Universidade de São Paulo

Instituto de Física

DICROÍSMO CIRCULAR MAGNÉTICO NO ESPECTRO DE ABSORÇÃO EM CALCÓGENOS DE EURÓPIO

Mauricio Alarcon Manfrini

Orientador: Prof. Dr. André Bohomoletz Henriques

Dissertação apresentada ao Instituto de Física para a obtenção do título de Mestre em Ciências

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. André Bohomoletz Henriques - (IF - USP)

Prof. Dr. Maurício Pamplona Pires - (IF - UFRJ)

Prof. Dr. Leandro Hostalácio Freire de Andrade - (IPEN)

São Paulo
2007

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

Manfrini, Mauricio Alarcon

Dicroísmo Circular Magnético no Espectro de Absorção
em Calcógenos de Európio. São Paulo, 2007.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Depto. de Física dos Materiais e
Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. André Bohomoletz Henriques

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Física da Matéria Condensada;
2. Propriedades dos Sólidos
- Características Magneto-Ópticas;
3. Física Experimental;

USP/IF/SBI-034/2007

à minha família e ao Dom.

*”La physique ne fait pas que décrire et expliquer la nature;
Elle fait partie intégrante de la relation entre la nature e
nous.”*

Werner Heisenberg

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. André Bohomoletz Henriques pela orientação, grande dedicação e paciência durante todo o andamento do meu mestrado.

Aos Profs. Drs. Eduardo Abramof e Paulo Henrique de Oliveira Rappl pela fabricação das amostras de *EuTe* utilizadas neste trabalho e as discussões sempre proveitosas em encontros.

Em especial, reintero o meu agradecimento ao Prof. Dr. Paulo Henrique de Oliveira Rappl pela visita atenciosa ao LAS/INPE e colaboração importante na descrição do processo de crescimento epitaxial contida nesta dissertação.

Aos funcionários do departamento e da oficina mecânica pela ajuda e ensino sobre a utilização dos laboratórios e aos funcionários da secretária da Pós-Graduação pela cordialidade e auxílios incomparáveis.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos concedida e projeto temático (*No* 308116/2004 – 6) e à Fundação de Amparo de Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo projeto (*No* 04/08415 – 6).

Ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo por disponibilizar suas instalações para a realização deste trabalho.

À minha mãe, Márcia por todo apoio e suporte incondicional em todas as minhas escolhas, inclusive acadêmicas. Ao meu pai, Guerino por toda atenção e carinho ao longo destes anos de estudo, sempre me motivando a olhar para frente, à minha irmã Juliana, meu irmão Marcelo, Sandra e Junior por serem minha família.

Ao Pedro Fernandez, pelo incentivo constante em continuar na área acadêmica, pelas extensas discussões de física regadas com um bom vinho e inúmeras ajudas em matemática que muito me serviram por todos estes anos de estudo.

Aos meus colegas do departamento pelos momentos de alegria e companheirismo, em especial agradeço a Rodrigo Amorim, Lucas Viani, Ricardo Faveron de Oliveira e Angela Márquez.

À Priscila por andar sempre ao meu lado durante este trabalho e tornar cada dia único, mais especial que o anterior, de uma maneira simples, sincera e com muito amor.

Dicroísmo Circular Magnético no Espectro de Absorção em Calcógenos de Európio

Resumo

Os calcógenos de európio (EuX , onde X representa O , S , Se ou Te) possuem propriedades magneto-ópticas únicas e interessantes, devido ao enorme magnetismo gerado dos elétrons na camada f do átomo pertencente a família dos terras raras, tornando estes materiais atraentes para aplicações na spintrônica (eletrônica baseada nos transporte de spins e não de carga).

Neste trabalho investigamos em baixa temperatura o espectro de absorção utilizando luz circularmente polarizada na região próxima do limiar da banda para o telureto de európio $EuTe$ e o seleneto de európio $EuSe$ em alto campo magnético no ordenamento ferromagnético dos spins de Eu^{2+} da rede cristalina. As amostras crescidas por epitaxia por feixe molecular apresentaram um dicroísmo circular magnético intenso no espectro de absorção para a configuração de Faraday. O par de linhas estreitas observadas estão separadas de aproximadamente 200 meV para o $EuTe$ e 300 meV para o $EuSe$.

Em seguida, formulamos um modelo teórico para a interpretação deste espectro de absorção no arcabouço do modelo de transições eletrônicas entre o estado fundamental $4f^7(^8S_{\frac{7}{2}})$ e o estado excitado formado dos estados do caroço remanescente $4f^6(^7F_{J=0\dots6})$ mais o estado em que o elétron se encontra na banda de condução $5d(t_{2g})$, resultando em uma excelente concordância qualitativa e quantitativa com o experimento.

Magnetic Circular Dichroism in the Absorption Spectrum in Europium Chalcogenides

Abstract

Europium chalcogenides (EuX , where X stands for O , S , Se or Te) have very interesting and unique magneto-optical properties, due to the huge magnetism that arises from the electrons in the f -shell of the rare earth element and which makes them attractive for spintronics applications (spin transport electronics or spin based-electronics)

In this work we investigate the band-edge optical absorption in high magnetic fields in the Faraday geometry for $EuTe$ and $EuSe$ in the ferromagnetic order attained at low temperatures. In thin layers grown by molecular beam epitaxy, an intense magnetic circular dichroism were observed. The doublet of absorption lines showed a separation by about 200 meV in $EuTe$ and 300 meV in $EuSe$.

Next, we developed a theoretical model for the interpretation of the absorption spectrum, based in the framework of the model of an electronic transition from a localized ground state $4f^7(^8S_{\frac{7}{2}})$ to an excited state formed by the core states $4f^6(^7F_{J=0\dots6})$ and the electron extended state in the $5d(t_{2g})$ conduction band, yielding an excellent qualitative and quantitative agreement with experiment.

Sumário

Agradecimentos	vii
Resumo	ix
Abstract	xi
1 Introdução	1
1.1 Elementos	2
1.1.1 Lantanídeos	2
1.1.2 Calcógenos	2
1.2 Propriedades Magneto-Ópticas	3
1.2.1 Filtro de Spins	4
1.2.2 Formações Excitônicas	5
2 Montagem e Resultados Experimentais	9
2.1 Esquema Experimental	9
2.1.1 Visão Geral	9
2.1.2 Visão Detalhada	13
2.2 Estruturas Cristalinas Analisadas	15
2.3 Resultados Experimentais	16
2.3.1 Telureto de Európio	17
2.3.2 Seleneto de Európio	22
2.3.3 Dependência das Linhas de Absorção em função do Campo Magnético	25
2.4 Modelo de Níveis de Energia	26
3 Interação da Radiação Luminosa em Sólidos	27
3.1 Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria	27
3.1.1 Ondas Eletromagnéticas em Meios Materiais	27

3.2	Absorção de Luz em Meio Material	30
3.2.1	Vetor Polarização $\hat{\xi}$	32
3.3	Teoria de Perturbação Dependente do Tempo	33
3.3.1	Perturbação Dependente do Tempo	33
3.3.2	Probabilidade de Transições	36
3.3.2.1	Regra de Ouro de Fermi	37
3.4	Coeficiente de Absorção Luminosa	40
3.4.1	Leis de Absorção	40
3.4.2	Coeficiente de Absorção $\alpha(\hbar\omega)$ para Átomos Multieletrônicos	42
4	Estudo Teórico do Espectro de Absorção em EuTe	45
4.1	Calcógenos de Európio	45
4.1.1	Energia do Multiplete	48
4.1.1.1	Transformação de Base	52
4.1.2	Sistemas de Partículas Idênticas	53
4.1.3	Ação do Campo Cristalino em Orbitais tipo d	57
4.1.3.1	Experimento de <i>Gedanken</i>	60
4.2	Cálculo dos Elementos de Matriz	61
4.2.1	Funções de Ondas dos Estados Iniciais e Finais	61
4.2.2	Elementos de Matriz $\mathcal{P}^{\pm}(M, X_i)$	64
4.2.2.1	Elementos de Matriz $\mathcal{P}^{+}(M, X_i)$ para RHCP	67
4.2.2.2	Elementos de Matriz $\mathcal{P}^{-}(M, X_i)$ para LHCP	68
4.2.3	Integrais Angulares em θ	72
4.3	Espectro de Absorção Teórico $\alpha(\hbar\omega)$	76
4.3.1	Comparação dos Espectros Teóricos e Experimentais	77
5	Conclusões e Perspectivas	85
5.1	Conclusões	85
5.2	Perspectivas	86
A	Momento de Dipólo Magnético	89
B	Crescimento Epitaxial de <i>EuTe</i>	95
B.1	Equipamento de MBE	95
B.2	Preparação de Amostra	99

C	Interação de <i>Exchange</i>	101
C.0.1	O Átomo de Hélio	101
C.0.2	Interação de <i>Exchange</i> nos orbitais $5d(t_{2g})$	107

Lista de Figuras

1.1	Série dos lantanídeos, elementos terras-raras com características magneto-ópticas singulares. Fonte: NIST (<i>National Institute of Standards and Technology</i>)	2
1.2	Esquema de funcionamento de um filtro de spins. Na fig. (a) temos a montagem das camadas crescidas no substrato de safira, onde a corrente de elétrons com spin desordenados é injetada na prata e coletada após a polarização no alumínio. Na fig. (b) temos a função de onda de todos os elétrons antes de penetrarem a barreira de tunelamento de EuSe. Na fig (c), apenas os elétrons de spin para cima atravessam a barreira, dada a diferença de potencial criada pela interação de exchange.	4
1.3	Diagrama esquemático de um éxciton livre (Wannier-Mott) em um cristal de calcógeno de európio.	5
1.4	Espectro de Absorção retirado da Ref. (10). A escala está em comprimentos de onda, mas notamos para o <i>EuSe</i> uma largura máxima a meia altura de aproximadamente 140 meV . Para o <i>EuS</i> e o <i>EuO</i> este valores são ainda maiores.	7
2.1	Esquema geral da montagem experimental para a realização de medidas de absorção.	9
2.2	Visão de cima do espectrômetro SPEX 270M. Os componentes internos estão nomeadas.	11
2.3	Foto do porta amostra óptico utilizado. Visão por inteiro.	12
2.4	Foto do parte superior do porta amostra óptico. Visão lateral.	13
2.5	Foto do sistema de micro-engrenagens e espelhos pelos quais o caminho óptico da luz percorre durante o experimento. Visão lateral.	13
2.6	Caminho óptico detalhado que a luz percorre ao longo do PAO e equipamentos.	14

2.7	Célula unitária do <i>EuTe</i> com a sua estrutura antiferromagnética tipo II, constituída de planos ferromagnéticos ordenados (111) e sequências antiferromagnéticas de spins alinhados ao longo a direção $[11\bar{2}]$	15
2.8	Padrão de difração de um filme de <i>EuTe</i> . A largura máxima a meia altura (FWHM) de 380 <i>arsec</i> demonstra a excelente qualidade estrutural da amostra.	16
2.9	Espectro de Absorção para <i>EuTe</i> em campos magnéticos variando de 9,2 T até 1,4 T com intervalos de 0,6 T para polarizações σ^+ e σ^- . .	18
2.10	Espectro de Absorção do <i>EuTe</i> decomposto em camadas usando luz circularmente polarizada para esquerda σ^+ e direita σ^- para campos magnéticos variando de 9,2 T até 2,6 T com intervalos de 0,6 T . . .	19
2.11	Densidade óptica em função da espessura das camadas epitaxiais de <i>EuTe</i> . A espessura denominada TEM foi caracterizada por medidas de microscopia de transmissão de elétrons.	20
2.12	Espectro de absorção com luz circularmente polarizada para $B = 9,6 T$. A espessura de cada amostra é indicada. A linha tracejada grossa indica o espectro para $B = 0 T$. A linha tracejada fina mostra os valores máximos que podem ser medidos.	21
2.13	Espectro de Absorção para <i>EuTe</i> em $B = 9,6 T$ para as polarizações σ^+ e σ^- . A curva azul representa o espectro de absorção para campo magnético nulo.	22
2.14	Espectro de Absorção para <i>EuSe</i> para campo magnético variando de $B = 9,0 T$ a $B = 0 T$ para as polarizações σ^+ e σ^-	23
2.15	Espectro de Absorção para <i>EuSe</i> para campo magnético variando de $B = 3,0 T$ a $B = 0 T$ para as polarizações σ^+ e σ^-	24
2.16	Posição do pico máximo visto no espectro de absorção para luz circularmente polarizada como função do campo magnético. Os pontos são os valores medidos e as linhas contínuas representam a dependencia teórica.	25
3.1	Vetor campo elétrico $\vec{E}$ girando no sentido horário, resultando em uma polarização $\hat{\xi}_{RHCP}$	32
3.2	Gráfico da função $f(\omega_{mp} - \omega)$	38
3.3	Processo de interação luminosa com a matéria	40
4.1	Esquema de estrutura de bandas dos calcógenos de európio.	46

4.2	Acoplamento Russell - Saunders. O momento angular orbital total $\vec{L}$ e o momento angular total de spin $\vec{S}$ acoplam-se, precessionando em torno de $\vec{J}$. No EuTe, temos que $L = 3$, $S = 3$ e $M_S = 3$	49
4.3	Níveis de energia dos estados do caroço remanescente após a retirada de um elétron.	51
4.4	Esquema simplificado do processo de transição eletrônica.	53
4.5	Ambiente octaédrico de <i>EuTe</i> . O átomo de európio está posicionado no centro de um octaedro, onde os átomos de telúrio estão nos vértices do mesmo. A sobreposição das densidades eletrônicas é determinante para o desdobramento do nível.	58
4.6	Os cinco orbitais d são representados, com a sua distribuição angular.	58
4.7	Desdobramento do orbital 5d devido ao campo cristalino octaédrico.	59
4.8	Experimento de Gedanken para a determinação do desdobramento dos orbitais d devido ao campo cristalino	60
4.9	(a) Espectro de absorção teórico para <i>EuTe</i> com $FWHM = 50\text{ meV}$. (b) Espectro experimental para $B = 9,6\text{ T}$	78
4.10	(a) Espectro de absorção teórico para <i>EuSe</i> com $FWHM = 80\text{ meV}$. (b) Espectro experimental para $B = 9,0\text{ T}$	80
4.11	Espectro de absorção teórico para <i>EuTe</i> com $FWHM = 10\text{ meV}$	81
5.1	Indução ferromagnética através da radiação luminosa. O íon de Eu^{2+} (em cinza) absorve um fóton e transfere elétron para o estado excitado. Dentro do alcance do recobrimento da sua função de onda (em vermelho), o elétron excitado gasta energia para inverter os estados de spin.	86
B.1	Foto panorâmica do equipamento de MBE do LAS/INPE, utilizado para a fabricação de amostras de <i>EuTe</i>	96
B.2	Vista frontal da porta de entrada da câmara de carregamento.	96
B.3	Desenho esquemático da técnica de crescimento epitaxial por feixe molecular	97
B.4	Parte posterior da câmara de crescimento. Observam-se em destaque as conexões elétricas das células, os motores de passo dos obturadores e as mangueiras por onde o nitrogênio líquido circula.	98
B.5	Visão lateral da câmara de crescimento epitaxial com o equipamento de RHEED em destaque.	99

C.1	Efeito das integrais direta e exchange em um átomo de Hélio com uma configuração $1s \rightarrow nl$	104
C.2	Desdobramento dos níveis de energia no orbital 5d considerando a interação de <i>exchange</i> . Os níveis de energia estão ocupados por elétrons com spin orientados nas duas direções. No modelo descrito nesta dissertação consideramos que todos os spins estão alinhados com o campo magnético na direção z	108

Lista de Tabelas

2.1	Amostras investigadas e suas características. Em vermelho temos o substrato de fluoreto de bário e seus valores.	16
4.1	Valores de energia E_J no íon Eu^{3+} em unidades de λ_{4f} . Para cada valor de J bem definido temos $(2J + 1)$ valores de M no intervalo de $-J$ a $+J$	51
4.2	Elementos de matriz para transições eletrônicas com luz polarizada circularmente para a direita para estados d_{xy}	69
4.3	Elementos de matriz para transições eletrônicas com luz polarizada circularmente para a direita para estados d_{yz}	69
4.4	Elementos de matriz para transições eletrônicas com luz polarizada circularmente para a direita para estados d_{zx}	70
4.5	Elementos de matriz para transições eletrônicas com luz polarizada circularmente para a esquerda para estados d_{xy}	70
4.6	Elementos de matriz para transições eletrônicas com luz polarizada circularmente para a esquerda para estados d_{yz}	71
4.7	Elementos de matriz para transições eletrônicas com luz polarizada circularmente para a esquerda para estados d_{zx}	71
4.8	Integrais angulares em θ	72
4.9	Elementos de matriz para RHCP e LHCP	75

Capítulo 1

Introdução

Os calcógenos de európio (EuX) são semicondutores magnéticos de composição binária do elemento európio Eu com os elementos da coluna do oxigênio (X). Estes semicondutores despertaram grande interesse na comunidade científica nas décadas de 60 e 70 devido as suas propriedades magneto-ópticas singulares, como o grande momento de dipólo magnético que apresentam em toda sua rede cristalina. Então, muito esforço foi empenhado para o desenvolvimento de dispositivos óptico-eletrônicos como memórias de computadores endereçadas por feixes de luz, moduladores magneto-ópticos, switches eletrônicos ativados por campo magnéticos e filtros de spins. Apesar das propriedades magnéticas dependerem de seu ordenamento magnético, que é obtido em baixas temperaturas¹, o estudo destes semicondutores magnéticos serve como importante modelo para sistemas que apresentem forte caráter magnético. No fim da década de 90 novas propostas de dispositivos surgiram (1), como o filtro de spin proposto por DiVincenzo (2), baseado no desdobramento dos estados de spin dos elétrons da banda de condução quando a rede cristalina encontra-se na fase ferromagnética, situação esta causada pela interação de exchange entre o elétron no estado excitado estendido e os spins localizados na rede cristalina. Atualmente trabalha-se (3) no aumento da temperatura crítica destes semicondutores para torná-los ainda mais atraentes para aplicações práticas.

¹de 1.8 K para o $EuSe$ a 69,3 K para o EuO

1.1 Elementos

1.1.1 Lantanídeos

O elemento európio pertence a família dos Lantanídeos, ou também conhecida como terras-raras. Esta família comporta os elementos de número atômico desde 57 até 71, com estrutura eletrônica da forma $[Xe] 4f^{0...14} 5d^0 6s^2$, onde no estado fundamental os elétrons de valência ocupam apenas as subbandas $4f^0 \Rightarrow 4f^{14}$ conforme a ordem crescente de seu número atômico.

