesma informação que a dada por Rusin.

A figura 41 nos mostra todos estes resultados teóricos de Larson et alii, Rusin e Yu & Lee contrastando com nossos resultados experimentais obtidos neste presente trabalho. Para Larson et alii vemos que o decaimento das interações de troca é monotônico, ou seja, $|J_2| > |J_3| > |J_4|$. Podemos ver que para Rusin e Yu & Lee a interação entre quartos vizinhos é mais intensa do que a interação entre terceiros vizinhos e ambas, por sua vez, são menos intensas do que a interação entre segundos vizinhos, ou seja, $|J_2| > |J_4| > |J_3|$. Estas são as previsões teóricas encontradas na literatura. Já os nossos resultados experimentais mostram que $|J_4| > |J_2| \cong |J_3|$ diferindo de todas as previsões teóricas inclusive das previsões feitas por Bruno & Lascaray [1988], que prevêem que as interações de troca sejam relacionadas através da proporção $J_2 = 2J_3 = 4J_4$

para este nosso caso onde a estrutura da matriz semicondutora é a blenda de zinco. É interessante apresentar a comparação entre os resultados experimentais da série do zinco, ou seja, $Zn_{1-x}Mn_x\beta$ com $\beta = S, Se$ e Te pois estes materiais são da mesma família que nosso material (a família dos semicondutores do tipo II-VI). Na série do zinco a segunda interação de troca também é a que existe entre os quartos vizinhos. Esta comparação é mostrada graficamente na figura 42 e é também apresentada em forma quantitativa na tabela 12.

Tabela 12: Os resultados encontrados para as interações de troca para a série do zinco, $Zn_{1-x}Mn_x\beta$ com $\beta = S, Se$ e Te [Bindilatti et alii, 1998] em contraste com os nossos resultados encontrados para o $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Material	J_1 / k_B (K)	J_2 / k_B (K)	J_3 / k_B (K)	J_4 / k_B (K)
$Zn_{1-x}Mn_xS$	-16.9	-0.27	-0.04	-0.41
$Zn_{1-x}Mn_xSe$	-12.2	-0.16	-0.07	-0.43
$Zn_{1-x}Mn_xTe$	-9.0	-0.20	-0.16	-0.51
$Cd_{1-x}Mn_xTe$	-6.1	-0.16	-0.16	-0.37

Podemos notar, da observação da tabela 13, que, para a série do zinco, quanto mais intensa a interação de troca entre primeiros vizinhos, menos intensa é a interação de troca entre quartos vizinhos. Pode-se notar que para todos os materiais da tabela a segunda interação mais intensa é a interação entre quartos vizinhos.

Observando também a figura 42 é imediato que, para a série do zinco, a segunda interação mais intensa de todas é a entre quartos vizinhos. Porém a terceira mais intensa é a entre segundos vizinhos e a quarta mais intensa é a entre terceiros vizinhos sendo que os valores das interações entre segundos e terceiros vizinhos são mais próximos entre si do que entre eles e as interações entre quartos vizinhos, ou seja, $|J_4| > |J_2| > |J_3|$. Estes resultados, da série do zinco, são semelhantes aos nossos resultados para o $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

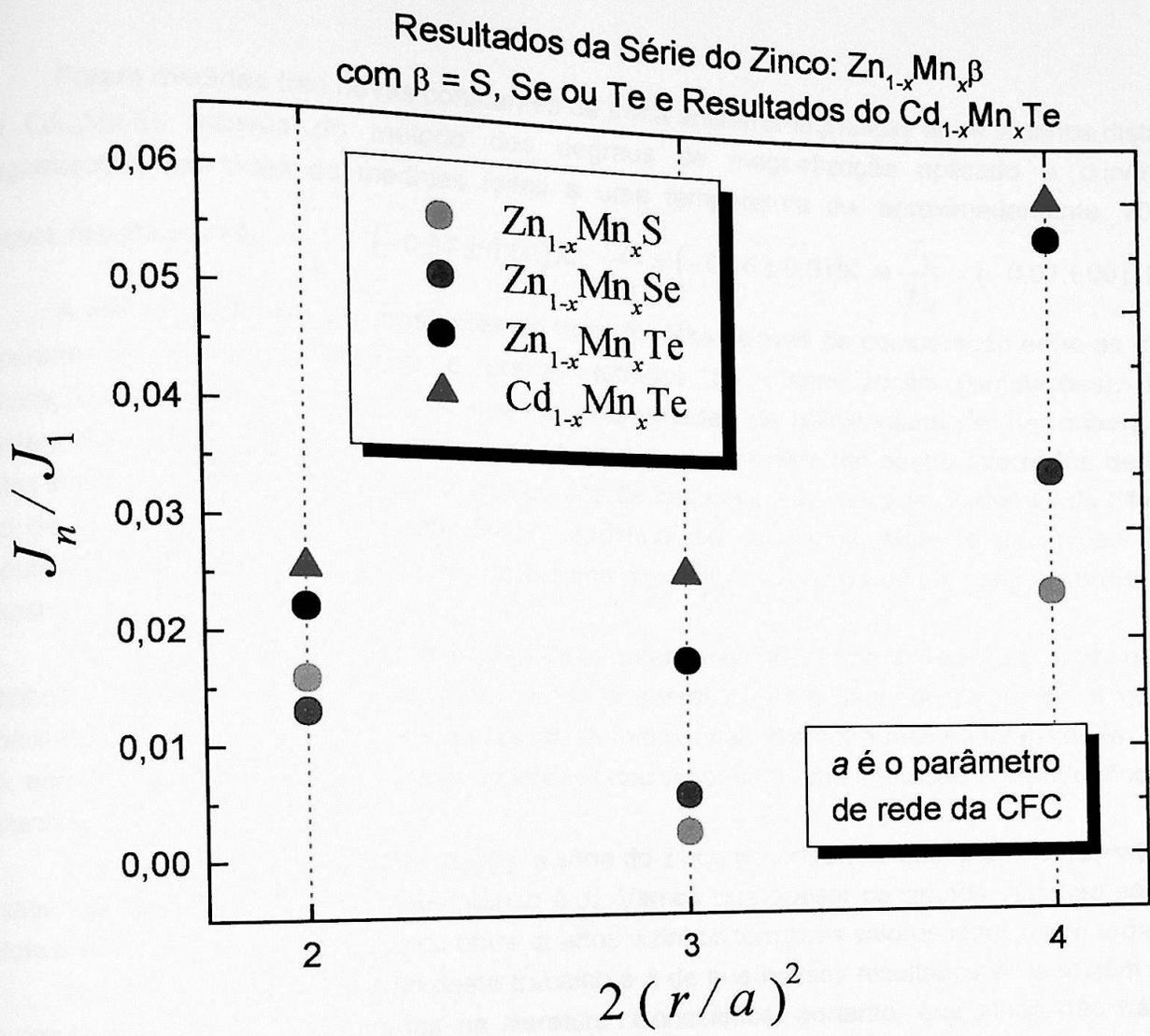


Figura 42: Comparação entre os resultados obtidos para a série do zinco [Bindilatti et alii, 1998] e os resultados obtidos para o $Cd_{1-x}Mn_xTe$ neste trabalho.

6 CONCLUSÕES

Foram medidas três novas constantes de troca antiferromagnéticas entre vizinhos distantes em $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ através do método dos degraus de magnetização aplicado a curvas de magnetização extraídas de medidas feitas a uma temperatura de, aproximadamente, 20 mK. Nossos resultados são: $\frac{J_A}{k_B} = (-0.37 \pm 0.02)\text{K}$, $\frac{J_B}{k_B} = (-0.16 \pm 0.01)\text{K}$ e $\frac{J_C}{k_B} = (-0.07 \pm 0.01)\text{K}$.

A identificação destas constantes de troca foi feita através da comparação entre as curvas experimentais de magnetização e curvas teóricas de magnetização (simulações). Estas simulações são geradas através do uso de propriedades da hamiltoniana de Heisenberg para clusters até quartetos e em um modelo de clusters que considera até quatro interações de troca. Estas simulações são a superposição das curvas de magnetização de cada cluster. Cada diferente tipo de cluster possui um diferente peso estatístico, ou seja, uma diferente população. Estas populações são determinadas assumindo-se uma distribuição aleatória do íon magnético (Mn^{++}) na amostra.

Identificamos a segunda interação mais intensa como sendo a interação entre quartos vizinhos; a terceira mais intensa como sendo a interação entre segundos e terceiros vizinhos (concluimos que estas duas interações possuem, aproximadamente, a mesma intensidade) e, por fim, acreditamos que a interação menos intensa corresponda a uma interação entre vizinhos mais distantes ainda.

Comparando estes resultados com a série do zinco encontramos que, para estes materiais, a segunda interação de troca mais intensa é J_4 . Vemos que apesar da grande variação entre os valores de J_1 , as interações de troca entre quartos vizinhos têm seus valores todos muito próximos.

Uma importante conclusão deste trabalho é a de que nossos resultados contradizem todas as previsões teóricas encontradas na literatura. Concluimos, portanto, que ainda não há uma teoria que descreva satisfatoriamente as interações de troca entre os íons magnéticos em semicondutores magnéticos diluídos.

Um outro resultado que obtemos é o de uma estimativa para a constante anisotrópica de Dzyaloshinski-Moriya para os pares de J_1 : $\frac{D_{\perp}}{k_B} \approx 0.4\text{K}$. Esta estimativa foi feita através da observação da largura do primeiro degrau dos pares de J_1 . Este valor que obtivemos para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ é comparável ao resultado conhecido para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$.

APÊNDICE: PUBLICAÇÃO INTERNACIONAL

Este artigo foi publicado no periódico *Physica B*; volume 284-288; página 1523 em abril de 2000. Este artigo é exibido a seguir em sua forma final (o próprio *reprint* do artigo). Este trabalho foi apresentado na LT22 (22nd *International Conference of Low Temperature Physics*) que aconteceu entre 6 e 9 de agosto de 1999 em Helsinki, Finlândia.

A tradução para o título do artigo é, basicamente, o próprio título desta dissertação: "interações de troca em vizinhos distantes em $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ".

Podemos notar que os resultados apresentados no artigo diferem um pouco dos apresentados nesta dissertação de mestrado. Isto explica-se devido ao fato de que foram realizadas medidas com uma nova amostra a qual não estava disponível na época da publicação deste artigo. Estes resultados foram continuamente aprimorados até atingir seu formato final que é apresentado neste trabalho.