57 ² D _{3/2} La Lanthanum 138.9055 [Xe]5d ¹ 6s ² 5.5769	58 ¹ G _{7/2} Ce Cerium 140.116 [Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ² 5.5387	59 ⁴ F _{3/2} Pr Praseodymium 140.90765 [Xe]4f ³ 6s ² 5.473	60 ⁵ I _{7/2} Nd Neodymium 144.24 [Xe]4f ⁴ 6s ² 5.5250	61 ⁶ H _{5/2} Pm Promethium (145) [Xe]4f ⁵ 6s ² 5.582	62 ⁷ F _{7/2} Sm Samarium 150.36 [Xe]4f ⁶ 6s ² 5.6437	63 ⁶ S _{7/2} Eu Europium 151.964 [Xe]4f ⁷ 6s ² 5.6704	64 ⁷ D ₅ Gd Gadolinium 157.25 [Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ² 6.1498	65 ⁶ H _{5/2} Tb Terbium 158.92534 [Xe]4f ⁹ 6s ² 5.8638	66 ⁵ I _{7/2} Dy Dysprosium 162.500 [Xe]4f ¹⁰ 6s ² 5.9389	67 ⁴ F _{3/2} Ho Holmium 164.93032 [Xe]4f ¹¹ 6s ² 6.0215	68 ³ H ₆ Er Erbium 167.259 [Xe]4f ¹² 6s ² 6.1077	69 ² F _{7/2} Tm Thulium 168.93421 [Xe]4f ¹³ 6s ² 6.1843	70 ¹ S ₀ Yb Ytterbium 173.04 [Xe]4f ¹⁴ 6s ² 6.2542	71 ² D _{3/2} Lu Lutetium 174.967 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² 5.4259
---	---	--	---	--	--	---	--	--	--	---	--	---	--	--

Figura 1.1: Série dos lantanídeos, elementos terras-raras com características magneto-ópticas singulares. Fonte: NIST (*National Institute of Standards and Technology*)

A separação dos elementos químicos foi um processo demorado e complicado, pois todos elementos desta família são muito similares quimicamente. Esta semelhança se deve ao pequeno raio atômico do orbital $4f$, que permanece constantemente blindado pelas camadas $5s$ e $5d$. Esta estrutura eletrônica peculiar resulta no grande momento de dipólo magnético que apresentam em seu estado fundamental. Por exemplo, no íon európio (Eu^{2+}), a camada $4f$ está semi-cheia, ou seja, temos apenas 7 elétrons em sua camada de valência, o que fornece uma estrutura eletrônica do tipo $[Xe] 4f^7 6s^2$, gerando $7,9 \mu_B$ ². Na natureza os lantanídeos comportam os maiores momentos de dipólo magnético, sendo o íon dysprósio (Dy^{2+}) o maior deles com $10,64 \mu_B$.

1.1.2 Calcógenos

Este grupo é proveniente da coluna do oxigênio que é constituída pelos seguinte elementos:

- Oxigênio (O),
- Enxofre (S),
- Selênio (Se),
- Telúrio (Te),

²O cálculo do momento de dipólo magnético para o Eu^{2+} foi realizado no Apêndice A

- o radioativo Polônio (Po) e
- o sintético Ununhexio (Uuh).

Fazem parte do grupo 16 da tabela periódica, anteriormente denominado $6B$ ou $6A$. Quando formamos compostos com os elementos mais pesados deste grupo (exceto o Po e o Uuh) formamos os *calcógenos* tais como os sulfetos, selenetos e teluretos. Apesar de ser o elemento mais abundante do grupo, os compostos formados com o oxigênio não são denominados calcógenos evidentemente mas sim óxidos.

A etimologia do nome deste grupo em particular é proveniente (4) do antigo Grego *chalcos* que significa *cobre* e do sufixo *-gen* que denomina sua função como "*gerador de cobre*", já que o cobre em estado puro foi um dos primeiros metais explorado pelo homem e era obtido através de ligas como a chalcopirita $CuFeS_2$.

Oxigênio e enxofre são não-metais e polônio, selênio e telúrio são semicondutores metalóides, ou seja, suas propriedades eletrônicas os colocam entre os metais e isolantes. No entanto, o telúrio, assim como o selênio são denominados metais em sua forma elementar. Os calcógenos são normalmente encontrados na forma de minerais, tanto que devido as grandes reservas da liga $AuTe_2$, deu-se o nome a cidade aonde foram encontradas de *Telluride*, Colorado nos Estados Unidos. Em seu estado fundamental, possuem número de oxidação -2 , o que os caracteriza como excelentes aceitadores de elétrons e sua estrutura cristalina é de face centrada (*fcc*) o que localiza os íons Eu^{2+} em uma simetria octaédrica.

1.2 Propriedades Magneto-Ópticas

A origem de fenômenos característicos de um semicondutor magnético remonta à presença de sítios com momento magnético no cristal. Por exemplo, a interação de *exchange* entre uma excitação eletrônica e os spins localizados da rede cristalina modifica a energia dos estados eletrônicos excitados, modificação esta que depende da orientação dos spins de Eu^{2+} na rede cristalina. Ao modificar a energia dos estados eletrônicos estendidos, a interação de *exchange* modifica também o gap óptico, que passa a depender do ordenamento magnético da rede de spins. Esta interação tem influências profundas sobre as propriedades ópticas do material. Numa mudança de uma fase magnética para outra, o gap óptico sofre uma enorme modificação de centenas de *meV*. No caso dos EuX ferromagnéticos (EuO e EuS), o gap óptico diminui quando o cristal é resfriado abaixo da temperatura de Curie (5), já nos EuX antiferromagnéticos ($EuSe$ e $EuTe$), a ordem ferromagnética é induzida com

a aplicação de um campo magnético externo, provocando também uma redução do gap óptico.

1.2.1 Filtro de Spins

Uma aplicação baseada nesta modificação do gap óptico através da interação de exchange é o filtro de spin proposto por Moodera *et al.* (6; 7), no qual uma camada de seleneto de európio (*EuSe*) é utilizada como uma barreira de tunelamento entre filmes de prata (*Ag*) e alumínio supercondutor (*Al*), depositados sobre o substrato transparente de safira conforme a figura (1.2).

Figura 1.2: Esquema de funcionamento de um filtro de spins. Na fig. (a) temos a montagem das camadas crescidas no substrato de safira, onde a corrente de elétrons com spin desordenados é injetada na prata e coletada após a polarização no alumínio. Na fig. (b) temos a função de onda de todos os elétrons antes de penetrarem a barreira de tunelamento de *EuSe*. Na fig (c), apenas os elétrons de spin para cima atravessam a barreira, dada a diferença de potencial criada pela interação de exchange.

Inicialmente temos os elétrons no *EuSe* com spins desordenados. A aplicação de um campo magnético $\vec{B}$ no sistema induz a ordem ferromagnética dos spins na

rede cristalina. Este ordenamento magnético produz um desdobramento na sua banda de condução devido a interação de exchange dos elétrons do estado estendido e os íons da rede cristalina, fornecendo um decréscimo em potencial $\phi_{\uparrow}$ para os elétrons com spin para cima e um acréscimo $\phi_{\downarrow}$ para os elétrons com spin para baixo. Logo, com a aplicação de uma voltagem na porta, apenas os elétrons com spin para cima possuem energia suficiente para tunelarem através da barreira $EuSe/Al$ para o alumínio supercondutor. Em resumo, o desdobramento causado pela interação de *exchange* na barreira de tunelamento leva a um efeito de filtragem de spins no qual a aplicação de um campo magnético varia a corrente de spins polarizados dos elétrons desde 0 até próximo de 100 %.

1.2.2 Formações Excitônicas

Sabe-se que a absorção de um fóton numa transição entre bandas de um semicondutor gera um elétron na banda de condução e um buraco na banda de valência. Estas partículas de cargas opostas são atraídas mutuamente através da interação Coulombiana e formam um par eletricamente neutro denominado éxciton. Em semicondutores, encontramos os éxcitons de Wannier-Mott (livres) que possuem um raio extenso como podemos ver na figura (1.3), deslocam-se livremente através do cristal e abrangem muitos átomos.

Figura 1.3: Diagrama esquemático de um éxciton livre (Wannier-Mott) em um cristal de calcógeno de európio.

Este extenso raio determina sua fraca energia de ligação ($0,01\text{ eV}$) (8) sendo observados em espectros de absorção apenas sob certas condições, como por exemplo em temperaturas criogênicas, já que em temperatura ambiente temos uma energia térmica da ordem de $k_B T \approx 0.025\text{ eV}$. Os éxcitons são vistos também em cristais de altíssima pureza pois as impurezas fornecem elétrons e buracos que blindam a

interação Coulombiana no éxciton, reduzindo fortemente sua força de ligação. A formação de éxcitons nos semicondutores origina geralmente singularidades na densidade de estados monoelétrica, na região de energias próximas ao fundo da banda de condução do material. Experimentalmente, tais singularidades se manifestam como linhas estreitas nos espectros de absorção e de luminescência (8).

Há muito tempo atrás, Kasuya (9) propôs que as excitações eletrônicas de mínima energia no EuX , associadas ao gap óptico, seriam caracterizadas por uma ligação residual com o buraco criado no sítio onde ocorreu a excitação, formando um par elétron-buraco ligado, localizado numa região limitada do espaço (isto é, um éxciton). Segundo Kasuya, nos semicondutores magnéticos, a energia necessária para formar um éxciton deveria depender da ordem magnética do cristal: para uma ordem ferromagnética dos spins de Eu^{2+} , seria preciso menos energia para promover o elétron ao estado excitado do que na fase antiferromagnética, dado que na fase ferromagnética o estado eletrônico reduz sua energia potencial através da interação de *exchange* com os spins de Eu^{2+} localizados nos sítios da rede cristalina. Devido à dependência da energia de excitação na ordem magnética da rede cristalina, o éxciton presente nos calcógenos de európio foi denominado de *éxciton magnético* por T. Kasuya (10).

Entretanto, desde o início da investigação das propriedades ópticas dos compostos EuX , há 20 – 30 anos, linhas estreitas nunca foram observadas diretamente nos espectros de absorção ou emissão. Os espectros de absorção relatados na literatura são descritos por uma densidade óptica crescente, com modulação tênue, que se estende por várias centenas de meV (5; 11; 10), como vemos na figura (1.4). Por outro lado, a luminescência dos cristais estudados é descrita por faixas de emissão muito largas (centenas de meV), e caracterizadas por um deslocamento de Stokes³ enorme (acima de 700 meV) (9; 12; 13).

³Processo de minimização de energia que ocorre em uma superfície material irregular. O deslocamento de Stokes se refere a diferença entre a posição do máximo do espectro de fotoluminescência e a posição do máximo do espectro de absorção

Figura 1.4: Espectro de Absorção retirado da Ref. (10). A escala está em comprimentos de onda, mas notamos para o *EuSe* uma largura máxima a meia altura de aproximadamente 140 meV . Para o *EuS* e o *EuO* este valores são ainda maiores.

A não-observação de linhas estreitas nos espectros de absorção e emissão, e o deslocamento de Stokes gigantesco, fez com que alguns pesquisadores (5; 11; 14) rejeitassem a teoria de éxcitons magnéticos de Kasuya. Segundo estes, a formação de éxcitons magnéticos em *EuX* seria inibida devido à blindagem quase total do buraco pelos elétrons das camadas $5s$ e $5d$ (14) como vimos em (1.1.1). Para descrever seus resultados, em particular a evolução térmica da luminescência, Busch *et al.* (12) utilizaram o modelo do pólaron magnético. Porém, a forte variação dos espectros em função do campo magnético aplicado, e o deslocamento de Stokes, indicam uma excitação mais complexa, sendo necessário a utilização de um modelo de coordenada configuracional com fator de Huang-Rhys muito grande conforme Akimoto *et al.* (13).

Recentemente, as linhas de fotoluminescência estreitas em *EuTe* (15; 16; 17), com largura em torno de 10 meV em energia de $1,9\text{ eV}$ foram observadas, estudando-se também a polarização circular do fóton emitido (18). Paralelamente, em amostras de *EuTe* e *EuSe*, em nosso laboratório no IFUSP observamos pela primeira vez linhas de absorção com largura inferior a 45 meV , quando a amostra era submetida a um campo magnético suficientemente intenso para induzir a fase ferromagnética (19; 20). Os estudos iniciais, efetuados através da investigação da absorção de luz circularmente polarizada na configuração de Faraday, mostraram que os estados eletrônicos são de spin polarizado, em uma fração superior a 90% (21). Nas amostras antiferromagnéticas, as linhas de absorção apresentaram uma forte sintonia com o

campo magnético, caracterizada por um fator giromagnético efetivo gigantesco (17), e a posição das linhas de absorção em função do campo magnético mostrou ser determinada pela energia da interação de exchange (20). A pequena largura das linhas de absorção e emissão, o valor reduzido do deslocamento de Stokes, e a dependência da energia da excitação com a ordem magnética da rede são características que necessitam ser investigadas para identificar sua origem, seja em termos de éxcitons magnéticos, ou de uma banda de condução estreita.

A descoberta de novas linhas nos espectros de absorção e emissão está provavelmente relacionada com a utilização de métodos modernos de fabricação dos cristais, como a epitaxia por feixe molecular (*MBE*⁴). Uma possível explicação para observação de linhas excitônicas está na maior qualidade estrutural, maior pureza química e menor espessura dos filmes crescidos por *MBE*, em comparação com amostras fabricadas por outras técnicas de crescimento utilizadas em investigações anteriores. Além da manifestação de novas linhas de absorção e emissão, os cristais *EuX* fabricados por *MBE* apresentaram uma rotação de Faraday não-linear (21), em total contraste com relatos anteriores (22; 23).

Este trabalho tem como objetivo explicar a origem e a estrutura eletrônica das novas linhas de absorção e emissão. Foram investigadas camadas epitaxiais de *EuTe* e *EuSe*. A técnica utilizada foi a absorção óptica em alto campo magnético de luz circularmente polarizada na configuração de Faraday. Esta caracterização (24; 25) fornece importantes informações para a interpretação dos resultados e a formulação de um modelo para os níveis de energia que originam o éxciton magnético. Além disso, estudamos a correlação entre a energia de ligação do éxciton magnético e a magnetização do cristal.

No Capítulo 2 descrevemos os procedimentos experimentais realizados, além de apresentar as estruturas investigadas e suas características. Discorremos sobre os resultados experimentais obtidos para o espectro de absorção e discutimos brevemente suas implicações.

No Capítulo 3 introduzimos toda a fundamentação teórica para gerarmos o espectro de absorção teórico e compará-lo aos resultados experimentais obtidos.

No Capítulo 4 aplicamos este modelo para os calcógenos de Európio, em especial para o telureto de európio *EuTe*, por ser o material investigado, e obtemos o espectro e energia teórico. Finalmente, comparamos o resultado teórico e experimental.

No Capítulo 5 apresentamos as conclusões e as perspectivas que este trabalho fornece.

⁴do inglês, *Molecular Beam Epitaxy*

Capítulo 2

Montagem e Resultados Experimentais

Descreveremos o procedimento utilizado na obtenção do espectro de absorção em *EuTe* e *EuSe* e em seguida apresentaremos os resultados experimentais obtidos.

2.1 Esquema Experimental

2.1.1 Visão Geral

Figura 2.1: Esquema geral da montagem experimental para a realização de medidas de absorção.

A figura (2.1) representa o esquema experimental utilizado nas medidas de espectro de absorção. O experimento é realizado da seguinte forma:

Uma fonte de luz com filamento de tungstênio tem sua luz modulada através de um *chopper*. Posiciona-se a lâmpada de forma a estar alinhada com a fenda de entrada do espectrômetro. No interior do espectrômetro, a luz é monocromatizada, colimada e injetada em fibras ópticas na saída do espectrômetro onde são propagadas até o porta-amostra óptico (PAO) aonde a amostra está fixada. O PAO é inserido em um sistema criogênico onde a amostra será submetida a altos campos magnéticos (até 9,6 Tesla) e o experimento realizado. Durante todo o experimento, a bomba de vácuo fica ligada a fim de retornar o gás hélio evaporado do criostato para o sistema de recuperação do departamento e ao mesmo tempo permite ao sistema atingir temperaturas baixas através da rápida retirada de gás hélio do criostato, chegando a $1,8K$, ou seja, o hélio em seu estado superflúido. Esta condição é muito favorável para medidas ópticas já que a turbulência do hélio líquido não-superflúido espalha a luz incidida perdendo resolução em suas medidas. A luz emitida da amostra é coletada pela fibra óptica de coleta que a leva até o detector, sendo ele uma câmara fotomultiplicadora para ter o sinal elétrico amplificado e transmitido para o *lock-in*, onde será novamente amplificado e limpo de ruídos para então ser analisado pelo software de aquisição de dados desenvolvido no laboratório. O controle dos equipamentos é completamente automatizado por acesso remoto.

Uma breve descrição dos equipamentos utilizados no experimento ajuda no entendimento do procedimento experimental:

- Lâmpada de Tungstênio da *OSRAM*: é alimentado por uma fonte estabilizadora de $12V$ gerando uma temperatura de cor de $3000K$ a uma potência de $50W$.
- *Chopper SR540* da *SRS*¹: modulador de ondas quadradas para sinais ópticos, permitindo travar a frequência do *lock-in* como referência do valor de entrada do sinal entre $4Hz$ e $4KHz$.
- Espectrômetro *SPEX 270M* da *Jobin Yvon*: a luz modulada em forma de onda quadrada incide sobre a fenda lateral do espectrômetro. Em seu interior a luz é colimada através do espelho focador e monocromatizada na rede de difração de $1200\text{raias}/mm$. Em seguida é refletida novamente para o o espelho focalizador que irá enviar a luz focalizada na fibra óptica localizada na saída

¹Stanford Research Systems

frontal. Podemos visualizar os componentes internos no espectrômetro na figura (2.2).

Figura 2.2: Visão de cima do espectrômetro SPEX 270M. Os componentes internos estão nomeadas.

- Sistema Criogênico da *Cryogenic*: constituído de um setor interno (VTI, do inglês, *Variable Temperature Insert*), onde a amostra é submetida a campos magnéticos altos, e também de um criostato de baixa perda de hélio líquido designado a resfriar a bobina supercondutora geradora do campo magnético. O VTI é uma construção tubular consistida de um tubo interno em aço inoxidável por onde a amostra é inserida, separado por um reservatório em alto vácuo, de um tubo externo também em aço inoxidável para minimizar a troca de calor. Dentro do VTI podemos variar a temperatura da amostra entre $1,6K$ até $320K$. O criostato, além de armazenar o hélio líquido em um *container* na parte inferior, possui um sensor de temperatura de *RhFe* e um reservatório de nitrogênio líquido como mais uma blindagem contra a perda de calor.
- Fotomultiplicadora da *P.R Inc.*²: tubo de vidro em vácuo consistido de uma janela de entrada, um fotocátodo, eletrôdos focalizadores, dinôdos e um ânodo. O fóton proveniente da fibra óptica coletora, colide com o fotocátodo gerando um fotoelétron com energia

$$E = \hbar\nu - \phi,$$

²Products for Research Inc

onde ϕ é a função trabalho, $\hbar\nu$ é a energia do fóton incidente e E a energia mínima necessária para arrancar um elétron do material. Este processo é o famigerado Efeito Fotoelétrico. Este fotoelétron é acelerado por uma diferença de potencial e colide com um dinôdo que gera um segundo fotoelétron que é coletado pelo ânodo. Este procedimento amplifica em até 10^8 o sinal inicial que será transmitido para o *lock-in*. A fotomultiplicadora é resfriada termoeletricamente por água circulante.

- Porta Amostra Óptico: o porta amostra óptico utilizado foi elaborado em nosso laboratório e construído parcialmente no Instituto de Pesquisa Tecnológica (IPT) e no Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais (INPE). Consiste-se de um tubo de aço inoxidável de aproximadamente $1,80\text{ m}$ de comprimento por $0,15\text{ m}$ de circunferência, como vemos na figura (2.3).

Figura 2.3: Foto do porta amostra óptico utilizado. Visão por inteiro.

Na parte superior do PAO vemos em azul os conectores das fibras ópticas de excitação e coleta; elas se estendem até a extremidade inferior.

Figura 2.4: Foto do parte superior do porta amostra óptico. Visão lateral.

A figura (2.4), no mostra uma visão lateral da parte superior do porta amostra. O cilindro projetado para a parte inferior da figura (2.4) é correspondente ao contato do sensor de temperatura instalado. Do lado direito da figura, temos o anel de posicionamento (em dourado). Ele é responsável pela sustentação do PAO no interior do criostato, posicionando a amostra no local de campo magnético mais intenso no interior da bobina supercondutora, como vemos na figura (2.1).

Figura 2.5: Foto do sistema de micro-engrenagens e espelhos pelos quais o caminho óptico da luz percorre durante o experimento. Visão lateral.

Na extremidade inferior do PAO, temos um sistema de microengrenagens, lentes e espelhos como podemos ver na figura (2.5). Uma descrição mais detalhada do experimento segue na próxima seção.

2.1.2 Visão Detalhada

Nesta subseção vamos dar uma visão pormenorizada do que ocorre dentro do PAO. A figura (2.6) esquematiza o caminho óptico que a luz percorre durante todo o ex-

perimento. O feixe de luz injetado no espectrômetro é refletido por um espelho colimador na rede de difração. A rede de difração reflete o feixe de luz monocromatizado para um segundo espelho colimador que injetará a luz na fibra óptica. Na saída do espectrometro é inserida uma lente *GRIN* clivadora e filtros ópticos para de barrar excitações ópticas de harmônicos superiores. A fibra óptica de excitação estende-se por todo PAO. Na extremidade inferior, a luz é refletida por um conjunto de espelhos plano duas vezes (fig. (2.5)), atravessa um polarizador circular montado com um polarizador circular e uma lâmina de um quarto de onda e por fim incide na amostra. O feixe de luz proveniente da amostra é coletada pela fibra óptica de coleta.

A fibra de coleta transporta o feixe de luz até a fotomultiplicadora que irá amplificar o sinal que será filtrado pelo lock-in e analisado pelo sistema de aquisição já descrito anteriormente.

Figura 2.6: Caminho óptico detalhado que a luz percorre ao longo do PAO e equipamentos.

2.2 Estruturas Cristalinas Analisadas

As amostras utilizadas para a investigação do espectro de absorção foram obtidas através do processo de crescimento epitaxial por feixe molecular (*MBE*, em inglês). Os calcógenos de európio foram crescidos sobre substratos recém-clivados de fluoreto de bário BaF_2 na direção $[111]$ de crescimento. A sua estrutura magnética abaixo da temperatura de Neél do telureto de európio pode ser vista na figura (2.7)³.

Figura 2.7: Célula unitária do $EuTe$ com a sua estrutura antiferromagnética tipo II, constituída de planos ferromagnéticos ordenados (111) e sequências antiferromagnéticas de spins alinhados ao longo a direção $[11\bar{2}]$.

O extenso alcance da transparência do BaF_2 , desde o infravermelho ($\lambda = 12000\text{ nm}$) até o ultravioleta ($\lambda = 200\text{ nm}$), seu extenso gap que o faz ser um isolante, a proximidade de seu parâmetro de rede $[a]$ e de seu coeficiente de dilatação térmica $[\beta]$ ((27)) com o $EuTe$ e o $EuSe$, o faz um ótimo substrato para os calcógenos de európio, já que as tensões mecânicas referentes as heterojunções entre o substrato e o material crescido são pequenas permitindo medidas ópticas com alta precisão.

O crescimento epitaxial por feixe molecular (*MBE*, em inglês) das amostras foi realizado pelo grupo do LAS/INPE⁴ para as amostras de $EuTe$ e pelo Grupo II-VI da Divisão de Semicondutores na Áustria⁵ para as amostras de $EuSe$, utilizando-se em ambos o aparelho *Riber 32P MBE*. Foi realizada uma visita ao LAS/INPE para

³A figura foi elaborada, baseando-se na referência de Kepa et al. (26)

⁴Laboratório Associado de Sensores e Materiais - INPE, São José dos Campos, Brasil.

⁵*Johannes Kepler Universität*, Linz, Áustria

Amostra	Identificação	a [Å]	Espessura	β
<i>EuTe</i>	ID – 984	6,600	0,18 μm	13,6
<i>EuSe</i>	MBEG – 1531	6,195	0,34 μm	13,1
<i>BaF₂</i>	-	6,200	-	18,2

Tabela 2.1: Amostras investigadas e suas características. Em vermelho temos o substrato de fluoreto de bário e seus valores.

conhecer melhor o processo de crescimento das amostras. Esta descrição segue no Apêndice B.

As amostras utilizadas foram caracterizadas por raio-x e fotoluminescência com o intuito de analisar a sua qualidade estrutural. Medidas de difração de raio-x buscam os padrões de difração que uma estrutura cristalina possui. Através da variação do vetor de onda do fóton incidente $\mathbf{k}_f$ na amostra, podemos obter a estrutura detalhada do pico de difração do *EuTe* (fig. (2.8)); isto é realizado balançando a amostra em um pequeno intervalo de ângulo ω .

Figura 2.8: Padrão de difração de um filme de *EuTe*. A largura máxima a meia altura (FWHM) de 380 *arsec* demonstra a excelente qualidade estrutural da amostra.

A posição do pico corresponde ao parâmetro de rede $a_0 = 6,600 \text{ Å}$ do *EuTe*. A fotoluminescência foi medida a uma temperatura de 2K com um diodo laser de 403nm em uma amostra epitaxial de aproximadamente 2 μm de espessura. Uma luminescência estreita ($FWHM \approx 10 \text{ meV}$) em 1,922 eV foi detectada indicando ser uma amostra de alta qualidade óptica (16; 17).

2.3 Resultados Experimentais

Os espectros de absorção do *EuTe* e *EuSe* foram medidos a uma temperatura de 1,8 K usando luz circurlarmente polarizada para esquerda e para direita em

campos magnéticos de até $9,6 T$ sempre na configuração de Faraday, isto é, campo magnético normal a superfície da amostra e paralelo ao vetor de onda do fóton incidente. A denominação σ^+ refere-se a absorção de fótons que carregam momento angular $+\hbar$ na direção do campo magnético; já para fótons carregando momento angular $-\hbar$ descrevemos o espectro por σ^- . A polarização circular da luz é obtida com a inversão do campo magnético, isto é, para a polarização circular σ^+ mantemos o campo magnético paralelo com o vetor de onda do fóton incidente alinhando os spins da rede cristalina, já para a polarização σ^- invertemos sua direção alinhando antiparalelamente os spins com o vetor de onda como vemos na figura (2.6).

2.3.1 Telureto de Európio

A uma temperatura de $1,8 K$ o *EuTe* se comporta como um semicondutor anti-ferromagnético de Heisenberg de segundo tipo (fig. (2.7)), já que sua temperatura crítica (temperatura de Néel) é $9,6 K$. Aplicando-se um campo magnético acima de $8,0 T$ na configuração de Faraday, induzimos uma ordem ferromagnética nos spins dos íons de Európio da rede cristalina (20).

Na figura (2.9) temos o espectro de absorção para o *EuTe* para luz circularmente polarizada para a esquerda σ^+ e direita σ^- . As curvas estão deslocadas em 50% (*offset*) na direção y em relação a curva anterior a fim de facilitar a sua visualização. Para campos magnéticos altos, ou seja, para $B \approx 9 T$, foi detectado um par de linhas de absorção estreitas com largura máxima a meia altura de $50 meV$. Em ambas polarizações vemos que conforme o campo magnético aumenta, um deslocamento das linhas de absorção para maiores comprimentos de ondas (*redshift*) é observado, permitindo a sintonização das excitações através do campo magnético. A saturação ocorre quando o arranjo ferromagnético é novamente atingido. Uma decomposição do espectro de absorção (Figura (2.10)) em função do campo magnético ajuda a mostrar a esta diferença de energia e do perfil das linhas de absorção dependente da polarização circular do fóton absorvido. Esta diferença no espectro devido a polarização da luz induzida pelo campo magnético é denominada *dicroísmo circular magnético*.

Figura 2.9: Espectro de Absorção para EuTe em campos magnéticos variando de $9,2\text{ T}$ até $1,4\text{ T}$ com intervalos de $0,6\text{ T}$ para polarizações σ^+ e σ^- .

Figura 2.10: Espectro de Absorção do *EuTe* decomposto em camadas usando luz circularmente polarizada para esquerda σ^+ e direita σ^- para campos magnéticos variando de $9,2\text{ T}$ até $2,6\text{ T}$ com intervalos de $0,6\text{ T}$

Anteriormente, Henriques et al. (21), mostraram que a densidade óptica medida (altura do pico da absorção óptica) aumenta linearmente com a espessura da amostra, demonstrando que a absorção óptica é associada as transições eletrônicas

provenientes do interior da amostra (*bulk*) conforme a figura (2.11).

Figura 2.11: Densidade óptica em função da espessura das camadas epitaxiais de *EuTe*. A espessura denominada TEM foi caracterizada por medidas de microscopia de transmissão de elétrons.

Este mesmo trabalho, fornece a figura (2.13) mostrando o espectro de absorção para luz circularmente polarizada para diferentes espessuras de camadas epitaxiais. Para a polarização circular σ^+ , um pico estreito (aproximadamente 40 meV de FWHM) é visto em $2,170\text{ eV}$. O carácter oscilatório no espectro de absorção em baixas energias é devido as interferências de Fabrit-Perot na camada epitaxial.

Figura 2.12: Espectro de absorção com luz circularmente polarizada para $B = 9,6 T$. A espessura de cada amostra é indicada. A linha tracejada grossa indica o espectro para $B = 0 T$. A linha tracejada fina mostra os valores máximos que podem ser medidos.

Vemos que para amostras espessas a absorção é demasiadamente grande para ser resolvida com a instrumentação usada, sendo limitada pela linha tracejada fina da figura (2.13), permitindo apenas medir o espectro de absorção para fótons com energias abaixo de $2,3 eV$ e impedido a obtenção do pico para σ^+ em $2,375 eV$, como vemos na figura (2.13) obtida em nosso experimento para uma espessura de $0,18 \mu m$. Nota-se claramente o dicroísmo circular magnético, devido as distintas posições dos picos de absorção em valores distintos de energia referentes as polarizações circulares, onde para um campo magnético de $9,6 T$ temos um máximo para a polarização σ^+ em $2,375 eV$ e na polarização σ^- temos em $2,18 eV$, apresentando uma separação entre as linhas de aproximadamente $200 meV$.

Figura 2.13: Espectro de Absorção para *EuTe* em $B = 9,6 T$ para as polarizações σ^+ e σ^- . A curva azul representa o espectro de absorção para campo magnético nulo.

2.3.2 Seleneto de Európio

Nas condições em que foram realizadas o experimento de absorção, $T = 1,8 K$, a ordem ferromagnética do *EuSe* é obtida para campos acima de 2 Tesla (5). Qualitativamente, temos um espectro de absorção muito similar daquele obtido para o *EuTe* como podemos ver nas figuras (2.14).

Figura 2.14: Espectro de Absorção para $EuSe$ para campo magnético variando de $B = 9,0 T$ a $B = 0 T$ para as polarizações σ^+ e σ^- .

Podemos ver também que a absorção diminui drasticamente com o campo magnético aplicado e conforme a ordem ferromagnética é desfeita para campos magnéticos abaixo de 2 Tesla. Isto demonstra que as excitações eletrônicas causadas pela força do oscilador dependem fortemente do campo magnético. A figura (2.15) mostra em detalhes a transição da ordem ferromagnética do $EuSe$ para seu estado fundamental antiferromagnético onde agora para campo nulo temos apenas uma ab-

sorção monotônica crescente de fundo (curva azul representada na figura (2.13) para o $EuTe$).

Figura 2.15: Espectro de Absorção para $EuSe$ para campo magnético variando de $B = 3,0 T$ a $B = 0 T$ para as polarizações σ^+ e σ^- .

2.3.3 Dependência das Linhas de Absorção em função do Campo Magnético

É importante notar que a posição dos picos para valores distintos do campo magnético, tanto no *EuTe* quando no *EuSe* possui claramente um comportamento não linear contradizendo a dependência linear em relação a magnetização usualmente encontrada nos semicondutores magnéticos diluídos (28). Pode-se ver para o *EuTe* este comportamento na figura (2.16), onde linhas sólidas representam um ajuste para os pontos teóricos obtidos, utilizando a teoria desenvolvida por Hanamoto *et al.* em (20).

Figura 2.16: Posição do pico máximo visto no espectro de absorção para luz circularmente polarizada como função do campo magnético. Os pontos são os valores medidos e as linhas contínuas representam a dependência teórica.

A posição dos picos das linhas de absorção em função do campo magnético é dominada pela interação de *exchange d – f* do elétron excitado pela luz polarizada na banda de condução e os spins dos íons na rede cristalina. Esta teoria prevê uma dependência quadrática da posição da linha de absorção em função da intensidade do campo magnético até que seja reestabelecida novamente o ordenamento ferromagnético como podemos ver em:

$$E_g(B) = E_g(0) - J_{df} \times \begin{cases} \left(\frac{B_{int}}{B_{sat}} \right)^2 & \Rightarrow B_{int} < B_{sat} \\ 1 & \Rightarrow B_{int} > B_{sat} \end{cases},$$

onde $E_g(B)$ é a energia necessária para a obtenção da linha de absorção, $E_g(0)$ é a energia para o campo magnético nulo sendo B é o campo magnético externo, $B_{sat} = 7,22 T$ é o campo de saturação para o $EuTe$ e $B_{int}(T) = B - 1,1$. A constante da interação de *exchange* J_{df} que melhor ajusta as curvas experimentais é diferente para as linhas provenientes de σ^+ e σ^- . Para as linhas de σ^+ temos $J_{df} = 0,13 eV$ e para as linhas de σ^- temos $J_{df} = 0,09 eV$. Uma discussão mais detalhada da interação de *exchange* em $EuTe$ encontra-se no apêndice C.

2.4 Modelo de Níveis de Energia

O modelo teórico que desenvolvemos para o espectro de absorção utilizou o conceito de banda de condução $5d$. É bem sabido na literatura (5; 29; 9) que a menor linha de absorção é associada a uma transição eletrônica do estado fundamental ocupado $4f^7 \left({}^8S_{\frac{7}{2}} \right)$ para a banda de condução formada por estado $5d (t_{2g})$. Neste modelo, o estado fundamental é consistido de íons de Eu^{2+} em uma configuração eletrônica $4f^7$ na banda de valência. O fóton absorvido pelo íon, transfere um elétron da banda de valência para um estado estendido X .

Ou seja, os resultados obtidos são interpretados no arcabouço do modelo de transições eletrônicas entre o estado bem localizado $4f^7$ e o estado excitado composto do conjunto de seis elétrons remanescentes no núcleo num estado $4f^6$ e o elétron transicionado para o estado estendido X na banda de condução $5d$.

Podemos descrever este processo por:

$$\left| 4f^7 \left({}^8S_{\frac{7}{2}} \right) M = -\frac{7}{2} \right\rangle \quad \Longrightarrow \quad \left| 4f^6 \left({}^7F \right) JM_J; X \right\rangle,$$

onde os termos entre parênteses são as representações dos estados pela regra de Hund (descritos na seção (4.1)) e J e M_J são os números quânticos do estado excitado.

No Capítulo 3, introduziremos os fundamentos teóricos requeridos para o desenvolvimento do modelo do espectro de absorção, que será apresentado em detalhes no Capítulo 4.

Capítulo 3

Interação da Radiação Luminosa em Sólidos

Neste capítulo desenvolveremos os fundamentos teóricos empregados na elaboração do modelo teórico para o espectro de absorção em *EuTe*. Inicialmente apresentaremos uma breve introdução sobre a teoria da radiação eletromagnética interagente com a matéria, e em seguida discutiremos a teoria de perturbação dependente do tempo com o objetivo de obtermos o operador de dipólo elétrico que perturba o estado $4f^7$. Finalizamos este capítulo com a obtenção da expressão para o espectro de absorção em átomos monoelétrônicos e estendemos este conceito para os átomos multieletrônicos, que é o caso dos calcógenos de európio.

3.1 Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria

Inicialmente vamos descrever como a radiação eletromagnética interage com a matéria (30). Para efeitos do cálculo do espectro de absorção, o campo eletromagnético pode ser tratado dentro dos limites da mecânica clássica, ou seja, não-quantizado.

3.1.1 Ondas Eletromagnéticas em Meios Materiais

Em um semicondutor, a densidade de corrente livre $\mathbf{J}$ é proporcional ao campo elétrico $\mathbf{E}$ através da relação:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} , \quad (3.1.1)$$

onde σ é a condutividade elétrica.

Desta forma, podemos escrever as equações de Maxwell em um meio dielétrico como sendo:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon} ; \quad (3.1.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} ; \quad (3.1.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 ; \quad (3.1.4)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu\varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mu \vec{J} ; \quad (3.1.5)$$

onde ρ é a densidade de carga elétrica, ε a permissividade no vácuo e μ é a permeabilidade no vácuo¹. A equação (3.1.2) é a Lei de Gauss, a equação (3.1.3) a Lei de Faraday, a equação (3.1.4) não possui nome, devido a ausência de detecção de densidade de carga magnética e a equação (3.1.5) é a Lei de Ampère com a correção de corrente de deslocamento $\mathbf{J}$ de Maxwell.