A amostra com $x = 0.5\%$ usada para o artigo foi substituída na dissertação por uma outra amostra com $x = 0.6\%$, pois foram descobertos pequenos problemas técnicos na amostra com $x = 0.5\%$. Além disso, foram feitas novas simulações e análises mais acuradas que conduziram aos resultados apresentados agora nesta dissertação.



ELSEVIER

Physica B 284–288 (2000) 1523–1524

PHYSICA B

www.elsevier.com/locate/physb

Distant neighbors exchange interactions in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

H. Malarenko Jr.^a, V. Bindilatti^{a,*}, N.F. Oliveira Jr.^a, M.T. Liu^b, Y. Shapira^b,
L. Puech^c

^aInstituto de Física, Universidade de S. Paulo, C.P. 66.318, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil

^bDepartment of Physics and Astronomy, Tufts University, Medford, MA 02155, USA

^cCRTBT-CNRS, 25 avenue des Martyrs, Boîte Postale 166, F-38042 Grenoble, France

Abstract

From magnetization measurements in bulk samples of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x \leq 3.6\%$), at $T = 20$ mK, three new antiferromagnetic exchange constants, beyond the nearest-neighbors $J_1 = -6.1 \pm 0.3$ K, were measured. In order of decreasing strength, they are $J^{(2)} = -0.39 \pm 0.02$, $J^{(3)} = -0.18 \pm 0.01$ and $J^{(4)} = -0.06 \pm 0.01$ K. Comparison of the data with theoretical simulations based on the cluster model with random distribution, made so far, has established that: (a) $J^{(3)}$ corresponds unequivocally to the third-neighbors constant J_3 ; (b) similar to the case of Zn-compounds (V. Bindilatti et al., Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 5425), there is strong evidence that $J^{(2)}$ corresponds to J_4 , contrary to theoretical predictions. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Diluted magnetic semiconductors; Exchange interaction; Magnetization steps

Although the distance dependence of the exchange constants in Mn-based II–VI diluted magnetic semiconductors has been discussed for more than a decade, only recently direct determinations of exchange constants beyond the nearest-neighbors J_1 have been made [1]. The magnetization steps (MS) [2] observed at very low temperatures in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{X}$ ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) yielded results in complete disagreement with theoretical predictions [3,4].

The results reported here are from magnetization measurements made on bulk samples of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ at 20 mK [5]. The experimental magnetization curves, up to $H = 50$ kOe, for two of the samples studied are shown in Fig. 1. Other experimental traces up to higher fields detected the first MS from J_1 -pairs around $H = 90$ kOe, as expected from the known value of $J_1 = -6.1 \pm 0.3$ K [6]. The data in Fig. 1 show a structure of superposed magnetization ramps, due to sequences of MSs from different kinds of Mn^{2+} pairs. The MSs are very broad, despite the very low temperature, as was the case for $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [1]. A careful analysis of the

magnetization curves (and their numerical derivatives) made it possible to identify the end of three ramps, yielding the values $J^{(2)} = -0.39 \pm 0.02$, $J^{(3)} = -0.18 \pm 0.01$ and $J^{(4)} = -0.06 \pm 0.01$ K for the corresponding exchange constants.

To identify which kind of pairs the $J^{(n)}$'s correspond to, we have generated computer simulations of the magnetization using a cluster model with four exchange constants (J_1 – J_4), and all possible clusters up to quartets. For the population of each cluster we assumed a random distribution of Mn-ions in the FCC cation sublattice. J_1 is kept at its known value, and the newly determined $J^{(n)}$'s, are assigned to all the possible permutations of J_2 , J_3 and J_4 . The details of the simulations will be given elsewhere.

Comparison of the data with the relevant simulations are shown in Fig. 2. The crucial point for the identification of the J 's is the slope of each of the ramps, which is determined by the cluster populations. The analysis has established that the third largest exchange constant, $J^{(3)}$, is between third-neighbor pairs, J_3 . The large size of the associated ramp is related to the large number of third neighbors (24) in the FCC lattice. As for $J^{(2)}$, the comparison between the slopes of the corresponding ramps from the data and from the simulations is not quite conclusive

* Corresponding author.

E-mail address: vbindilatti@if.usp.br (V. Bindilatti)

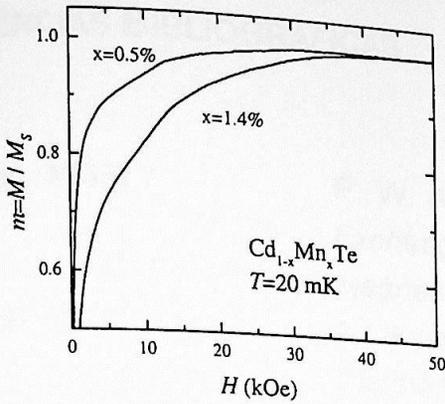


Fig. 1. Magnetization curves for two samples of $Cd_{1-x}Mn_xTe$. The magnetization is corrected for the diamagnetic contribution of the lattice and normalized to its value at $H = 50$ kOe, M_s .

for $x = 0.5\%$. For $x = 1.4\%$, however, the agreement is much better with the simulation 1432, strongly indicating that the second largest interaction, $J^{(2)}$, is actually between fourth neighbors. This is similar to what has been found for Zn compounds, and in total disagreement with the theoretical predictions.

The other samples studied had $x = 2.5\%$ and 3.6% . Their magnetization traces have the same ramp structure shown here, indicating that the exchange constants are not concentration dependent in this range. For such concentrations, though, the cluster statistics are poor due to the large fraction of clusters bigger than quartets.

Acknowledgements

We thank A. Twardowski and P. Becla for the samples. This work was supported by the Brazilian agencies CNPq, FAPESP and FINEP.

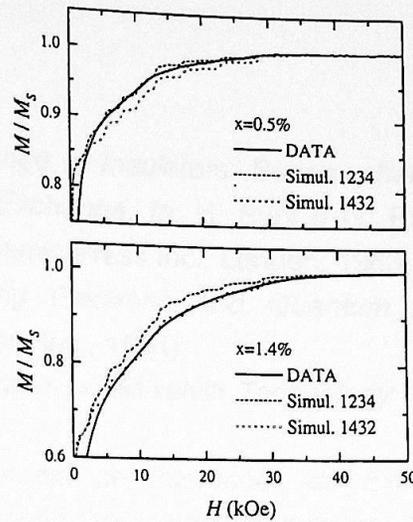


Fig. 2. Comparison of the experimental traces with theoretical simulations, assuming random distribution and attributing the known values of $J^{(1)}$, $J^{(2)}$, $J^{(3)}$ and $J^{(4)}$, to J_n in the order specified in the legends.

References

- [1] V. Bindilatti et al., Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 5425.
- [2] Y. Shapira, J. Appl. Phys. 67 (1990) 5090.
- [3] B.E. Larson et al., Phys. Rev. B 37 (1988) 4137.
- [4] A. Bruno, J.P. Lascaray, Phys. Rev. B 38 (1988) 9168.
- [5] V. Bindilatti, N.F. Oliveira Jr., Physica B 194-196 (1994) 63.
- [6] Y. Shapira, N.F. Oliveira Jr., Phys. Rev. B 35 (1987) 6888.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [Anderson, 1963] P. W. Anderson, *Exchange in Insulators: Superexchange, Direct Exchange and Double Exchange*, In: H. Suhl e G. Rado (eds.), *Magnetism*, vol. 1 (Academic Press Inc., London, 1963).
- [Auerbach, 1994] A. Auerbach, *Interacting Electrons and Quantum Magnetism* (Springer-Verlag New York Inc., 1994).
- [Betts, 1989] D. S. Betts, *An Introduction to Millikelvin Technology* (Cambridge University Press, 1989).
- [Bindilatti, 1995] V. Bindilatti, *Espectroscopia de Interações de Exchange por Degraus de Magnetização em Semicondutores Magnéticos Diluídos*, Tese de Livre Docência, USP (1995).
- [Bindilatti & Oliveira, 1994] V. Bindilatti e N.F. de Oliveira Jr., "Operation of a diaphragm magnetometer in a plastic dilution refrigerator, with an oscillating field gradient", *Physica B* **63**, 194 (1994).
- [Bindilatti et alii, 1992] V. Bindilatti, T. Q. Vu, Y. Shapira, C. C. Agosta, E. J. McNiff Jr., R. Kershaw, K. Dwight e A. Wold, "Split magnetization steps in $Cd_{1-x}Mn_xSe$: Inequivalent nearest neighbors and the Dzyaloshinski-Moriya interaction", *Phys. Rev B* **45**, 5328 (1992).
- [Bindilatti et alii, 1996] V. Bindilatti, N. F. Oliveira Jr., E. ter Haar e Y. Shapira, "Magnetic interactions in diluted systems from low temperature magnetization steps", *Czech. J. Phys.* **46**, 3255 (1996).
- [Bindilatti et alii, 1998] V. Bindilatti, E. ter Haar, N. F. Oliveira Jr., Y. Shapira e M. T. Liu, "Distant-neighbor exchange constants in dilute magnetic semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5425 (1998).
- [Bindilatti et alii, 1999] V. Bindilatti, E. ter Haar, N. F. Oliveira Jr., Y. Shapira e M. T. Liu, "Distant-neighbor exchange constants in Mn-based dilute magnetic semiconductors", *J. Appl. Phys.* **85**, 5950 (1999).
- [Bruno & Lascaray, 1988] A. Bruno e J. P. Lascaray, "Neighborhood notion in the magnetic-properties study of magnetic materials with a dominant superexchange interaction", *Phys. Rev. B* **38**, 9168 (1988).
- [Foner et alii, 1989] S. Foner, Y. Shapira, D. Heiman, P. Becla, R. Kershaw, K. Dwight e A. Wold, "Magnetization steps in dilute magnetic semiconductors to 55 T: Mn^{2+} pair saturation in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ and steps in $Zn_{1-x}Mn_xSe$, $Zn_{1-x}Mn_xTe$ and $Cd_{1-x}Mn_xSe$ ", *Phys. Rev. B* **39**, 11793 (1989).
- [Frossati, 1991] Giorgio Frossati, Apostila do Curso para a Pós-Graduação: "Low Temperature and Vacuum Techniques", Ministrado na Faculdade