A partir das equações de Maxwell podemos obter as equações de onda da radiação eletromagnética. Aplicando o rotacional $\nabla \times$ na equação de Faraday (3.1.3) e substituindo na equação de Ampère (3.1.5) temos a equação de onda eletromagnética para o campo elétrico:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu\varepsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \mu\sigma \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (3.1.6)$$

Analogamente, aplicamos o rotacional $\nabla \times$ na equação de Ampère (3.1.5) e substituímos na equação de Faraday (3.1.3) para obtermos a equação de onda eletromagnética para o campo magnético:

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \mu\varepsilon \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} - \mu\sigma \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (3.1.7)$$

As equações de ondas acima admitem soluções do tipo onda plana amortecida:

$$\mathbf{E}(z, t) = \hat{x} E_0 . e^{i(\tilde{k}z - \omega t)} ; \quad (3.1.8)$$

$$\mathbf{B}(z, t) = \hat{y} \frac{E_0}{c} . e^{i(\tilde{k}z - \omega t)} , \quad (3.1.9)$$

onde $B_0 = \frac{E_0}{c}$ é a amplitude do campo magnético, z é a posição da onda no eixo z , ω é a frequência angular da onda e $\tilde{k}$ é o vetor de número de ondas complexo que

¹Neste caso, $\varepsilon \simeq \varepsilon_0$ e $\mu \simeq \mu_0$, ou seja, os valores da permissividade e da permeabilidade em nosso material são próximos aos valores em vácuo.

pode ser fatorado da seguinte forma:

$$\tilde{k} = k + i\frac{\alpha}{2} \quad (3.1.10)$$

A parte real de $\tilde{k}$ corresponde a propagação da onda no meio dielétrico:

$$k \equiv \omega \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{2}} \sqrt{\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\varepsilon\omega}\right)^2} + 1} \quad (3.1.11)$$

Já a parte imaginária de $\tilde{k}$ resulta em uma atenuação da onda eletromagnética, ou seja, em uma diminuição na amplitude da onda conforme a radiação penetra no material, e podemos escrevê-la como:

$$\frac{\alpha}{2} \equiv \omega \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{2}} \sqrt{\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\varepsilon\omega}\right)^2} - 1} \quad (3.1.12)$$

Orientamos os eixos cartesianos tal que $\mathbf{E}(z, t)$ esteja sempre polarizado na direção x e $\mathbf{B}(z, t)$ esteja polarizado na direção y , de forma a obtermos o campo eletromagnético sendo:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(z, t) &= \hat{x}.E_0 e^{-\frac{\alpha}{2}z} \cos(kz - \omega t) \\ \mathbf{B}(z, t) &= \hat{y}.\frac{E_0}{c} e^{-\frac{\alpha}{2}z} \cos(kz - \omega t) \end{aligned} \quad (3.1.13)$$

Conforme as ondas eletromagnéticas se propagam no meio elas transportam energia. A densidade de fluxo de energia² transportada pelos campos é dada pelo vetor de Poynting:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{\mu} (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) \quad (3.1.14)$$

Substituindo (3.1.13) em (3.1.14) temos:

$$\mathbf{S} = \hat{z} \frac{1}{\mu} \frac{E_0^2}{c} e^{-\alpha z} \cos^2(kz - \omega t) \quad (3.1.15)$$

Pode-se obter a intensidade I , que é a potência média irradiada por unidade de área transportada por uma onda eletromagnética:

$$I \equiv \langle \mathbf{S} \rangle \quad (3.1.16)$$

²Energia por unidade de área, por unidade de tempo

$$I = \frac{1}{\mu} \frac{E_0^2}{c} e^{-\alpha z} \underbrace{\langle \cos^2(kz - \omega t) \rangle}_{\frac{1}{2}}$$

Sabe-se que $\langle \cos^2(kz - \omega t) \rangle = \langle \sin^2(kz - \omega t) \rangle = \frac{1}{2}$, pois na média do intervalo de um período completo temos que $\frac{1}{2} = \int_0^T \cos^2(kz - \omega t) dt$. Isto nos resulta em³:

$$I = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c E_0^2 e^{-\alpha z} \quad (3.1.17)$$

3.2 Absorção de Luz em Meio Material

O tratamento através da perturbação dependente do tempo da absorção luminosa de fótons em um átomo monoelétrônico permite determinar a perturbação da radiação eletromagnética em um átomo como o hidrogênio. Com a perturbação bem definida, podemos obter o coeficiente de absorção para átomos monoelétrônicos e estendê-lo para átomos multieletrônicos, no caso temos o composto binário de $EuTe$, onde os íons de Eu^{2+} sofrem tal perturbação.

Inicialmente, o próton e o elétron deste sistema monoelétrônico estão ligados pela atração Coulombiana e este sistema é regido pela equação de Schrödinger para um sistema não perturbado:

$$H_0 \varphi_n = E_0 \varphi_n \quad (3.2.1)$$

Ao incidirmos uma radiação eletromagnética no sistema, seu único elétron absorve esta quanta de energia e transiciona para um estado excitado, conforme:

$$E_1 - E_0 = h\nu, \quad (3.2.2)$$

onde E_0 é a energia do estado não perturbado em que o elétron se encontra, E_1 é o estado em que o elétron se encontra após a absorção de uma quantidade $h\nu$ de energia com ν sendo a frequência do fóton incidente e h a constante de Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} J.s$). Durante a incidência, o sistema experimenta uma força elétrica dada por:

$$\begin{aligned} \vec{F}_e &= -\hat{x}.e.E_0 \cos(kz - \omega t) \\ \vec{F}_p &= +\hat{x}.e.E_0 \cos(kz - \omega t) \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

onde $\vec{F}_e$ e $\vec{F}_p$ são as forças elétricas aplicadas ao sistema pelo elétron e próton,

³Usando $c = \frac{1}{\sqrt{\mu\varepsilon_0}}$

respectivamente.

Com isso, podemos determinar a energia potencial eletroestática gerada por ambos através de $U = - \int \vec{F} \cdot d\vec{l}$:

$$\begin{aligned} U_e &= +r_e \cdot e \cdot E_0 \cos(kz - \omega t) \\ U_p &= -r_p \cdot e \cdot E_0 \cos(kz - \omega t) \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

onde r_e e r_p correspondem a distância entre a origem do referencial e a posição do elétron e próton. Entretanto, o comprimento de onda do fóton que incide no material é muito grande ($\lambda \approx 5000 \text{ \AA}$) comparado com as dimensões características do átomo ($\approx 1 \text{ \AA}$). Isto significa, que o argumento kz da função Cosseno na equação(3.2.4) é praticamente constante nas extensão da fase, isto é:

$$kz = \frac{2\pi}{\lambda} z \approx \frac{2\pi}{5000} z \quad \implies \quad \boxed{kz \approx 0}$$

Pode-se entender fisicamente como sendo constante o valor de z na região onde a luz é absorvida. A energia total V do sistema pode ser obtida por:

$$V = U_e + U_p, \quad (3.2.5)$$

que resulta em:

$$\boxed{V(t) = -e \cdot E_0 (r_e - r_p) \cos(\omega t)} \quad (3.2.6)$$

A equação (3.2.6) representa o operador de dipólo elétrico referente a incidência da radiação eletromagnética. A distância entre o próton e o elétron pode ser reescrita utilizando o vetor polarização, com a finalidade de observar o efeito das polarizações σ^+ e σ^- do campo eletromagnético no material.

Seja a distância $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p)$ e o vetor polarização $\hat{\xi}$, então seu produto fica:

$$\mathbf{r} \cdot \hat{\xi} = (\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p) \quad (3.2.7)$$

Finalmente, obtemos a perturbação dependente da polarização da radiação eletromagnética:

$$\boxed{V(t) = -e \cdot E_0 \mathbf{r} \cdot \hat{\xi} \cos(\omega t)} \quad (3.2.8)$$

3.2.1 Vetor Polarização $\hat{\xi}$

O vetor polarização $\hat{\xi}$ é de extrema importância em nosso modelo pois a luz incidente na amostra é circularmente polarizada e o espectro de absorção obtido no *EuTe* e *EuSe* apresenta um forte dicroísmo circular magnético conforme vimos nos resultados experimentais.

Definimos luz circularmente polarizada para direita (**RHCP**, da sigla em inglês *Right Hand Circularly Polarized*) o sentido horário no qual o vetor campo elétrico $\mathbf{E}$ da luz gira em função do tempo num determinado ponto fixo do espaço, conforme ilustrado na figura (3.1), e luz circularmente polarizada para esquerda (**LHCP**, da sigla em inglês *Left Hand Circularly Polarized*) para o sentido anti-horário. Esta convenção segue a *regra da mão direita*⁴, porém esporadicamente encontra-se na literatura a definição inversa. Para determinarmos os vetores de polarização $\hat{\xi}_{RHCP}$ e $\hat{\xi}_{LHCP}$ utilizamos o seguinte procedimento.

Figura 3.1: Vetor campo elétrico $\vec{E}$ girando no sentido horário, resultando em uma polarização $\hat{\xi}_{RHCP}$.

Tomamos o campo elétrico $\mathbf{E}$ viajando na direção z com o vetor número de onda $\mathbf{k}$ paralelo a z . Pela regra da mão direita, podemos decompor as suas componentes $\hat{x}$ e $\hat{y}$ da seguinte forma:

$$\hat{E} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} [\hat{x} \cos(kz - \omega t) - \hat{y} \sin(kz - \omega t)], \quad (3.2.9)$$

Isto é, sabemos que ambas as componentes quando estão girando para o sentido horário estão defasadas de $(-\frac{\pi}{2})$, desta forma o sinal em (3.2.9) é definido como

⁴A *regra da mão direita* é um conceito utilizado quando se quer saber qual o sentido pelo qual o campo elétrico faz revoluções. Ela nos diz que se alinharmos o dedo polegar com o vetor de onda $\mathbf{k}$, os dedos indicadores darão a posição do sentido do campo elétrico.

sendo negativo $(-)$. Reescrevendo a equação (3.2.9) para a sua parte real temos :

$$\hat{E} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \Re \left\{ \hat{x} e^{i(kz - \omega t)} - \hat{y} e^{i[(kz - \omega t) - \frac{\pi}{2}]} \right\}$$

Rearranjando os termos e levando em conta que $e^{-i\frac{\pi}{2}} = -1$ ficamos com:

$$\hat{E} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \Re \left[(\hat{x} + i\hat{y}) e^{i(kz - \omega t)} \right]$$

Definimos então:

$$\hat{\xi}_{RHCP} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} + i\hat{y})$$

E utilizando um procedimento análogo para o sentido anti-horário resultamos em:

$$\hat{\xi}_{LHCP} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} - i\hat{y})$$

Adotaremos a notação com os símbolos $(+)$ para RHCP e $(-)$ para LHCP quando tratarmos mais a frente. Ou seja:

$$\hat{\xi}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} \pm i\hat{y})$$

3.3 Teoria de Perturbação Dependente do Tempo

As transições ópticas provenientes da perturbação (3.2.8) podem ser obtidas através do tratamento de perturbação dependente do tempo (31). Mais interessante do que elas, é obter a taxa de variação de probabilidade das transições ópticas que implica em saber quanto varia o número de fótons absorvidos em nosso sistema. Isto só é possível utilizando a *Regra de Ouro de Fermi*.

3.3.1 Perturbação Dependente do Tempo

Considere um sistema físico com uma Hamiltonina não perturbada H_0 , onde seus autovalores e autovetores serão dados por E_n e φ_n :

$$H_0 \varphi_n = E_n \varphi_n$$

No instante inicial $t = 0$, uma perturbação $V(t) \ll H_0$ é aplicada ao sistema.

Seu hamiltoniano torna-se:

$$H(t) = H_0 + V(t) \quad (3.3.1)$$

Consequentemente, φ_i não é mais um autoestado de $H(t)$, logo devemos calcular a probabilidade de encontrar o sistema em outro autoestado φ_f de H_0 em certo instante t . Desta forma, encontraremos as transições de estados induzidas pela perturbação $V(t)$ através da equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = [H_0 + V(t)]\psi(t), \quad (3.3.2)$$

onde $\psi(t)$ são autoestados de $H(t)$ obtidos da combinação linear de autoestados de H_0 dados por φ_n :

$$\psi(t) = \sum_n c_n(t) \varphi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (3.3.3)$$

Devemos então projetar a equação de Schrödinger na base de φ_n utilizando a relação de completeza:

$$\int \varphi_m \varphi_n d\tau = 1 \quad (3.3.4)$$

Substituindo (3.3.3) em (3.3.2):

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n(t)}{dt} \varphi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} + \sum_n c_n(t) E_n \varphi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} = \sum_n c_n(t) E_n \varphi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} + \sum_n c_n(t) V(t) \varphi_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

Aplicando a relação de completeza (3.3.4) :

$$i\hbar \sum_n \frac{dc_n(t)}{dt} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \underbrace{\int \varphi_m \varphi_n d\tau}_{\delta_{mn}} = \sum_n c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \underbrace{\int \varphi_m V(t) \varphi_n d\tau}_{V_{mn}} \quad (3.3.5)$$

$$\delta_{mn} = \begin{cases} 0, & m \neq n \\ 1, & m = n \end{cases}$$

Vemos que a relação de completeza no lado esquerdo da equação (3.3.5) é satisfeita pelo Delta de Kronecker se, e somente se, $m = n$, e no lado direito definimos V_{mn} como sendo o valor médio de $V(t)$. Desta forma, somando o lado esquerdo para todos os n estados possíveis ficamos com:

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} = \sum_n V_{mn} c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

Define-se então a frequência de Bohr entre a transição do estado inicial φ_n para o estado final φ_m como sendo :

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar} \quad (3.3.6)$$

Finalmente:

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = \sum_n V_{mn} c_n(t) e^{i\omega_{mn}t} \quad (3.3.7)$$

Nos instantes iniciais no qual a perturbação $V(t)$ é aplicada ao sistema, seu valor é nulo fazendo com que o conjunto de equações (3.3.7) seja desacoplado satisfeito por soluções de 1ª ordem. Considerando que o sistema se encontra no estado inicial φ_p ⁵, isto quer dizer que a probabilidade de encontrarmos o sistema neste estado será:

$$c_n(t \approx 0) = \delta_{np}$$

Portanto, para $t \gtrsim 0$ e considerando a probabilidade de estarmos no estado φ_p temos então $c_p(t) = 1$ e ficamos:

$$\frac{dc_m(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} V_{mp} e^{i\omega_{mp}t} \quad (3.3.8)$$

Antes de resolvermos a equação (3.3.8), que é facilmente integrável, devemos analisar o termo do valor médio da perturbação V_{mp} . Vimos em (3.3.5) que:

$$V_{mp} = \int \varphi_m V(t) \varphi_p d\tau$$

Ao substituírmos a equação (3.2.8) em (3.3.5) temos:

$$V_{mp} = - \int \varphi_m \left(e \cdot E_0 \mathbf{r} \cdot \hat{\xi} \cos(\omega t) \right) \varphi_p d\tau$$

Como a perturbação $V(t) \ll H_0$, a radiação eletromagnética penetra apenas a uma pequena distância z_0 correspondente as primeiras camadas da espessura do material:

$$V_{mp} \simeq - \cos(\omega t) E_0 \hat{\xi} \cdot \underbrace{\int \varphi_m e \cdot \mathbf{r} \varphi_p d\tau}_{\vec{\mu}_{mp}} \quad (3.3.9)$$

Definimos na equação anterior $\vec{\mu}_{mp}$ como sendo o momento de dipolo elétrico

⁵Autoestado inicial distinto de φ_n para não confundirmos com os autoestados da hamiltoniana H_0 .

orientado na direção $\hat{\xi}$, o que nos resulta em:

$$V_{mp} \simeq -\cos(\omega t) E_0 \vec{\mu}_{mp} \cdot \hat{\xi} \quad (3.3.10)$$

Voltamos agora para equação (3.3.8), substituindo nela a equação (3.3.10) e integrando com respeito a variável t temos⁶:

$$c_m(t) = -\frac{E_0 \vec{\mu}_{mp} \cdot \hat{\xi}}{\hbar} \left[\int_0^t e^{i\omega_{mp}t'} \cos(\omega t') dt' \right], \quad (3.3.11)$$

onde mudamos t para t' devido a integração em respeito a t .

Resultamos em:

$$c_m(t) = -\frac{E_0 \vec{\mu}_{mp} \cdot \hat{\xi}}{i\hbar} \left[\frac{1}{2} \frac{e^{i(\omega_{mp}+\omega)t} - 1}{i(\omega_{mp} + \omega)} + \frac{1}{2} \frac{e^{i(\omega_{mp}-\omega)t} - 1}{i(\omega_{mp} - \omega)} \right] \quad (3.3.12)$$

A transição eletrônica ocorrerá na ressonância, isto é, $(\omega_{mp} = \omega)$ e com isso o segundo da equação (3.3.12) será muito maior que o primeiro termo e assim ficamos com:

$$c_m(t) \approx \frac{E_0 \vec{\mu}_{mp} \cdot \hat{\xi}}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{mp}-\omega)t} - 1}{(\omega_{mp} - \omega)} \right]$$

3.3.2 Probabilidade de Transições

A probabilidade de encontrar no instante t o sistema no estado φ_m , já que em $t = 0$ ele se encontra no estado φ_p , é dada por:

$$\mathcal{P}(p \rightarrow m) = |c_m(t)|^2 \quad (3.3.13)$$

Em outras palavras, se em $t = 0$ estamos no estado inicial φ_p , em um instante posterior t temos a probabilidade de encontrarmos o sistema no estado φ_m , dado por (3.3.13). Substituindo (3.3.11) em (3.3.13) e rearranjando os termos:

$$\mathcal{P}(p \rightarrow m) = \frac{|\vec{\mu}_{mp} \cdot \hat{\xi}|^2 E_0^2}{4\hbar^2} \frac{\{2 - [e^{i(\omega_{mp}-\omega)t} + e^{-i(\omega_{mp}-\omega)t}]\}}{|\omega_{mp} - \omega|^2} \quad (3.3.14)$$

⁶Onde a constante de integração é encontrada fazendo $c_m(t = 0)$ após integração.