- [Furdyna, 1988] de Física da Universidade de Leiden, Holanda (Kamerlingh Onnes Laboratory, 1991).
- [Geertsma, 1990] J. K. Furdyna, "Diluted magnetic semiconductors", *J. Appl. Phys.* **64**, 29 (1988).
- [Geertsma, 1995] W. Geertsma, "Exchange interactions in insulators and semiconductors: the cation-anion-cation three-center model", *Physica B* **164**, 241 (1990).
- [Geertsma & Haas, 1990] W. Geertsma, "The exchange constant for systems with infinite Coulomb interactions", *Physica B* **212**, 50 (1995).
- [Giebultowicz et alii, 1987] W. Geertsma e C. Haas, "Superexchange in insulators and semiconductors: the range of the exchange interaction", *Physica B* **164**, 261 (1990).
- [Giebultowicz et alii, 1993] T. M. Giebultowicz, J. J. Rhyne e J. K. Furdyna, "Mn-Mn exchange constants in zinc-manganese chalcogenides", *J. Appl. Phys.* **61**, 3537 (1987).
- [Heisenberg, 1928] T. M. Giebultowicz, P. Klosowski, N. Samarth, H. Luo, J. K. Furdyna e J. J. Rhyne, "Neutron diffraction studies of zinc-blende MnTe epitaxial films and MnTe/ZnTe superlattices: The effect of strain and dilution on a strongly frustrated fcc antiferromagnet", *Phys. Rev. B* **48**, 12817 (1993).
- [Isaacs et alii, 1988] W. Heisenberg, "Zur theorie des ferromagnetismus", *Ziechfrist für Physik* **49**, 619 (1928).
- [Jain & Robins, 1991] E. D. Isaacs, D. Heiman, P. Becla, Y. Shapira, R. Kershaw, K. Dwight e A. Wold, "Magnetic-ion-pair interaction in (Cd, Mn) Te and (Cd, Mn) Se using spin-flip Raman scattering and magnetization", *Phys. Rev. B* **38**, 8412 (1988).
- [Jonge & Swagten, 1991] M. Jain e J. L. Robins, *Material Preparation, Crystal Structure and Energy Gap of Diluted Magnetic Semiconductors*, In: M. Jain (eds.), *Diluted Magnetic Semiconductors* (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1991).
- [Larson & Ehrenreich, 1989] W. J. M. de Jonge e H. J. M. Swagten, "Magnetic properties of diluted magnetic semiconductors", *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 322 (1991).
- [Larson & Ehrenreich, 1990] B. E. Larson e H. Ehrenreich, "Anisotropic superexchange and spin-resonance linewidth in diluted magnetic semiconductors", *Phys. Rev. B* **39**, 1747 (1989).
- [Larson et alii, 1985] B. E. Larson e H. Ehrenreich, "Exchange in II-VI-based magnetic semiconductors", *J. Appl. Phys.* **67**, 5084 (1990).
- [Larson et alii, 1985] B. E. Larson, K. C. Hass, H. Ehrenreich e A. E. Carlsson, "Theory of exchange interactions in diluted magnetic semiconductors",

- [Larson *et alii*, 1986] *Solid State Commun.* **56**, 347 (1985).
- [Larson *et alii*, 1988] B. E. Larson, K. C. Hass e R. L. Aggarwal, "Effects of internal exchange fields on magnetization steps in diluted magnetic semiconductors", *Phys. Rev. B* **33**, 1789 (1986).
- [Liu *et alii*, 1996] B. E. Larson, K. C. Hass, H. Ehrenreich e A. E. Carlsson, "Theory of exchange interactions and chemical trends in diluted magnetic semiconductors", *Phys. Rev. B* **37**, 4137 (1988).
- [Malarenko *et alii*, 2000] M. T. Liu, Y. Shapira, E. ter Haar, V. Bindilatti e E. J. McNiff Jr., "Magnetization steps of spin quartets", *Phys. Rev. B* **54**, 6457 (1996).
- [Martin, 1967] H. Malarenko, V. Bindilatti, N. F. Oliveira Jr., M. T. Liu, Y. Shapira e L. Puech, "Distant neighbors exchange interactions in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ", *Physica B* **284-288**, 1523 (2000).
- [Moriya, 1963] D. H. Martin, *Magnetism in Solids* (The M. I. T. Press, 1967).
- [Morrish, 1965] T. Moriya, *Weak Ferromagnetism*, In: H. Suhl e G. Rado (eds.), *Magnetism*, vol. 1 (Academic Press Inc., London, 1963).
- [Novak *et alii*, 1986] A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism* (John Wiley & Sons, Inc., 1965).
- [Oliveira *et alii*, 1996] M. A. Novak, O. G. Symko, D. J. Zheng e S. Oseroff, "Spin freezing below the nearest-neighbor percolation concentration in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ and $Cd_{1-x}Mn_xSe$ ", *Phys. Rev. B* **33**, 6391 (1986).
- [Rodrigues, 1991] N. F. Oliveira Jr., V. Bindilatti, E. ter Haar, R. V. Martin e E. J. McNiff Jr., "A plastic dilution refrigerator in a 35 T magnet", *Czech. J. Phys.* **46**, 2787 (1996).
- [Rusin, 1996] A. R. Rodrigues, *Um Refrigerador de Diluição Feito Totalmente em Plástico*, Dissertação de Mestrado, USP (1991).
- [Shapira, 1990] T. M. Rusin, "Superexchange and spin-glass formation in semimagnetic semiconductors", *Phys. Rev. B* **53**, 12577 (1996).
- [Shapira, 1991] Y. Shapira, "Magnetization steps in dilute magnetic semiconductors", *J. Appl. Phys.* **67**, 5090 (1990).
- [Shapira & Oliveira, 1987] Y. Shapira, *Experimental Studies of the d-d Exchange Interactions in Dilute Magnetic Semiconductors*, In: M. Averous e M. Balkanski (eds.), *Semimagnetic Semiconductors and Diluted Magnetic Semiconductors*, Physical Sciences, vol. 55 (Plenum Press, New York, 1991).
- [Shapira *et alii*, 1984] Y. Shapira e N. F. Oliveira Jr., "High-field magnetization steps and the nearest-neighbor exchange constant in $Cd_{1-x}Mn_xS$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ and $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ", *Phys. Rev. B* **35**, 6888 (1987).
- [Shapira *et alii*, 1984] Y. Shapira, S. Foner, D. H. Ridgley, K. Dwight e A. Wold, "Technical saturation and magnetization steps in diluted magnetic

- [Shapira et alii, 1986] *semiconductors: predictions and observations*, *Phys. Rev. B* **30**, 4021 (1984).
- [Shapira et alii, 1989] Y. Shapira, S. Foner, P. Becla, D. N. Domingues, M. J. Naughton e J. S. Brooks, "Nearest-neighbor exchange constant and Mn distribution in $Zn_{1-x}Mn_xTe$ from high-field magnetization steps and low-field susceptibility", *Phys. Rev. B* **33**, 356 (1986).
- [Smart, 1966] Y. Shapira, S. Foner, D. Heiman, P. A. Wolff e C. R. McIntyre, "Narrowing and fine structure of the magnetization steps of dilute magnetic semiconductors in pulsed magnetic fields", *Solid State Commun.* **71**, 355 (1989).
- [Swagten et alii, 1988] J. S. Smart, *Effective Field Theories of Magnetism* (W. B. Saunders Company, 1966).
- [ter Haar et alii, 1995] H. J. M. Swagten, A. Twardowski, W. J. M. de Jongue, M. Demianiuk e J. K. Furdyna, "Magnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xS$ ", *Solid State Commun.* **66**, 791 (1988).
- [Twardowski et alii, 1987] E. ter Haar, R. Wagner, C. M. C. M. van Woerkens, S. C. Steel, G. Frossati, L. Skrbek, M. W. Meisel, V. Bindilatti, A. R. Rodrigues, R. V. Martin e N. F. Oliveira Jr., "Plastic dilution refrigerators", *J. Low Temp. Phys.* **99**, 151 (1995).
- [Van Vleck, 1932] A. Twardowski, H. J. M. Swagten, W. J. M. de Jongue e M. Demianiuk, "Magnetic behavior of the diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ", *Phys. Rev. B* **36**, 7013 (1987).
- [Vu, 1992] J. H. Van Vleck, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (Oxford University Press, 1932).
- [White, 1970] T. Q. Vu, *Magnetic Interactions in Dilute Magnetic Semiconductors*, Tese de Doutorado, Tufts University (1992).
- [Yu & Lee, 1995] R. M. White, *Quantum Theory of Magnetism* (McGraw-Hill Inc., 1970).
- [Zemansky, 1937] S. S. Yu e V. C. Lee, "Exchange interaction in diluted magnetic semiconductors: crystal-structure-induced anisotropy", *Phys. Rev. B* **52**, 4647 (1995).
- [Zemansky, 1937] M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics* (McGraw-Hill Inc., 1937).

ÍNDICE REMISSIVO DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA	LEGENDA
1	7	Diagrama de fases da mistura ^3He - ^4He a pressão zero [Betts, 1989].
2	8	Refrigerador de diluição operando em modo contínuo [Betts, 1989].
3	10	Refrigerador de diluição feito totalmente em plástico.
4	11	Desenho esquemático da montagem experimental.
5	13	Magnetômetro de força.
6	13	Bobina de gradiente.
7	14	Campo magnético da bobina de gradiente e respectivo gradiente.
8	16	As curvas de capacitância com a corrente na bobina de gradiente nula e não nula em função do campo magnético gerado pela bobina principal.
9	17	O resultado da subtração da curva com corrente não nula na bobina de gradiente com a curva com corrente nula na bobina de gradiente. Este resultado é proporcional à magnetização da amostra medida.
10	18	Correção diamagnética para a amostra de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0.6\%$.
11	22	Diagrama de níveis de energia para um par de íons magnéticos com spin $5/2$ e com interação antiferromagnética.
12	24	Magnetização e susceptibilidade magnética para diferentes faixas de temperatura para o caso onde o íon magnético é o manganês, com $s = 5/2$.
13	34	Todos os possíveis caminhos para se compor $s_T = 0, 1, 2, \dots, 10$ para um quarteto de spin $s = 5/2$, o íon magnético de Mn^{++} . Podemos ver também a única maneira de se compor o single, as únicas maneiras de se compor cada s_T dos pares e todas as possíveis formas de se compor $s_T = 1/2, 3/2, \dots, 15/2$ para as triplas.
14	36	Estruturas de diversos compostos para diferentes valores de x .
15	36	A estrutura da blenda de zinco.
16	39	Probabilidade em função da concentração iônica, x , de um íon magnético pertencer aos singles (p_s), pares (p_p) e outros (p_o) clusters no modelo J_1 .
17	40	Estrutura cúbica da blenda de zinco para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com os seis primeiros vizinhos discriminados.
18	42	Um cluster do tipo quarteto no modelo J_1 - J_2 - J_3 - J_4 .
19	43	Um quarteto no modelo J_1 - J_2 - J_3 - J_4 devidamente rotulado como 1 1 3 3 4.
20	45	Todas as possibilidades de singles, pares e triplas no modelo J_1 em uma rede CFC.
21	46	Todas as possibilidades para os quartetos em um modelo J_1 em uma rede CFC.