Mas $\cos(\omega_{mp} - \omega)t = \frac{e^{i(\omega_{mp}-\omega)t} + e^{-i(\omega_{mp}-\omega)t}}{2}$;

$$\mathcal{P}(p \rightarrow m) = \frac{|\vec{\mu}_{mp} \cdot \hat{\xi}|^2 E_0^2}{4\hbar^2} \frac{\{2 - [1 - \cos(\omega_{mp} - \omega)t]\}}{|\omega_{mp} - \omega|^2} \quad (3.3.15)$$

Temos também que $\cos(\omega_{mp} - \omega)t = \cos^2 \frac{(\omega_{mp}-\omega)t}{2} - \sin^2 \frac{(\omega_{mp}-\omega)t}{2}$:

$$\mathcal{P}(p \rightarrow m) = \frac{|\vec{\mu}_{mp} \cdot \hat{\xi}|^2 E_0^2}{4\hbar^2} \frac{\left\{2 - \left[1 - \cos^2 \frac{(\omega_{mp}-\omega)t}{2} + \sin^2 \frac{(\omega_{mp}-\omega)t}{2}\right]\right\}}{|\omega_{mp} - \omega|^2}$$

Usando a relação fundamental da trigonometria: $\sin^2 \frac{(\omega_{mp}-\omega)t}{2} = 1 - \cos^2 \frac{(\omega_{mp}-\omega)t}{2}$;

$$\mathcal{P}(p \rightarrow m) = \frac{|\vec{\mu}_{mp} \cdot \hat{\xi}|^2 E_0^2}{4\hbar^2} \frac{\left[4 \sin^2 \frac{(\omega_{mp}-\omega)t}{2}\right]}{|\omega_{mp} - \omega|^2} \quad (3.3.16)$$

Podemos reescrever o termo $\frac{\left[4 \sin^2 \frac{(\omega_{mp}-\omega)t}{2}\right]}{|\omega_{mp} - \omega|^2}$ como $\frac{\left[\sin^2 \frac{(\omega_{mp}-\omega)t}{2}\right]}{\left|\frac{\omega_{mp}-\omega}{2}\right|^2}$ e finalmente obter a probabilidade de transição óptica de se encontrar um sistema em um estado φ_m após uma perturbação eletromagnética no estado inicial φ_p :

$$\mathcal{P}(p \rightarrow m) = \frac{|\vec{\mu}_{mp} \cdot \hat{\xi}|^2 E_0^2}{4\hbar^2} \frac{\left[\sin^2 \frac{(\omega_{mp}-\omega)t}{2}\right]}{\left|\frac{\omega_{mp}-\omega}{2}\right|^2} \quad (3.3.17)$$

3.3.2.1 Regra de Ouro de Fermi

Estamos interessados no número de transições ópticas que o nosso sistema é submetido sob a radiação circurlarmente polarizada, para isso devemos obter a taxa de variação da probabilidade de transições, mais conhecida como a *Regra de Ouro de Fermi*. Ela nos diz o quanto a probabilidade do sistema cresce ou diminui em um determinado intervalo de tempo⁷. Seja a taxa de variação de probabilidade definida como a derivada temporal da probabilidade de se encontrar o sistema em um estado posterior:

$$\frac{d}{dt} [\mathcal{P}(p \rightarrow m)] \quad (3.3.18)$$

Substituindo a equação (3.3.17) em (3.3.18) e efetuando a derivada temporal

⁷No nosso caso em um segundo.

temos:

$$\frac{d}{dt} [\mathcal{P}(p \rightarrow m)] = \frac{|\vec{\mu}_{mp} \cdot \hat{\xi}|^2 E_0^2}{4\hbar^2} \frac{\left[2 \frac{(\omega_{mp} - \omega)}{2} \sin \frac{(\omega_{mp} - \omega)t}{2} \cos \frac{(\omega_{mp} - \omega)t}{2} \right]}{\left| \frac{(\omega_{mp} - \omega)}{2} \right|^2}$$

Mas $\cos \frac{(\omega_{mp} - \omega)}{2} t = \frac{\sin(\omega_{mp} - \omega)t}{2 \sin \frac{(\omega_{mp} - \omega)t}{2}}$, logo:

$$\frac{d}{dt} [\mathcal{P}(p \rightarrow m)] = \frac{|\vec{\mu}_{mp} \cdot \hat{\xi}|^2 E_0^2}{2\hbar^2} \underbrace{\frac{\sin(\omega_{mp} - \omega)t}{(\omega_{mp} - \omega)}}_{f(\omega_{mp} - \omega)} \quad (3.3.19)$$

Figura 3.2: Gráfico da função $f(\omega_{mp} - \omega)$

A função $f(\omega_{mp} - \omega)$ permite a visualização da evolução temporal da taxa de variação de probabilidade de transições quando o sistema é medido após um certo tempo, muito maior que o tempo necessário para uma transição óptica, já que em geral o tempo de uma transição óptica é de 10^{-9} segundos. A primeira oscilação possível ocorre quando

$$(\omega_{mp} - \omega)t = \frac{\pi}{2}$$

Consequentemente,

$$\left. \frac{d}{dt} [\mathcal{P}(p \rightarrow m)] \right|_{\omega_{mp} - \omega = \frac{\pi}{2t}} = \frac{1}{\omega_{mp} - \omega}$$

Entretanto, na ressonância temos que:

$$\left. \frac{d}{dt} [\mathcal{P}(p \rightarrow m)] \right|_{\omega_{mp} - \omega = 0} = t$$

Desta forma temos que

$$\omega_{mp} - \omega \gg \frac{1}{t}$$

Multiplicando ambos os lados por $\hbar$ temos:

$$\hbar(\omega_{mp} - \omega) \gg \frac{\hbar}{t}$$

O lado esquerdo nada mais é do que a diferença entre a energia de uma transição óptica e a energia do fóton incidente. E o lado direito da equação é a relação de incerteza de Heisenberg para a energia. Assim podemos reescrever a equação como:

$$\hbar(\omega_{mp} - \omega) \gg \frac{\hbar}{\tau},$$

onde τ é o tempo de espalhamento. O tempo do espalhamento é da ordem de $\tau \approx 10^{-12}s$. Sendo assim:

$$t \gg \tau$$

Pode-se ver na figura (3.2) que para tempos pequenos (curva vermelha) a função $f(\omega_{mp} - \omega)$ possuem um comportamento ondulatório suave e conforme vamos aumentando o tempo, seu comportamento ondulatório vai se tornando cada vez mais proeminente na ressonância e nulo fora delas. Isto quer dizer que se a frequência de Bohr (a frequência das transições ópticas) for muito maior do que a frequência de modulação da onda incidente, ou seja, se $\omega_{mp} \gg \omega$, temos que o tempo entre as transições se torna muito curto, logo para tempos da ordem de segundos, podemos tomar $t \rightarrow \infty$. Assim, a função $f(\omega_{mp} - \omega)$ se aproxima de uma função Delta de Dirac⁸ como pode-se ver na figura (3.2) com a curva azul escura:

$$f(\omega_{mp} - \omega) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin(\omega_{mp} - \omega)t}{(\omega_{mp} - \omega)} = \pi \delta(\omega_{mp} - \omega) \quad (3.3.20)$$

Desta forma, voltando com (3.3.20) em (3.3.19) obtemos a *Regra de Ouro de*

⁸Discussão sobre a função $f(\omega_{mp} - \omega)$ se aproximar por uma função Delta de Dirac está contida na Ref.(32).

Fermi:

$$\frac{d}{dt} [\mathcal{P}(p \rightarrow m)] = \pi \frac{|\vec{\mu}_{mp} \cdot \hat{\xi}|^2 E_0^2}{4\hbar^2} \delta(\omega_{mp} - \omega) \quad (3.3.21)$$

3.4 Coeficiente de Absorção Luminosa

Experimentos de absorção e fotoemissão fornecem informações sobre os estados eletrônicos em sólidos, onde a interpretação do espectro óptico nos sólidos depende largamente do conhecimento de suas bandas estruturais (33). Inicialmente vamos obter o coeficiente de absorção luminosa em átomos monoelétrônicos e em seguida, desenvolveremos a expressão para o coeficiente de absorção em sistemas multieletrônicos.

3.4.1 Leis de Absorção

Estamos interessados em obter o número de fótons absorvidos pelo material quando submetido a luz circularmente polarizada com uma intensidade inicial I_0 . Em 1729, Pierre Bouger, e mais tarde Lambert, notaram (34) que se em um meio absorvente incidirmos uma radiação monocromática, a quantidade de fótons absorvida dependerá da frequência dos mesmos. Incide-se então um feixe monocromático de intensidade I_0 perpendicular a superfície plana, homogênea e isotrópica da amostra, conforme a figura (3.3).

Figura 3.3: Processo de interação luminosa com a matéria

O decréscimo na intensidade inicial em uma espessura d_z da amostra, devido a sua absorção, pode ser obtido como.

$$-\frac{dI}{dz} = \alpha I, \quad (3.4.1)$$

onde α é uma constante característica do material da amostra e de sua frequência. Entretanto esta relação não é satisfeita se uma parte significativa dos átomos absorventes se tornarem ativos pelo processo de absorção. Já em 1852, Beer demonstrou que o coeficiente de absorção introduzido por Bouger e Lambert estava diretamente relacionado com a concentração de material absorvente. Podemos obter a mesma relação através de uma análise da interação dos fótons com o material.

Sabemos que os fótons incidem no material com energia:

$$E_\nu = \hbar\omega_{mp} \quad (3.4.2)$$

Seja então A a área do material perpendicular a incidência dos fótons de intensidade I_o ; logo o número de fótons absorvidos em uma espessura dz do material será dado por:

$$\frac{dN}{dz} = A.n, \quad (3.4.3)$$

onde n é a concentração de material absorvente.

Vimos também que a *Regra de Ouro de Fermi* em (3.3.21) nos fornece:

$$\frac{d}{dt} [\mathcal{P}(p \rightarrow m)] = \pi \frac{|\vec{\mu}_{mp} \cdot \hat{\xi}|^2 E_0^2}{4\hbar^2} \delta(\omega_{mp} - \omega)$$

Ou seja, o decréscimo $dI(z)$ da intensidade inicial em função da energia dos fótons, da espessura do material e do tempo pode ser obtido se fizermos uma pequena álgebra com as seguintes equações:

$$\frac{(3.3.21) \times (3.4.2) \times (3.4.3)}{A}$$

Assim, ficamos com:

$$dI(z) = - \frac{\left(\frac{d}{dt} [\mathcal{P}(p \rightarrow m)]\right) \cdot (A.n.dz) \cdot (\hbar\omega_{mp})}{A} \quad (3.4.4)$$

Na seção (3.1.1) mostramos que a intensidade total incidente na amostra é dada

por (3.1.17).

$$I = \frac{1}{2}\varepsilon_0 c E_0^2 e^{-\alpha z}$$

Ou seja:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha \frac{1}{2}\varepsilon_0 c E_0^2 e^{-\alpha z} \Rightarrow dI = -\alpha I dz \quad (3.4.5)$$

Igualando as expressões (3.4.4) e (3.4.5) e resolvendo para α obtemos:

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{(\hbar\omega_{mp}) \cdot n}{I} \frac{d}{dt} [\mathcal{P}(p \rightarrow m)] \quad (3.4.6)$$

Definimos então o coeficiente de absorção luminosa em sólidos em (3.4.6). A intensidade não é atenuada logo que incide sobre no material, ou seja, em $z = 0$. Assim, podemos tratar a intensidade I como sendo $I(z = 0) = I_0$. Finalmente, das expressões (3.1.17) e (3.3.21) obtemos:

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\pi n}{2\varepsilon_0 \hbar^2 c} \left| \vec{\mu}_{mp} \cdot \hat{\xi} \right|^2 \hbar\omega_{mp} \delta(\omega_{mp} - \omega) \quad (3.4.7)$$

Utilizando a propriedade da Função Delta de Dirac $\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x)$, podemos reescrever $\delta(\omega_{mp} - \omega)$:

$$\delta(\omega_{mp} - \omega) = \frac{1}{\frac{1}{\hbar}} \delta(E_m - E_p - \hbar\omega)$$

Desta forma, podemos reescrever (3.4.7) e obter o coeficiente de absorção para transições ópticas em átomos monoelétrônicos:

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\pi n \omega_{mp}}{2\varepsilon_0 c} \left| \vec{\mu}_{mp} \cdot \hat{\xi} \right|^2 \delta(E_m - E_p - \hbar\omega) \quad (3.4.8)$$

3.4.2 Coeficiente de Absorção $\alpha(\hbar\omega)$ para Átomos Multieletrônicos

Na seção anterior, foi feito o procedimento e a forma final para o coeficiente de absorção para átomos de um único elétron. Porém na natureza, existem diversos sistemas multieletrônicos, sejam em moléculas ou mesmo em átomos sozinhos. A determinação do coeficiente de absorção para estes sistemas, pode ser estendida da formulação obtida na equação (3.4.8).

Se voltarmos um pouco e analisarmos o momento de dipólo elétrico obtido em

(3.3.9) vemos que para um estado inicial φ_a e final φ_b :

$$\vec{\mu}_{ab} = \int \varphi_b^*(\mathbf{r}) e\mathbf{r} \varphi_a(\mathbf{r}) d\tau$$

Mas em um sistema multieletrônico contendo N elétrons, devemos levar em conta as diversas posições dos elétrons e com isso usarmos as autofunções de um sistema multieletrônico:

$$e\mathbf{r} \Rightarrow \sum_{j=1}^N e\mathbf{r}_j$$

e

$$\varphi_a(\mathbf{r}) \rightarrow \varphi_a(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

$$\varphi_b(\mathbf{r}) \rightarrow \varphi_b(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Temos, usando a notação de Dirac:

$$\vec{\mu}_{ab} = \left\langle \varphi_b(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \left| \sum_{j=1}^N e\mathbf{r}_j \right| \varphi_a(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right\rangle$$

Como $\vec{r}_j$ é um operador Hermitiano temos que:

$$\langle \varphi_b(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) | \mathbf{r}_j | \varphi_a(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle = \langle \varphi_a(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) | \mathbf{r}_j | \varphi_b(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle$$

Assim ficamos com:

$$\vec{\mu}_{ab} = \left\langle \varphi_a(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \left| \sum_{j=1}^N e\mathbf{r}_j \right| \varphi_b(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right\rangle \quad (3.4.9)$$

Substituindo (3.4.9) em (3.4.8) temos:

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\pi n \omega_{ab}}{2\varepsilon_0 c} \left| \hat{\xi} \cdot \left\langle \varphi_a(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \left| \sum_{j=1}^N e\mathbf{r}_j \right| \varphi_b(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right\rangle \right|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega) \quad (3.4.10)$$

A expressão (3.4.10) caracteriza o coeficiente de absorção associado à transição eletrônica de $\varphi_a(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ para $\varphi_b(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Se tivermos K estados finais possíveis

$\varphi_b(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ podemos contabilizá-los com o sub-índice i :

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\pi n \omega_{ba}}{2\varepsilon_0 c} \sum_{i=1}^K \left\{ \left| \hat{\xi} \cdot \left\langle \varphi_a(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \left| \sum_{j=1}^N e\mathbf{r}_j \right| \varphi_{b_i}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right\rangle \right|^2 \delta(E_{b_i} - E_a - \hbar\omega) \right\}$$

Capítulo 4

Estudo Teórico do Espectro de Absorção em EuTe

Neste capítulo desenvolveremos o modelo do espectro de absorção para o *EuTe* e o *EuSe*.

4.1 Calcógenos de Európio

Os semicondutores possuem limiares de absorção na região espectral do infravermelho e luz visível. O processo de absorção é causado pelas transições eletrônicas entre a banda de valência e a banda de condução. A menor energia que pode ser absorvida, associada a uma transição eletrônica é igual à diferença de energia entre o estado eletrônico ocupado de mais alta energia, e o estado eletrônico desocupado de mais baixa energia.

Aplicando as leis de conservação de energia temos

$$E_b = E_a + \hbar\nu,$$

onde E_b é a energia da banda de condução, E_a é a energia da banda de valência e $\hbar\nu$ é a energia do fóton absorvido. A diferença entre E_b e E_a é denominada energia do gap E_g , que no caso da absorção é idêntica a energia do fóton absorvido. A excitação do elétron na banda de valência deixa o estado inicial com energia E_a desocupado, o que é equivalente a criar um “buraco” no estado inicial. Isto é, o processo de absorção entre bandas cria um buraco na camada de valência e um elétron na banda de condução e pode ser considerado como a criação de um par “elétron-buraco”.

Os calcógenos de európio são semicondutores que possuem seu estado fundamen-

tal muito localizado, consequentemente, seu espaço de momento $\mathbf{k}$ é desordenado e temos que o estado de maior energia ocupado, encontra-se no gap, como vemos em (4.1). Estas transições ópticas se manifestam como linhas estreitas no espectro de absorção, sendo estas as linhas que foram detectadas no procedimento experimental.

Figura 4.1: Esquema de estrutura de bandas dos calcógenos de európio.

É bem conhecido na literatura (29), que a transição eletrônica de mínima energia nos íons de Eu^{2+} é associada a transição de um elétron que ocupa o nível de energia mais alto da banda de valência $4f^7$ para a banda de condução $5d$ (veja a figura (4.1)). Esta transição resulta em um estado final constituído de um caroço (conjunto de 6 elétrons) na camada $4f$ e um elétron na banda de condução. Agora, devemos obter os estados iniciais e finais do sistema para que possamos calcular esta transição eletrônica.

No estado fundamental, o íon Eu^{2+} possui $n = 7$ elétrons na banda de valência $4f$. O fato desta camada estar semi-cheia, ou seja, estarmos num estado inicial $4f^7$, nos ajuda a formular as transições eletrônicas com mais clareza. Segundo a regra de Hund (35), devemos preencher os níveis atômicos de mínima energia de forma a maximizar o spin total S de um sistema. Isto se deve a interação de *exchange* entre os elétrons da banda $4f$. A interação de *exchange* favorece os estados de spin idênticos, diminuindo a energia do sistema. Uma breve discussão sobre a interação de *exchange* consta no Apêndice C.

Para a banda $4f$ temos um momento angular orbital $l = 3$, o que nos fornece 14 estados possíveis, se levarmos em conta a degenerescência dos spins. Desta forma,

seguindo o princípio de exclusão de Pauli, os elétrons ocupam os estados com valores do número quântico magnético m_l distintos até preencherem a banda $4f$, ou seja, até preencher os 7 estados com o mesmo spin eletrônico. Isto nos fornece spin total S_{4f^7} máximo ao sistema não perturbado, já que todos os elétrons possuem spin paralelos. Podemos então determinar os momentos angulares totais de spin eletrônico S_{4f^7} e orbital L_{4f^7} do sistema:

$$S_{4f^7} = \frac{1}{2}n \Rightarrow S_{4f^7} = \frac{7}{2}$$

$$L_{4f^7} = \left| \sum_{m_l=3}^{-3} m_l \right| \Rightarrow L_{4f^7} = 0$$

Desta forma podemos escrever o estado fundamental como $^8S_{\frac{7}{2}}$, segundo a regra de Hund.

O estado final, será uma composição do caroço remanescente $4f^6$ e estados estendidos $5d(t_{2g})$ (descrevemos mais tarde o desdobramento dos níveis de energia dos estados $5d$ devido ao campo cristalino octaédrico) que iremos representar por $|X_i\rangle$.

Devido a regra de formação do momento angular total $\mathbf{J}$, quando temos valores bem determinados de $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$, os valores possíveis que $\mathbf{J}$ pode assumir são os valores inteiros entre $|\mathbf{L} - \mathbf{S}|$ e $|\mathbf{L} + \mathbf{S}|$.

Para o estado de caroço temos:

$$S_{4f^6} = \frac{1}{2}n \Rightarrow S_{4f^6} = 3$$

$$L_{4f^6} = \left| \sum_{m_l=3}^{-2} m_l \right| \Rightarrow L_{4f^6} = 3$$

Denomina-se então o estado de caroço como sendo $^7F_{J=0...6}$ já que o momento angular $\vec{J}$ pode assumir os seguinte valores: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 resultando em sete estados finais $K = 7$.

Com isto obtemos entre quais estados a transição ocorre.

$$|{}^8S_{\frac{7}{2}}\rangle \Rightarrow |{}^7F_J; X_i\rangle$$

Como vimos em (3.4.2), os estados φ_b são descritos por:

$$\varphi_{b_i} = |{}^7F_J; X_i\rangle$$

Estes estados são caracterizados por um caroço em que o momento angular total

$\mathbf{J}$, sua projeção no eixo z dada por $\mathbf{J}_z$, o momento angular orbital $\mathbf{L}$ e o momento angular de spin $\mathbf{S}$ são bem definidos e portanto podem ser representados por:

$$\varphi_{b_i} = |J M L S; X_i \sigma\rangle,$$

sendo $L = 3$, $S = 3$ e $|\sigma\rangle = \pm|\frac{1}{2}\rangle$ os estados de spins do sistema. Podemos então representar o coeficiente de absorção, utilizando a equação (3.4.10) como sendo:

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\pi n \omega}{2\varepsilon_0 c} \sum_{J,M,i} \left| \hat{\xi} \cdot \left\langle {}^8S_{\frac{7}{2}} \left| \sum_{j=1}^7 e \cdot \mathbf{r}_j \right| J M L = 3 S = 3; X_i \sigma \right\rangle \right|^2 \delta(E_b - E_a - \hbar\omega), \quad (4.1.1)$$

onde a somatória em i percorre todos os estados finais possíveis e a somatória em j percorre em todas as posições dos elétrons do íon de európio.

A diferença da energia entre o estado final e inicial ($E_b - E_a$) do argumento da função delta de Dirac da equação (4.1.1) é discutida nas duas seções seguintes, mas podemos descrevê-la da seguinte forma: quando se retira um elétron do estado fundamental $4f^7({}^8S_{\frac{7}{2}})$, uma interação spin-órbita muito forte surge entre os momentos angulares orbital ($\mathbf{L}$) e de spin ($\mathbf{S}$) dos seis elétrons remanescentes no caroço. Desta forma, o caroço encontra-se em algum dos sete estados possíveis, denominados $4f^6({}^7F) J M_J$, sendo cada estado com uma energia E_J , onde $J = 0, \dots, 6$ formando um estado de multiplete. Além disso, temos a energia do elétron que transiciona para o estado $5d(t_{2g})$ que iremos representar por E_{x_i} . Definindo o estado inicial no nível energético $E = 0$, ficamos com

$$(E_b - E_a) = E_J + E_{x_i}$$

4.1.1 Energia do Multiplete

A retirada de um elétron do estado fundamental $4f^7({}^8S_{\frac{7}{2}})$ faz surgir uma forte interação spin-órbita entre o momento angular total orbital e o momento angular total de spin dos 6 elétrons remanescentes no caroço. Consequentemente o caroço fica em um dos 7 estados ${}^7F_{J=0,\dots,6}$, sendo cada estado com um valor específico de $J = 0, \dots, 6$ resultando em um multiplete. Estes estados possuem energias diferentes devido a interação spin-órbita (36). Descreveremos esta interação spin-órbita por:

$$H_{so} = \frac{\lambda_{4f}}{\hbar^2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (4.1.2)$$

onde λ_{4f} é a constante de energia que quantifica a energia potencial entre esta interação devido ao potencial gerado, dada por:

$$\lambda_{4f} = \frac{1}{2m_e c^2} \sum_i \frac{1}{r_i} \frac{\partial V_i}{\partial r_i}$$

No modelo utilizado, λ_{4f} é um parâmetro macroscópico. Assim para determinarmos os deslocamentos de energia utilizamos o tratamento de teoria de perturbação de primeira ordem:

$$E_J = \langle \psi_{4f} | H_{so} | \psi_{4f} \rangle$$

Os estados ψ_{4f} , por pertencerem ao multiplete, possuem os mesmos números de momento angular orbital $L = 3$ e momento angular de spin $S = 3$ para todos os sete estados, sendo representados como: $\psi_{4f} = |L = 3, S = 3, J, M\rangle$. Para resolvermos a equação (4.1.2), utilizamos o fato que $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ para resolver o produto escalar $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$:

Figura 4.2: Acoplamento Russell - Saunders. O momento angular orbital total $\vec{L}$ e o momento angular total de spin $\vec{S}$ acoplam-se, precessionando em torno de $\vec{J}$. No EuTe, temos que $L = 3$, $S = 3$ e $M_S = 3$.

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \Rightarrow \mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \Rightarrow \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)$$

Assim ficamos:

$$H_{so} = \frac{\lambda_{4f}}{2\hbar^2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) \quad (4.1.3)$$

Substituindo as equações de autovalores abaixo em (4.1.3), ficamos com:

$$\begin{aligned}\mathbf{J}^2|33JM\rangle &= J(J+1)\hbar^2|33JM\rangle \\ \mathbf{L}^2|33JM\rangle &= L(L+1)\hbar^2|33JM\rangle \\ \mathbf{S}^2|33JM\rangle &= S(S+1)\hbar^2|33JM\rangle\end{aligned}\tag{4.1.4}$$

$$\therefore E_J = \frac{\lambda_{4f}}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

Isto pode ser reescrito como:

$$E_{so} = \frac{\lambda_{4f}}{2} \left[J(J+1) + \underbrace{[-L(L+1) - S(S+1)]}_C \right],$$

onde tomamos a constante C igual a zero, já que apenas desloca os níveis de energia como um todo.

$$E_J = \frac{\lambda_{4f}}{2} J(J+1)$$

Podemos então agora, calcular os níveis adjacentes de energias levando em consideração que o nível de menor energia possui um valor J para o momento angular total. Desta forma, o próximo nível de energia mais elevada será determinado por um valor de $J+1$ para o momento angular total e assim por diante até completarem os sete níveis do multipletto. Vemos então que o intervalo de energia entre os níveis será obtido por:

$$\begin{aligned}\Delta E_{so} &= E_{J+1} - E_J \\ \Delta E_{so} &= \lambda_{4f} (J+1)\end{aligned}\tag{4.1.5}$$

A equação (4.1.5) é conhecida como regra do intervalo de Landé ((4.3)) e determina o espaçamento dos níveis de energia em um multipletto. Abaixo temos a tabela com os valores de energias para cada estado $|JM\rangle$ do caroço

Figura 4.3: Níveis de energia dos estados do caroço remanescente após a retirada de um elétron.

J	M	E_J
0	0	0
1	-1, 0, 1	1
2	-2, -1, 0, 1, 2	3
3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	6
4	-4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4	10
5	-5, -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5	15
6	-6, -5, -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6	21

Tabela 4.1: Valores de energia E_J no íon Eu^{3+} em unidades de λ_{4f} . Para cada valor de J bem definido temos $(2J + 1)$ valores de M no intervalo de $-J$ a $+J$

Portanto, o conjunto de energias E_J discretiza o espectro de energia, permitindo transições eletrônicas apenas nestes valores.

Definimos agora, a constante

$$A(\hbar\omega) = \frac{e^2 \pi n \hbar \omega}{2c \varepsilon_0 \hbar},$$

na equação (4.1.1) com a finalidade de minimizar a notação a ser carregada durante o procedimento para a obtenção do coeficiente de absorção. Neste momento uma primeira simplificação pode ser feita. O operador $\sum_{j=1}^7 \mathbf{r}_j$ não altera os estados de spin do sistema, permitindo excluirmos a somatória em σ , nos restando:

$$\alpha(\hbar\omega) = A(\hbar\omega) \sum_{J,M,i} \left| \hat{\xi} \cdot \left\langle {}^8S_{\frac{7}{2}} \left| \sum_{j=1}^7 \mathbf{r}_j \right| J M L = 3 S = 3; X_i \right\rangle \right|^2 \delta[E_J + E_{x_i} - \hbar\omega] \quad (4.1.6)$$

4.1.1.1 Transformação de Base

Para contabilizarmos o coeficiente de absorção (4.1.6), é necessário uma transformação de base dos autoestados finais. Em um autoestado descrito por $|J M L S\rangle$, a transformação de base será descrita por (31):

$$|J M L S\rangle = \sum_{M_L, M_S} (J M | L S M_L M_S) |L S M_L M_S\rangle,$$

onde $(J M | L S M_L M_S)$ são os coeficientes de Clebsch - Gordan. Substituindo em (4.1.6):

$$\alpha(\hbar\omega) = A(\hbar\omega) \sum_{J, M, i} \left| \hat{\xi} \cdot \left\langle {}^8S_{\frac{7}{2}} \left| \sum_{j=1}^7 \mathbf{r}_j \right| \sum_{M_L, M_S} (J M | L S M_L M_S) |L S M_L M_S; X_i \right\rangle \right|^2 \delta[E_J + E_{x_i} - \hbar\omega] \quad (4.1.7)$$

A projeção do momento de spin M_S na direção z se conserva devido ao operador de momento de dipólo elétrico não atuar sobre os spins, ou seja, temos $M_S = 3$, já que no estado final temos seis elétrons todos eles com $m_s = \frac{1}{2}$. Este fato é de extrema importância para o modelo pois elimina a somatória interna em M_S , restando agora apenas a somatória em M_L .

$$\alpha(\hbar\omega) = A(\hbar\omega) \sum_{J, M, i} \left| \hat{\xi} \cdot \left\langle {}^8S_{\frac{7}{2}} \left| \sum_{j=1}^7 \mathbf{r}_j \right| \sum_{M_L} (J M | L = 3 S = 3 M_L M_S = 3) |L = 3, S = 3, M_L, M_S = 3; X_i \right\rangle \right|^2 \delta[E_J + E_{x_i} - \hbar\omega] \quad (4.1.8)$$

Então como temos $M_S = 3$ bem definido, é sabido que os coeficientes de Clebsch - Gordan são não nulos se:

$$M = M_L + M_S, \quad (4.1.9)$$

então:

$$M_L = M - 3 \quad (4.1.10)$$

Esta condição elimina a última somatória interna em M_L sobre os números quânticos, obtendo-se:

$$\alpha(\hbar\omega) = A(\hbar\omega) \sum_{J,M,i} |(J M | L=3 S=3 M_L=(M-3) M_S=3)|^2 \left| \hat{\xi} \cdot \left\langle {}^8S_{\frac{7}{2}} \left| \sum_{j=1}^7 \mathbf{r}_j \right| L=3, S=3, M_L=(M-3), M_S=3; X_i \right\rangle \right|^2 \delta[E_J + E_{x_i} - \hbar\omega] \quad (4.1.11)$$

4.1.2 Sistemas de Partículas Idênticas

Trataremos nesta subseção como o operador $\sum_{j=1}^7 \mathbf{r}_j$ é aplicado nos autoestados do sistema, contabilizando os elementos de matriz do tipo

$$\left\langle {}^8S_{\frac{7}{2}} \left| \sum_{j=1}^7 \mathbf{r}_j \right| L=3, S=3, M_L=(M-3), M_S=3; X_i \right\rangle \quad (4.1.12)$$

Mostraremos que o elemento de matriz multieletrônico (4.1.12) equivale a uma transição monoelétrica. A figura (4.4) representa de forma simplificada os estados à direita e à esquerda dos elementos de matriz.

Figura 4.4: Esquema simplificado do processo de transição eletrônica.

O estado inicial $|^8S_{\frac{7}{2}}\rangle$ possui os sete elétrons com os spins alinhados formando um estado com momento angular orbital $L=0$. Utilizamos a aproximação de Hartree para representar a função de onda que descreve o conjunto de elétrons $|^8S_{\frac{7}{2}}\rangle$. Veremos a seguir que para a aproximação de Hartree-Fock o resultado é o mesmo:

$$|^8S_{\frac{7}{2}}\rangle_H = \Psi_{4f, m_l=-3}(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \Psi_{4f, m_l=+3}(\mathbf{r}_7), \quad (4.1.13)$$

onde $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_7$ representam as posições dos elétrons em relação a origem do sistema de coordenadas. A função de onda de spin não foi explicitamente apresentada já que os estados de spin se conservam durante a transição eletrônica. Pelo princípio de exclusão de Pauli, a única forma de se obter (4.1.13) é considerando cada elétron em um estado distinto com um número quântico m_l associado a cada posição no orbital. Considerando que o número quântico total M_L é obtido através de:

$$M_L = \sum_{m_l=-3}^3 |m_l| \quad (4.1.14)$$

E usando o fato que $L = 3$, temos que M_L pode assumir os seguintes valores:

$$M_L = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$$

Usando (4.1.9), (4.1.10) e (4.1.14) podemos dizer que:

$$m_l = -M_L$$

Como $M_L = (M - 3)$ ficamos com

$$\boxed{m_l = 3 - M}$$

Ilustraremos este resultado com a transição eletrônica mostrada na figura (4.4), isto é, o elétron com o número quântico $m_l = -3$ transiciona para o estado estendido $|X_i\rangle$. Assim, o estado à direita fica:

$$|L = 3 \ S = 3 \ M_L = 3 \ M_S = 3; \ X_i\rangle$$

O mesmo raciocínio empregado na obtenção da equação (4.1.13) pode ser empregado para se obter a função de onda do estado específico à direita do elemento de matriz, em que o elétron que ocupava a posição $\mathbf{r}_1$ no estado inicial transiciona para o estado $|X_i\rangle$:

$$|L = 3 \ S = 3 \ M_L = 3 \ M_S = 3; \ X_i\rangle = \Psi_{4f, m_l=-2}(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \Psi_{4f, m_l=+3}(\mathbf{r}_7) \cdot X_i(\mathbf{r}_1),$$

Já podemos aplicar o operador $\sum_{j=1}^7 \mathbf{r}_j$ nos autoestados:

$$\begin{aligned}
& \left\langle {}^8S_{\frac{7}{2}} \left| \sum_{j=1}^7 \mathbf{r}_j \right| L=3 S=3 M_L=3 M_S=3; X_i \right\rangle = \\
& = \langle \Psi_{4f, m_l=-3}(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \Psi_{4f, m_l=+3}(\mathbf{r}_7) | \mathbf{r}_1 | \Psi_{4f, m_l=-2}(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \Psi_{4f, m_l=+3}(\mathbf{r}_7) \cdot X_i(\mathbf{r}_1) \rangle + \\
& + \langle \Psi_{4f, m_l=-3}(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \Psi_{4f, m_l=+3}(\mathbf{r}_7) | \mathbf{r}_2 | \Psi_{4f, m_l=-2}(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \Psi_{4f, m_l=+3}(\mathbf{r}_7) \cdot X_i(\mathbf{r}_1) \rangle + \\
& \quad \vdots \\
& + \langle \Psi_{4f, m_l=-3}(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \Psi_{4f, m_l=+3}(\mathbf{r}_7) | \mathbf{r}_7 | \Psi_{4f, m_l=-2}(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \Psi_{4f, m_l=+3}(\mathbf{r}_7) \cdot X_i(\mathbf{r}_1) \rangle
\end{aligned}$$

Desenvolvendo os produtos internos e simplificando a notação fazendo $\Psi_{4f, m_l=k}(\mathbf{r}_i) = \Psi_{4f, k}$ e $X_i(\mathbf{r}_i) = X_i$, ficamos com:

$$\begin{aligned}
& \left\langle {}^8S_{\frac{7}{2}} \left| \sum_{j=1}^7 \mathbf{r}_j \right| L=3 S=3 M_L=3 M_S=3; X_i \right\rangle = \\
& = \left[\underbrace{\int \Psi_{4, -3} \mathbf{r}_1 X_i d\tau_1}_{\langle 4f, m_l=-3 | \mathbf{r}_1 | X_i \rangle} \cdot \underbrace{\int \Psi_{4, -2} \Psi_{4, -2} d\tau_2}_{1} \cdot \dots \cdot \underbrace{\int \Psi_{4, +3} \Psi_{4, +3} d\tau_7}_{1} \right] + \\
& + \left[\int \Psi_{4, -3} X_i d\tau_1 \cdot \dots \cdot \underbrace{\int \Psi_{4, +2} \mathbf{r}_2 \Psi_{4, +2} d\tau_6}_{0} \cdot \underbrace{\int \Psi_{4, +3} \Psi_{4, +3} d\tau_7}_{1} \right] + \\
& \quad \vdots \\
& + \left[\int \Psi_{4, -3} X_i d\tau_1 \cdot \dots \cdot \underbrace{\int \Psi_{4, 0} \Psi_{4, 0} d\tau_4}_{1} \cdot \dots \cdot \underbrace{\int \Psi_{4, +3} \mathbf{r}_7 \Psi_{4, +3} d\tau_7}_{0} \right] = \\
& = \langle 4f, m_l = -3 | \mathbf{r}_1 | X_i \rangle
\end{aligned}$$

As funções de ondas normalizadas

$$\int |\Psi_{4, k}|^2 d\tau_i = 1$$

e os termos nulos das funções de ondas ortogonais

$$\int \Psi_{4,k}^* \mathbf{r}_1 \Psi_{4,k} d\tau_i = 0$$

resultam em apenas o termo:

$$\int \Psi_{4,-3} \mathbf{r}_1 X_i d\tau_1 = \langle 4f, m_l = -3 | \mathbf{r}_1 | X_i \rangle$$

Em geral, fazendo a mesma análise para todos elementos de matriz e notando que $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_1$ tem-se:

$$\left\langle {}^8S_{\frac{7}{2}} \left| \sum_{j=1}^7 \mathbf{r}_j \right| L = 3 S = 3 M_L = M - 3 M_S = 3; X_i \right\rangle = \langle 4f, m_l = (3 - M) | \mathbf{r} | X_i \rangle \quad (4.1.15)$$

Obtemos então o elemento de matriz referente ao sistema monoelétrônico.

Pode-se também representar o estado fundamental na aproximação de Hartree-Fock:

$$\left| {}^8S_{\frac{7}{2}} \right\rangle_{HF} = \frac{1}{\sqrt{7!}} \left[\Psi_{4f, m_l = -3}(\mathbf{r}_1) \cdot \dots \cdot \Psi_{4f, m_l = +3}(\mathbf{r}_7) + \underbrace{\dots}_P \right], \quad (4.1.16)$$

onde P contabiliza todas as permutações dos elétrons entre as funções $\Psi_{4f, m_l}(\mathbf{r})$.