- 22 47 Probabilidades de um íon magnético pertencer aos diferentes tipos de clusters no modelo J_1 - J_2 - J_3 - J_4 .
- 23 48 Probabilidades de um íon magnético pertencer aos pares no modelo J_1 - J_2 - J_3 - J_4 .
- 24 50 Probabilidades de um íon magnético pertencer aos quartetos e clusters maiores do que quartetos com e sem o tratamento corretivo de recuperação de clusters pequenos.
- 25 53 Curva de magnetização da amostra de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ com $x = 2.5\%$ obtida por nossos colaboradores em um MAV para $T = 0.6$ K. Em destaque a saturação técnica e a altura do primeiro degrau de magnetização dos pares de J_1 .
- 26 54 Curva de magnetização da amostra de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ com $x = 2.5\%$ medida a $T = 20$ mK.
- 27 57 Saturação técnica em função da concentração iônica. Tendo uma medida da magnetização correspondente à saturação técnica é possível conhecer a concentração iônica da amostra. Aqui a curva foi gerada para o $Cd_{1-x}Mn_xTe$, no modelo J_1 , com $s = 5/2$ (Mn^{2+}) e em uma rede CFC.
- 28 58 Curva de magnetização da amostra de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ com $x = 2.5\%$ que será usada para testar a hipótese de distribuição aleatória da impureza magnética. Esta amostra foi medida a $T = 20$ mK.
- 29 59 Curva de magnetização da amostra de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ com $x = 2.5\%$, medida a $T = 20$ mK. Em destaque a saturação técnica e a altura do primeiro degrau de magnetização dos pares de J_1 .
- 30 60 Proporção entre a altura do primeiro degrau de magnetização dos pares de J_1 e a saturação técnica. Esta proporção é calculada no modelo J_1 de uma rede CFC para o $Cd_{1-x}Mn_xTe$.
- 31 62 Primeiro degrau dos pares de J_1 a $T = 20$ mK.
- 32 65 Concordância entre a estrutura das curvas de magnetização feitas com as amostras de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ com $x = 0.6\%$, $x = 1.4\%$ e $x = 2.5\%$ a $T = 20$ mK.
- 33 66 Término das rampas de magnetização para as amostras de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ com $x = 0.6\%$, $x = 1.4\%$ e $x = 2.5\%$ a $T = 20$ mK.
- 34 68 Susceptibilidade magnética da amostra de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ com $x = 0.6\%$ com uma filtragem de 1 kOe para a região de baixo campo magnético.
- 35 69 Susceptibilidade magnética da amostra de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ com $x = 0.6\%$ com uma filtragem de 2 kOe para a região de alto campo magnético.
- 36 71 Identificação da segunda constante de troca antiferromagnética mais intensa como sendo J_4 , ou seja, $J_A = J_4$. Temperatura das simulações: $T = 150$ mK, para simular o efeito da temperatura (alargamento dos degraus) nos dados experimentais tomados a $T = 20$ mK.

- 37 72 Tentativa de identificação da terceira constante de troca antiferromagnética mais intensa. Temperatura das simulações: $T = 150$ mK, para simular o efeito da temperatura (alargamento dos degraus) nos dados experimentais tomados a $T = 20$ mK.
- 38 73 Identificação da terceira constante de troca antiferromagnética mais intensa como sendo J_2 e J_3 , ou seja, $J_B = J_2 = J_3$. Temperatura das simulações: $T = 150$ mK, para simular o efeito da temperatura (alargamento dos degraus) nos dados experimentais tomados a $T = 20$ mK.
- 39 75 Comparação entre as amostras de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x = 0.6\%$ e $x = 1.4\%$ com as constantes de troca antiferromagnéticas já identificadas como sendo $J_A = J_4$ e $J_B = J_2 = J_3$. Temperatura das simulações: $T = 150$ mK, para simular o efeito da temperatura (alargamento dos degraus) nos dados experimentais tomados a $T = 20$ mK.
- 40 77 Comparação entre os resultados obtidos por Larson et alii [1986] e Rusin [1996] para os dez primeiros vizinhos do $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.
- 41 78 Nossos resultados comparados aos resultados obtidos por Larson et alii [1985, 1986 e 1988], Rusin [1996] e Yu & Lee [1995].
- 42 80 Comparação entre os resultados obtidos para a série do zinco [Bindilatti et alii, 1998] e os resultados obtidos para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ neste trabalho.