O estado final para a aproximação de Hartree-Fock fica:

$$\left| {}^7F_J X_i \right\rangle_{HF} = \frac{1}{\sqrt{7!}} \left[\Psi_{4f, m_l = -2}(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot \Psi_{4f, m_l = +3}(\mathbf{r}_7); X_i(\mathbf{r}_1) + \underbrace{\dots}_P \right], \quad (4.1.17)$$

Entretanto, o elemento de matriz será o mesmo que foi obtido utilizando a aproximação de Hartree, como vemos em (4.1.15), isto é:

$$\left\langle {}^8S_{\frac{7}{2}} \left| \sum_{j=1}^7 \mathbf{r}_j \right| {}^7F_J X_i \right\rangle_{HF} = \langle 4f, m_l = -3 | \mathbf{r}_1 | X_i \rangle$$

Utilizamos então a equação (4.1.15) no coeficiente de absorção $\alpha(\hbar\omega)$:

$$\alpha(\hbar\omega) = A(\hbar\omega) \sum_{J,M,i} |(JM|L=3S=3M_L=(M-3)M_S=3)|^2 \left| \left\langle 4f, m_l=(3-M) \left| \hat{\xi} \cdot \mathbf{r} \right| X_i \right\rangle \right|^2 \delta[E_J + E_{x_i} - \hbar\omega] \quad (4.1.18)$$

Vimos em (3.2.1) que o vetor polarização é dado por $\hat{\xi} = \frac{(\hat{x} \pm i\hat{y})}{\sqrt{2}}$ e sabemos que $\mathbf{r} = (x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z})$, logo

$$\hat{\xi} \cdot \mathbf{r} = \frac{(x \pm iy)}{\sqrt{2}}$$

Generalizando o resultado para qualquer elétron m_l que transicione para o estado estendido $|X_i\rangle$ temos:

$$\alpha(\hbar\omega) = A(\hbar\omega) \sum_{J,M,i} |(JM|L=3S=3M_L=(M-3)M_S=3)|^2 \left| \left\langle 4f, m_l=3-M \left| \frac{(x \pm iy)}{\sqrt{2}} \right| X_i \right\rangle \right|^2 \delta[E_J + E_{x_i} - \hbar\omega] \quad (4.1.19)$$

Devemos agora obter quais são os estados estendidos $|X_i\rangle$ que pertencem ao orbital $5d$, e para isso, precisamos fazer uma pequena análise a respeito da perturbação do campo cristalino neste orbital.

4.1.3 Ação do Campo Cristalino em Orbitais tipo d

Vimos no capítulo introdutório que os calcógenos de európio possuem uma estrutura cristalina cúbica de face centrada com simetria octaédrica, desta forma, podemos aplicar o modelo eletroestático para sais cristalinos, segundo a teoria do campo cristalino (37). Em uma estrutura cristalina octaédrica, as cargas positivas vizinhas se concentram nos pontos $(\pm r, 0, 0)$, $(0, \pm r, 0)$, $(0, 0, \pm r)$ alterando assim a energia dos orbitais d .

Figura 4.5: Ambiente octaédrico de $EuTe$. O átomo de európio está posicionado no centro de um octaedro, onde os átomos de telúrio estão nos vértices do mesmo. A sobreposição das densidades eletrônicas é determinante para o desdobramento do nível.

Analisando os orbitais d , temos que um elétron no centro de um octaedro pode estar em dois estados, conforme a teoria de grupos Oh . Dada a simetria dos dois estados sabemos que as bases e_g e t_{2g} são compostas da seguintes funções de ondas:

Figura 4.6: Os cinco orbitais d são representados, com a sua distribuição angular.

- $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} ou combinação linear de ambas, para a base e_g
- d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} ou combinação linear de ambas, para a base t_{2g}

A estabilidade destes dois estados, e_g e t_{2g} é determinada pela atração ou repulsão entre as cargas do sistema. Os três orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} estão direcionados entre os eixos x , y e z , já os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} estão direcionados nos eixos x , y e z . Como o elétron possui carga negativa e os íons de telúrio Te^{2-} também possuem. A carga negativa dos Te^{2-} encontra-se mais próxima dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} aumentando assim a energia eletrostática destes orbitais. Já os orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} como estão dispostos na diagonal do octaédrio, o aumento de energia é igual entre si, e menor do que o conjunto de orbitais e_g .

Figura 4.7: Desdobramento do orbital 5d devido ao campo cristalino octaédrico.

Devemos então, determinar quantitativamente a separação dos níveis de energia Δ_0 entre estes dois estados. Sabemos que os orbitais tipo e_g são de maior energia e levando em conta que as ligações iônicas são feitas entre cargas pontuais e dipólos elétricos, a determinação do Δ_0 está diretamente ligada a determinação precisa do dipólo elétrico do sistema, e como estamos em um sistema de muitos corpos, a dificuldade no cálculo não resulta em uma boa precisão. Por esta razão, é reconhecido que o modelo de ligação eletrostática é demasiadamente simplificado para explicar o fenômeno de separação dos níveis de energia, já que as interações entre os ligantes são mais complexas que a descrita pelo modelo. Comumente, Δ_0 é visto como um parâmetro fenomenológico a ser determinado por experimentos, ao invés de ser calculado por primeiros princípios com o modelo eletrostático, entretanto podemos estimá-lo por:

$$\Delta_0 \approx \frac{\langle r^4 \rangle}{R^5} ,$$

onde r é o raio do orbital d e R é a distância internuclear entre o metal e o ligante.

4.1.3.1 Experimento de *Gedanken*

Este experimento é uma forma pictórica de se determinar a separação dos níveis de energia dos orbitais e_g e t_{2g} em relação a Δ_0 . Suponha que envolvamos o íon Eu^{2+} com uma camada esférica uniforme, possuindo carga negativa total igual a $6q$, distribuída uniformemente em sua superfície. Logo os 10 elétrons com energia E_0 que pertencem ao orbital d terão sua energia aumentada em E_S devido a força repulsiva entre os elétrons e a camada negativamente carregada.

Figura 4.8: Experimento de Gedanken para a determinação do desdobramento dos orbitais d devido ao campo cristalino

Agora redistribuímos as cargas em pontos da esfera que correspondam aos seis vértices do octaédro, sendo que em cada vértice tenhamos uma carga q conforme ilustra a figura (4.8). Esta redistribuição não altera a energia dos elétrons como um todo, já que não alteramos nem a carga e nem a distância delas em relação ao orbitais. Mas também sabemos que existem quatro elétrons no estado e_g e seis elétrons no estado t_{2g} , portanto podemos construir um sistema de equações dado por:

$$\begin{aligned} 6(E_s - B) + 4(E_s - A) &= 10E_s \\ A + B &= \Delta_0 \end{aligned}$$

Satisfazendo este sistema temos $A = \frac{3}{5}\Delta_0$ e $B = \frac{2}{5}\Delta_0$, conforme a figura (4.7).

Por estarem em um nível energético menor, os orbitais d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} foram utilizados em nosso modelo como sendo os níveis energéticos mais baixos da banda de condução $5d(t_{2g})$. Agora que os estados $5d(t_{2g})$ estão bem definidos a forma final

para o nosso coeficiente de absorção $\alpha(\hbar\omega)$ fica:

$$\alpha(\hbar\omega) = A(\hbar\omega) \sum_{J,M,i} |(JM|L=3S=3M_L=(M-3)M_S=3)|^2 \left| \left\langle 4f, m_l = 3 - M \left| \frac{(x \pm iy)}{\sqrt{2}} \right| d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} \right\rangle \right|^2 \delta[E_J + E_{x_i} - \hbar\omega] \quad (4.1.20)$$

4.2 Cálculo dos Elementos de Matriz

Devemos agora calcular os elementos de matriz da equação (4.1.20). Para facilitar a visualização iremos definir o elemento de matriz como sendo $\mathcal{P}^\pm(M, X_i)$, ou seja:

$$\mathcal{P}^\pm(M, X_i) = \left\langle 4f, m_l = 3 - M \left| \frac{(x \pm iy)}{\sqrt{2}} \right| X_i \right\rangle,$$

onde $|X_i\rangle = |d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}\rangle$. A grandeza $\mathcal{P}^+(M, X_i)$ irá contabilizar os elementos de matriz associados a polarização circular direita (RHCP) e $\mathcal{P}^-(M, X_i)$ para os elementos de matriz para a polarização circular esquerda (LHCP). O cálculo dos elementos de matriz $\mathcal{P}^\pm(M, X_i)$ requer as funções de onda dos estados iniciais $|^8S_{\frac{7}{2}}\rangle$ e dos estados finais correspondentes aos orbitais $|d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}\rangle$ de forma explicitada.

4.2.1 Funções de Ondas dos Estados Iniciais e Finais

As funções de onda que satisfazem a equação de Schrödinger são aquelas formadas por autofunções (38) comuns aos operadores comutáveis H , $\mathbf{L}^2$ e L_z , com

$$\mathbf{L}^2 = -\frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (4.2.1)$$

e

$$\mathbf{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (4.2.2)$$

e são do tipo:

$$\Psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r) Y_l^m(\theta, \phi),$$

onde $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos. Podemos separar as variáveis dos harmônicos esféricos em um produto de funções $\Theta_{l,m_l}(\theta) \Phi(\phi)$ verificando que

$$\Phi(\phi) = e^{im_l \phi}$$

é uma solução particular de $\mathbf{L}_z$ e que

$$\Theta_{l,m_l}(\theta) = \sin^{|m_l|} P_l(\cos \theta)$$

é solução de $\mathbf{L}^2$ sendo $P_l(\cos \theta)$ os polinômios de Legendre. A parte radial $R_{n,l}(r)$ da função de onda é a solução da equação diferencial de segunda ordem

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2mr} \frac{d^2}{dr^2}(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right] R_{n,l}(r) = E_n R_{n,l}(r)$$

A função de onda $\Psi_{n,l,m}$ pode ser reescrita como:

$$\Psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m_l}(\theta) \Phi(\phi),$$

Para o estado inicial $4f^7$ temos $n = 4$ e $l = 3$:

$$\Psi_{4,3,m_l}(\mathbf{r}) = R_{4,3}(r) \Theta_{3,m_l}(\theta) e^{im_l\phi},$$

onde sabemos que $m_l = 3 - M$ e varia de -3 e 3 . Já para as funções de onda do orbital $5d(t_{2g})$ é necessária uma mudança de notação $m_l \rightarrow m'_l$ visando não ocasionar um equívoco com os valores m_l de $\Psi_{4,3,m_l}(\mathbf{r})$. Portanto, no estado estendido da banda de condução $5d(t_{2g})$ temos:

$$\Psi_{5,2,m'_l}(\mathbf{r}) = R_{5,2}(r) \Theta_{2,m'_l}(\theta) e^{im'_l\phi},$$

onde m'_l varia entre -2 e 2 . Como vimos na seção (4.1.3), os orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} possuem a mesma energia, e por isso podem ser escritos como a combinação linear das funções de ondas

$$\begin{aligned} \Psi_{5,2,0}(\mathbf{r}) &= R_{5,2}(r) \Theta_{2,0}(\theta) \\ \Psi_{5,2,\pm 1}(\mathbf{r}) &= R_{5,2}(r) \Theta_{2,\pm 1}(\theta) e^{\pm i\phi} \\ \Psi_{5,2,\pm 2}(\mathbf{r}) &= R_{5,2}(r) \Theta_{2,\pm 2}(\theta) e^{\pm 2i\phi} \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

Ou seja,

$$|d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}\rangle = R_{5,2}(r) \sum_{m'_l=-2}^2 a_{m'_l, X_i} \Theta_{2,m'_l}(\theta) e^{im'_l\phi},$$

onde $a_{m'_l, X_i}$ é a constante de normalização que depende para qual estado o elétron transiciona. Renomeamos as autofunções (4.2.3) para novamente minimizar a no-

tação:

$$\begin{aligned} d_0 &\Rightarrow \Psi_{5,2,0}(\mathbf{r}) \\ d_{\pm 1} &\Rightarrow \Psi_{5,2,\pm 1}(\mathbf{r}) \\ d_{\pm 2} &\Rightarrow \Psi_{5,2,\pm 2}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4.2.4)$$

Portanto:

$$|d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}\rangle = a_{-2,X_i}d_{-2} + a_{-1,X_i}d_{-1} + a_{0,X_i}d_0 + a_{1,X_i}d_1 + a_{2,X_i}d_2$$

A parte radial $R_{5,2}(r)$ das funções de ondas $|5d(t_{2g})\rangle$ é a mesma para todas as autofunções (4.2.3) e não participa do somatório em m'_l . As autofunções (4.2.3) em coordenadas esféricas são bem conhecidas e foram retiradas da referência (36). Pode-se encontrar outras definições para estas funções de ondas como nas referências (39; 40). Portanto temos:

$$\begin{aligned} d_0 &= \frac{1}{\sqrt{6}} g(r) r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) \\ d_{\pm 1} &= g(r) r^2 \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}, \\ d_{\pm 2} &= \frac{1}{2} g(r) r^2 \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \end{aligned} \quad (4.2.5)$$

onde $g(r)$ é uma função dependente de r comum para o sistema de equações (4.2.5). Utilizando as coordenadas cartesianas x , y e z em sua forma esférica

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

e substituindo em (4.2.5) obtemos, após uma certa álgebra:

$$\begin{aligned} d_0 &= \frac{1}{\sqrt{6}} g(r) (3z^2 - r^2) \\ d_{\pm 1} &= g(r) (zx \pm iyz) \\ d_{\pm 2} &= \frac{1}{2} (x^2 - y^2) \pm ixy \end{aligned}$$

As funções de onda d_{m_l} são normalizadas ¹, o que nos permite usar o artifício de

¹Pode ser verificado que $\int |R_{n,l}(r)|^2 r^2 dr = 1$ e $\int \int Y_l^m(\theta, \phi) Y_l^{m'}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{m,m'} \delta_{l,l'}$

multiplicarmos todas as funções por $\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{2}}$, resultando em:

$$\begin{aligned} d_0 &= d_{z^2} \\ d_{\pm 1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{zx} \pm i d_{yz}] \\ d_{\pm 2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{x^2-y^2} \pm i d_{xy}] \end{aligned}$$

Finalmente, resolvendo para d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} temos:

$$\begin{aligned} d_{xy} &= \frac{\sqrt{2}}{2i} (d_2 - d_{-2}) \\ d_{yz} &= \frac{\sqrt{2}}{2i} (d_1 - d_{-1}) \\ d_{zx} &= \frac{\sqrt{2}}{2} (d_1 + d_{-1}), \\ d_{x^2-y^2} &= \frac{\sqrt{2}}{2} (d_2 + d_{-2}) \\ d_{z^2} &= \frac{\sqrt{2}}{2} d_0 \end{aligned} \tag{4.2.6}$$

onde as constantes de normalização $a_{m'_l, X_i}$ ficam para os estados d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} :

$$\begin{aligned} a_{2, d_{xy}} &= -a_{-2, d_{xy}} = \frac{\sqrt{2}}{2i} \\ a_{1, d_{yz}} &= -a_{-1, d_{yz}} = \frac{\sqrt{2}}{2i} \\ a_{1, d_{zx}} &= +a_{-1, d_{zx}} = \frac{\sqrt{2}}{2} \end{aligned}$$

Agora que já temos os estados iniciais e finais bem definidos, podemos calcular os elementos de matriz.

4.2.2 Elementos de Matriz $\mathcal{P}^\pm(M, X_i)$

Utiliza-se as coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) no operador de dipólo elétrico

$$\hat{\xi} = \frac{(x \pm iy)}{\sqrt{2}} = \frac{r \sin \theta e^{\pm i\phi}}{\sqrt{2}}$$

que substituído em

$$\mathcal{P}^{\pm}(M, X_i) = \left\langle 4f, m_l = 3 - M \left| \frac{(x \pm iy)}{\sqrt{2}} \right| X_i \right\rangle$$

onde $|X_i\rangle = |d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}\rangle$ nos fornece:

$$\mathcal{P}^{\pm}(M, X_i) = \frac{1}{\sqrt{2}} \iiint (R_{4,3}(r) \Theta_{3,m_l}(\theta) e^{im_l\phi})^* \left[r \sin \theta e^{\pm i\phi} \left(\sum_{m'_l=-2}^2 a_{m'_l, X_i} R_{5,2}(r) \Theta_{2,m'_l}(\theta) e^{im'_l\phi} \right) d\tau \right]_{m_l=3-M}, \quad (4.2.7)$$

onde $d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$. A separação de variáveis fica

$$\mathcal{P}^{\pm}(M, X_i) = \underbrace{\int_0^{\infty} R_{4,3}(r) R_{5,2}(r) r^3 dr}_{r_{df}} \sum_{m'_l=-2}^2 \left[\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} a_{m'_l, X_i} \int_0^{\pi} \Theta_{3,m_l}(\theta) \Theta_{2,m'_l}(\theta) \sin^2 \theta d\theta}_G \underbrace{\int_0^{2\pi} e^{i(m'_l - m_l \pm 1)\phi} d\phi}_F \right]_{m_l=3-M} \quad (4.2.8)$$

A integral r_{df} é constante para todas as transições de um estado $4f$ até um estado $5d$, e seu integrando pode ser obtido através da função radial normalizada (39):

$$R_{n,l} = \sqrt{\frac{Z(n-l-1)!}{n^2 a_o^3 [(n+l)!]^3}} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho),$$

onde $\rho(r) = \frac{2Zr}{na_o}$, $a_o = \frac{\hbar^2}{me^2}$ é o raio de Bohr, Z o número atômico do átomo e a função $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ é dada por:

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = -[(n+l)!]^2 \sum_{\lambda=0}^{n-l-1} \frac{(\rho)^\lambda}{\lambda! (n-l-1-\lambda)! (2l+1+\lambda)!}$$

A integral F é satisfeita para certos valores de m'_l e m_l segundo a regra de seleção:

$$F = \int_0^{2\pi} e^{i(m'_l - m_l \pm 1)\phi} d\phi \neq 0, \quad \text{se} \quad (m'_l - m_l \pm 1) = 0$$

Devido a convenção adotada no vetor de polarização $\hat{\xi}_{RHCP} = \frac{(\hat{x} + i\hat{y})}{\sqrt{2}}$ e $\hat{\xi}_{LHCP} = \frac{(\hat{x} - i\hat{y})}{\sqrt{2}}$, a integral F será satisfeita na condição $m_l = m'_l + 1$ para radiação incidente polarizada circularmente para a direita e $m_l = m'_l - 1$ para a polarização circular esquerda². Resolvendo a integral F nestas condições de existência:

$$F = 2\pi\delta_{m_l, m'_l \pm 1},$$

onde somente transições eletrônicas que satisfizerem o *Delta de Kronecker* $\delta_{m_l, m'_l \pm 1}$ serão permitidas. Vamos agora analisar a parte das transições eletrônicas dependentes do ângulo θ .