ÍNDICE REMISSIVO DE TABELAS

TABELA	PÁGINA	LEGENDA
1	21	O spin total das triplas obtido através das regras de adição de momento angular aplicadas entre o spin total do par, s_{pares} , com o spin total dos singles, s .
2	32	Quantidade de auto-valores a ser calculada em cada hamiltoniana de cada diferente tipo de cluster (singles, pares, triplas ou quartetos) para o caso onde a hamiltoniana é representada por uma matriz genérica e encontra-se no formato bloco-diagonal.
3	37	Estatística de pequenos clusters nos modelos J_1 e J_2 em uma rede CFC.
4	37	O caso genérico para o máximo valor de $p(x)$; o caso particular dos pares (responsáveis pela maior parte na descrição da amostra) e uma aproximação útil para facilitar a visualização de $p_{\text{máx}}(x)$ para o importante caso dos pares.
5	38	A rápida convergência de $x_{\text{máx}}$ e $p_{\text{máx}}(x)$ com o aumento de v para o caso dos pares de J_1, J_2, J_3 e J_4 de acordo com os resultados apresentados na tabela 4.
6	41	Ligações na rede CFC entre os íons magnéticos de Mn^{++} .
7	44	Parâmetros da estatística de pequenos clusters no modelo J_1 .
8	47	Estatística de pequenos clusters antiferromagnéticos para o modelo J_1 e para o modelo $J_1-J_2-J_3-J_4$.
9	55	Probabilidades de um íon magnético pertencer a um cluster no modelo J_1 em uma rede CFC de acordo com Bindilatti [1995] e Liu <i>et alii</i> [1996].
10	68	Posições dos finais das rampas de magnetização, ou seja, do quinto e último degrau da série de pares de manganês e suas respectivas constantes de troca para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. A posição no campo magnético dos finais das rampas de magnetização coincidem com a posição do último pico da série na susceptibilidade magnética.
11	74	Resultados finais para as constantes de troca entre vizinhos distantes identificadas para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.
12	79	Os resultados encontrados para as interações de troca para a série do zinco, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\beta$ com $\beta = \text{S, Se e Te}$ [Bindilatti <i>et alii</i> , 1998] em contraste com os nossos resultados encontrados para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

ÍNDICE REMISSIVO DE EXPRESSÕES MATEMÁTICAS

EXPRESSÃO	PÁGINA	COMENTÁRIO
1	12	Expressão que relaciona a força com o produto entre o momento magnético e o gradiente do campo magnético. É baseado nesse princípio que funciona o magnetômetro de força.
2	20	Hamiltoniana de Heisenberg acrescida do termo de Zeeman para um par de íons magnéticos. Esta hamiltoniana também é conhecida como a hamiltoniana de Heisenberg-Dirac-Van Vleck.
3	20	É a expressão (2) fatorada de forma conveniente para nossos propósitos.
4	21	Os auto-valores da hamiltoniana de Heisenberg mostrada em (3).
5	21	Posição no campo magnético dos degraus de magnetização devidos aos pares de íons magnéticos.
6	23	Função de partição para um sistema de dois níveis. Será usada para a avaliação da largura do degrau térmico.
7	23	Susceptibilidade magnética. Seu valor máximo relaciona-se com a largura do degrau térmico.
8	23	Susceptibilidade magnética máxima. A largura do degrau térmico é a largura do pico de susceptibilidade a meia-altura.
9	23	Largura do degrau térmico.
10	26	Hamiltoniana de Heisenberg genérica (para qualquer quantidade de íons magnéticos).
11	28	Momento magnético total de uma amostra via modelo de clusters.
12	29	Magnetização genérica para um cluster genérico em função da função de partição deste mesmo cluster.
13	29	Hamiltoniana para um cluster genérico.
14	30	Auto-valor da hamiltoniana apresentada na expressão (13).
15	30	Função de partição de um cluster genérico. Será usada para o cálculo da magnetização mostrada na expressão (12).
16	31	A expressão (15) simplificada. Todos os parâmetros desta função de partição são conhecidos.
17	31	Magnetização de um cluster genérico em função do campo magnético e da temperatura. É a expressão (12) em sua forma mais explícita, ou seja, é o resultado da aplicação da expressão (16) na expressão (12).

- 18 35 Probabilidade de um íon magnético pertencer a um cluster. Nesta expressão encontram-se os importantes parâmetros da estatística de pequenos clusters. Estes parâmetros são necessários para a composição do momento magnético total da amostra mostrada na expressão (11). A magnetização é a razão entre o momento magnético por um volume pequeno porém que contém alguns milhares de íons magnéticos.
- 19 39 A magnetização total da amostra definida como sendo momento magnético por íon.
- 20 56 A razão entre a saturação técnica e a magnetização máxima, da amostra. Deste razão pode-se extrair a concentração iônica.
- 21 56 A mesma razão da expressão (20) em função da concentração iônica, x .
- 22 56 Magnetização máxima de uma amostra em função da concentração iônica, x .
- 23 58 A razão entre o tamanho (altura) de um degrau de magnetização e a saturação técnica em função da concentração iônica, x .
- 24 61 Alargamento de um degrau de magnetização devido à uma interação anisotrópica do tipo Dzyaloshinski-Moriya.
- 25 61 Estimativa para a constante de troca anisotrópica de Dzyaloshinski-Moriya para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.
- 26 63 Estimativa para a constante de troca anisotrópica de Dzyaloshinski-Moriya para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$.
- 27 64 Relação entre a interação de troca e o campo magnético no contexto onde ocorre a estrutura de rampas de magnetização.
- 28 64 A expressão (27) convenientemente simplificada.
- 29 76 Proposta feita por Larson *et alii* [1985, 1986 e 1988] e aceita posteriormente por Rusin [1996] para descrever matematicamente a interação de troca em semicondutores magnéticos diluídos da família II-VI como sendo proporcional a uma função $f(r)$ onde r é a distância de um íon magnético ao íon magnético de prova.
- 30 76 A função $f(r)$ segundo Larson *et alii* [1985, 1986 e 1988]. Esta expressão torna a expressão (29) uma função explícita de r .
- 31 76 A função $f(r)$ segundo Rusin [1996]. Esta expressão torna a expressão (29) uma função explícita de r .