A integral G também satisfaz as mesmas regras de seleção impostas para a integral F . Portanto, somente para as transições que satisfizerem a condição $m_l = m'_l + 1$ na luz polarizada para a direita e $m_l = m'_l - 1$ na luz polarizada para a esquerda, permitirão a existência da integral G , ou seja:

$$G = \frac{1}{\sqrt{2}} a_{m_l \pm 1, X_i} \int_0^\pi \Theta_{3, m_l}(\theta) \Theta_{2, m_l \pm 1}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$$

O somatório da equação (4.2.8) é descartado pois somente teremos as transições eletrônicas determinadas pela regra de seleção imposta nas integrais F e G . Logo, os elementos de matriz de dipólo elétrico para RCHP e LHCP serão respectivamente:

$$\mathcal{P}^+(M, X_i) = \sqrt{2}\pi r_{df} a_{m_l+1, X_i} \int_0^\pi \Theta_{3, m_l}(\theta) \Theta_{2, m_l+1}(\theta) \sin^2 \theta d\theta \Bigg|_{m_l=3-M}$$

e

$$\mathcal{P}^-(M, X_i) = \sqrt{2}\pi r_{df} a_{m_l-1, X_i} \int_0^\pi \Theta_{3, m_l}(\theta) \Theta_{2, m_l-1}(\theta) \sin^2 \theta d\theta \Bigg|_{m_l=3-M}$$

²Caso contrário, para quaisquer outros valores de m'_l temos $\int \sin \phi \cos \phi d\tau = 0$

Se fizermos a mudança de $m_l \rightarrow 3 - M$ em $\mathcal{P}^+(M, X_i)$ e $\mathcal{P}^-(M, X_i)$ ficamos com:

$$\mathcal{P}^+(M, X_i) = \sqrt{2}\pi r_{df} a_{4-M, X_i} \int_0^\pi \Theta_{3,3-M}(\theta) \Theta_{2,4-M}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$$

e

$$\mathcal{P}^-(M, X_i) = \sqrt{2}\pi r_{df} a_{2-M, X_i} \int_0^\pi \Theta_{3,3-M}(\theta) \Theta_{2,2-M}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$$

4.2.2.1 Elementos de Matriz $\mathcal{P}^+(M, X_i)$ para RHCP

Calcularemos dois exemplos dos elementos de matriz para ajudar na visualização da Tabela (4.2) que segue abaixo.

Exemplo 1: Seja o elétron com número quântico $M = 6$ que transicione para o estado d_{xy} . Logo temos $a_{4-M, d_{xy}} = a_{-2, d_{xy}}$. Analisando o estado $d_{xy} = \frac{\sqrt{2}}{2i}(d_2 - d_{-2})$ vemos que $a_{-2, d_{xy}} = -\frac{\sqrt{2}}{2i}$, portanto:

$$\mathcal{P}^+(M = 6, d_{xy}) = -\frac{\sqrt{2}}{2i} \sqrt{2}\pi r_{df} \int_0^\pi \Theta_{3,-3}(\theta) \Theta_{2,-2}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$$

Exemplo 2: Uma outra transição óptica seria o elétron com número quântico $M = 5$ que transiciona para o estado d_{xy} . Neste caso, a constante de normalização fica $a_{4-M, d_{xy}} = a_{-1, d_{xy}}$. O orbital d_{xy} não é composto da combinação linear de autoestados com o número quântico $M = -1$ como podemos ver no sistema de equações (4.2.6).

Portanto:

$$\mathcal{P}^+(M = 5, d_{xy}) = 0$$

Efetuada este mesmo procedimento para as transições eletrônicas do estado fundamental $|^8S_{\frac{7}{2}}\rangle$ até os estados d_{xy} , d_{yz} e d_{zx} e utilizando luz circularmente polarizada para a direita temos as tabelas (4.2, 4.3, 4.4).

4.2.2.2 Elementos de Matriz $\mathcal{P}^-(M, X_i)$ para LHCP

Para luz incidente com polarização circular para a esquerda o raciocínio é análogo ao anterior e os elementos de matriz $\mathcal{P}^-(M, dxy, dyz, dzx)$ estão descritos nas tabelas (4.5, 4.6 e 4.7).

Podemos notar que as transições eletrônicas ocorrem em diferentes valores de M em cada uma das polarizações, o que significa diferentes valores de energia. Isto mostra primariamente que a polarização da luz incidente caracteriza o dicroísmo circular magnético.

$\mathcal{P}^+ (M, d_{xy}) = \sqrt{2}\pi r_{df} a_{4-M, d_{xy}} \int_0^\pi \Theta_{3,3-M}(\theta) \Theta_{2,4-M}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$	
$M = 6$	$-\frac{\sqrt{2}}{2i} \sqrt{2}\pi r_{df} \int_0^\pi \Theta_{3,-3}(\theta) \Theta_{2,-2}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$
$M = 5$	0
$M = 4$	0
$M = 3$	0
$M = 2$	$\frac{\sqrt{2}}{2i} \sqrt{2}\pi r_{df} \int_0^\pi \Theta_{3,1}(\theta) \Theta_{2,2}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$
$M = 1$	0
$M = 0$	0

Tabela 4.2: Elementos de matriz para transições eletrônicas com luz polarizada circularmente para a direita para estados d_{xy}

$\mathcal{P}^+ (M, d_{yz}) = \sqrt{2}\pi r_{df} a_{4-M, d_{yz}} \int_0^\pi \Theta_{3,3-M}(\theta) \Theta_{2,4-M}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$	
$M = 6$	0
$M = 5$	$-\frac{\sqrt{2}}{2i} \sqrt{2}\pi r_{df} \int_0^\pi \Theta_{3,-2}(\theta) \Theta_{2,-1}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$
$M = 4$	0
$M = 3$	$\frac{\sqrt{2}}{2i} \sqrt{2}\pi r_{df} \int_0^\pi \Theta_{3,0}(\theta) \Theta_{2,1}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$
$M = 2$	0
$M = 1$	0
$M = 0$	0

Tabela 4.3: Elementos de matriz para transições eletrônicas com luz polarizada circularmente para a direita para estados d_{yz}

$\mathcal{P}^+ (M, d_{zx}) = \sqrt{2}\pi r_{df} a_{4-M, d_{zx}} \int_0^\pi \Theta_{3,3-M}(\theta) \Theta_{2,4-M}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$	
$M = 6$	0
$M = 5$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{2}\pi r_{df} \int_0^\pi \Theta_{3,-2}(\theta) \Theta_{2,-1}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$
$M = 4$	0
$M = 3$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{2}\pi r_{df} \int_0^\pi \Theta_{3,0}(\theta) \Theta_{2,1}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$
$M = 2$	0
$M = 1$	0
$M = 0$	0

Tabela 4.4: Elementos de matriz para transições eletrônicas com luz polarizada circularmente para a direita para estados d_{zx}

$\mathcal{P}^- (M, d_{xy}) = \sqrt{2}\pi r_{df} a_{2-M, d_{xy}} \int_0^\pi \Theta_{3,3-M}(\theta) \Theta_{2,2-M}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$	
$M = 6$	0
$M = 5$	0
$M = 4$	$-\frac{\sqrt{2}}{2i} \sqrt{2}\pi r_{df} \int_0^\pi \Theta_{3,-1}(\theta) \Theta_{2,-2}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$
$M = 3$	0
$M = 2$	0
$M = 1$	0
$M = 0$	$\frac{\sqrt{2}}{2i} \sqrt{2}\pi r_{df} \int_0^\pi \Theta_{3,3}(\theta) \Theta_{2,2}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$

Tabela 4.5: Elementos de matriz para transições eletrônicas com luz polarizada circularmente para a esquerda para estados d_{xy}

$$\mathcal{P}^-(M, d_{yz}) = \sqrt{2}\pi r_{df} a_{2-M, d_{yz}} \int_0^\pi \Theta_{3,3-M}(\theta) \Theta_{2,2-M}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$$

$M = 6$	0
$M = 5$	0
$M = 4$	0
$M = 3$	$-\frac{\sqrt{2}}{2i} \sqrt{2}\pi r_{df} \int_0^\pi \Theta_{3,0}(\theta) \Theta_{2,-1}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$
$M = 2$	0
$M = 1$	$\frac{\sqrt{2}}{2i} \sqrt{2}\pi r_{df} \int_0^\pi \Theta_{3,2}(\theta) \Theta_{2,1}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$
$M = 0$	0

Tabela 4.6: Elementos de matriz para transições eletrônicas com luz polarizada circularmente para a esquerda para estados d_{yz}

$$\mathcal{P}^-(M, d_{zx}) = \sqrt{2}\pi r_{df} a_{2-M, d_{zx}} \int_0^\pi \Theta_{3,3-M}(\theta) \Theta_{2,2-M}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$$

$M = 6$	0
$M = 5$	0
$M = 4$	0
$M = 3$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{2}\pi r_{df} \int_0^\pi \Theta_{3,0}(\theta) \Theta_{2,-1}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$
$M = 2$	0
$M = 1$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{2}\pi r_{df} \int_0^\pi \Theta_{3,2}(\theta) \Theta_{2,1}(\theta) \sin^2 \theta d\theta$
$M = 0$	0

Tabela 4.7: Elementos de matriz para transições eletrônicas com luz polarizada circularmente para a esquerda para estados d_{zx}

4.2.3 Integrais Angulares em θ

Para contabilizar os elementos de matriz de todas estas transições, devemos efetuar o cálculo das integrais angulares dependentes do ângulo θ . Nas tabelas (4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7) as integrais angulares em θ são do tipo

$$I_{4-M,3-M}^{RHCP} = \int_0^\pi \Theta_{3,3-M}(\theta) \Theta_{2,4-M}(\theta) \sin^2 \theta d\theta,$$

para os elementos de matriz com RHCP e

$$I_{2-M,3-M}^{LHCP} = \int_0^\pi \Theta_{3,3-M}(\theta) \Theta_{2,2-M}(\theta) \sin^2 \theta d\theta,$$

onde todas as combinações possíveis obtidas nas tabelas anteriores para cada polarização são mostradas na tabela (4.8):

$I_{4-M,3-M}^{RHCP}$	$I_{2-M,3-M}^{LHCP}$
$I_{-2,-3}$	$I_{-2,-1}$
$I_{2,1}$	$I_{2,3}$
$I_{-1,-2}$	$I_{-1,0}$
$I_{1,0}$	$I_{1,2}$

Tabela 4.8: Integrais angulares em θ

À partir da simetria das funções angulares (ref.(40)), podemos reduzir o número de integrais para somente quatro, como podemos ver abaixo:

$$\begin{aligned}
I_{-2,-3} &= -I_{2,3} \\
I_{-2,-1} &= -I_{2,1} \\
I_{-1,0} &= -I_{1,0} \\
I_{-1,-2} &= -I_{1,2}
\end{aligned}$$

Portanto ficamos com as seguintes integrais em função de θ :

$$\begin{aligned}
I_{1,0} &= \int_0^\pi \Theta_{3,0}(\theta) \Theta_{2,1}(\theta) \sin^2 \theta d\theta \\
I_{1,2} &= \int_0^\pi \Theta_{3,2}(\theta) \Theta_{2,1}(\theta) \sin^2 \theta d\theta \\
I_{2,1} &= \int_0^\pi \Theta_{3,1}(\theta) \Theta_{2,2}(\theta) \sin^2 \theta d\theta \\
I_{2,3} &= \int_0^\pi \Theta_{3,3}(\theta) \Theta_{2,2}(\theta) \sin^2 \theta d\theta,
\end{aligned} \tag{4.2.9}$$

Para efetuar o cálculo das integrais, precisamos obter as funções $\Theta_{l,3-M}(\theta)$. Podemos obtê-las (39) através das condições de normalização da solução da equação diferencial do operador $\mathbf{L}_z$ referente a equação (4.2.2):

$$\Theta_{l,3-M}(\theta) = (-1)^l \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l+|3-M|)!}{(l-|3+M|)!}} \frac{1}{2^l l!} \frac{1}{\sin^{3-M} \theta} \frac{d^{(l-3+M)}}{(d \cos \theta)^{l-3+M}} \sin^{2l} \theta,$$

onde $\Theta_{l,3-M}(\theta)$ é dado por:

$$\begin{aligned}\Theta_{3,0}(\theta) &= \sqrt{\frac{7}{16\pi}}(2\cos^2\theta - 3\cos\theta\sin^2\theta) \\ \Theta_{2,1}(\theta) &= -\sqrt{\frac{15}{8\pi}}(\cos\theta\sin\theta) \\ \Theta_{3,2}(\theta) &= \sqrt{\frac{105}{32\pi}}(\cos\theta\sin^2\theta) \\ \Theta_{3,1}(\theta) &= \sqrt{\frac{21}{64\pi}}(4\cos^2\theta\sin\theta - \sin^3\theta) \\ \Theta_{2,2}(\theta) &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta \\ \Theta_{3,3}(\theta) &= -\sqrt{\frac{35}{64\pi}}\sin^3\theta\end{aligned}$$

Desta forma as integrais (4.2.9) podem ser obtidas e calculadas resultando em:

$$\begin{aligned}I_{1,0} &= +\frac{\sqrt{2}}{7\pi} \\ I_{1,2} &= -\frac{1}{7\pi} \\ I_{2,1} &= -\frac{2\sqrt{5}}{35\pi} \\ I_{2,3} &= -\frac{\sqrt{14}}{7\pi}\end{aligned}$$

Portanto podemos finalmente representar os elementos de matriz $\mathcal{P}^+(M, X_i)$ e $\mathcal{P}^-(M, X_i)$ na tabela (4.9):

M	X_i	$\mathcal{P}^+(M, X_i)$	$\mathcal{P}^-(M, X_i)$
6	d_{xy}	$\frac{r_{df}\sqrt{14}}{7i}$	0
5	d_{xy}	0	0
4	d_{xy}	0	$\frac{r_{df}2\sqrt{5}}{35i}$
3	d_{xy}	0	0
2	d_{xy}	$\frac{r_{df}2\sqrt{5}}{35i}$	0
1	d_{xy}	0	0
0	d_{xy}	0	$\frac{r_{df}\sqrt{14}}{7i}$
6	d_{yz}	0	0
5	d_{yz}	$\frac{r_{df}}{7i}$	0
4	d_{yz}	0	0
3	d_{yz}	$\frac{r_{df}\sqrt{2}}{7i}$	$\frac{r_{df}\sqrt{2}}{7i}$
2	d_{yz}	0	0
1	d_{yz}	0	$\frac{r_{df}}{7i}$
0	d_{yz}	0	0
6	d_{zx}	0	0
5	d_{zx}	$-\frac{r_{df}}{7}$	0
4	d_{zx}	0	0
3	d_{zx}	$-\frac{r_{df}\sqrt{2}}{7i}$	$\frac{r_{df}\sqrt{2}}{7i}$
2	d_{zx}	0	0
1	d_{zx}	0	$\frac{r_{df}}{7}$
0	d_{zx}	0	0

Tabela 4.9: Elementos de matriz para **RHCP** e **LHCP**

4.3 Espectro de Absorção Teórico $\alpha(\hbar\omega)$

O espectro de absorção teórico para o *EuTe* pode ser gerado utilizando a equação (4.1.20) e substituindo os elementos de matriz $\mathcal{P}^\pm(M, X_i)$ obtidos na tabela (4.9).

$$\alpha^\pm(\hbar\omega) = A(\hbar\omega) \sum_{J,M,i} |(JM|L=3S=3M_L=(M-3)M_S=3)|^2 |\mathcal{P}^\pm(M, X_i)|^2 \delta[E_J + E_{X_i} - \hbar\omega] \quad (4.3.1)$$

Executamos os somatórios em J , M e i na equação (4.3.1), sendo eles:

$$\sum_{J=0}^6 \sum_{M=0}^J \sum_{i=1}^3,$$

onde os sub-índices i contabilizam os 3 estados do orbital $5d(t_{2g})$, M os valores de 0 até o limite de J dado pelas regras de seleção apresentadas em (4.2.2), e J percorre os valores de cada estado de multipletto.

Desta forma temos:

$$\alpha^\pm(\hbar\omega) = A(\hbar\omega) \sum_{J=0}^6 \sum_{M=0}^J \sum_{i=1}^3 |(JM|L=3S=3M_L=(M-3)M_S=3)|^2 |\mathcal{P}^\pm(M, X_i)|^2 \delta[E_J + E_{X_i} - \hbar\omega], \quad (4.3.2)$$

Nos resta agora determinar a energia E_{X_i} . Se olharmos o argumento da função Delta de Dirac, vemos que só temos solução se

$$E_J + E_{X_i} - \hbar\omega = 0$$

Para a $J = 0$ temos $E_J = 0$, logo

$$E_{X_i} = \hbar\omega,$$

isto implica dizer que E_{X_i} é igual a energia do fóton absorvido. Porém esta é a energia mínima para que ocorra uma transição, entre a banda de valência $4f^7$ e a banda de condução $5d(t_{2g})$, ou seja esta é a energia do gap E_g . Sabemos também que todos os elétrons no íon Eu^{2+} estão com seus spins alinhados para cima. Assim,

a interação de *exchange* entre os spins irá favorecer os spins de mesmo alinhamento, já que o estado de mínima energia é aquele que maximiza o spin total, como vimos na regra de Hund. Isto quer dizer que temos um decréscimo na energia E_{X_i} dado por (ver seção (2.3.3)):

$$E_{X_i} = E_g - J_{df}S$$

Finalmente o espectro de absorção será gerado pelo coeficiente de absorção dado por:

$$\alpha^\pm(\hbar\omega) = \frac{n\pi e^2 \hbar\omega}{2c\varepsilon_0 \hbar} \sum_{J=0}^6 \sum_{M=0}^J \sum_{i=1}^3 |(JM|L=3S=3M_L=(M-3)M_S=3)|^2 \left| \mathcal{P}^\pm \langle M, X_i \rangle \right|^2 \delta[E_J + E_g - J_{df}S - \hbar\omega] \quad (4.3.3)$$

4.3.1 Comparação dos Espectros Teóricos e Experimentais

Vemos (fig. (4.9)) que o modelo desenvolvido descreve muito bem uma aproximação para o espectro de absorção experimental, isto é, explica o forte dicroísmo circular magnético, prevê a posição das linhas de absorção em cada polarização e seu desdobramento. Os únicos parâmetros ajustados no modelo foram a constante de interação spin-órbita λ_{4f} e a integral radial $4f-5d$ dada por r_{df} , sendo a última apresentando uma boa concordância com a referência (41).

$$\lambda_{4f} = 9,6 \text{ meV}$$

$$r_{fd} = 0,18 \text{ \AA}$$

A energia do gap para campo nulo E_g (que definimos com sendo a menor energia de transição entre o estado fundamental e o estado excitado) e a constante da interação de exchange $J_{df}S$ e foram obtidas do deslocamento da linha de absorção entre $B = 0 \text{ T}$ e o limite do campo magnético mais alto (20).

$$E_G = 2,327 \text{ eV}$$

$$J_{df}S = 150 \text{ meV}$$

Figura 4.9: (a) Espectro de absorção teórico para *EuTe* com $FWHM = 50 \text{ meV}$. (b) Espectro experimental para $B = 9,6 \text{ T}$.

A densidade volumétrica n de íons de Eu^{2+} no *EuTe* utilizada foi $1,4 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$, calculada através da relação $n = 4/a^3$ onde $a = 6,598 \text{ \AA}$ é seu parâmetro de rede

. A principal diferença entre o espectro experimental e teórico é a absorção de fundo que cresce monotonicamente nos resultados experimentais devida as transições eletrônicas entre níveis de energias mais altos, os quais não foram incluídos no modelo e por isso não aparecem no espectro teórico.

Novamente, para o *EuSe*, utilizou-se $n = 1,7 \times 10^{28} m^{-3}$ e somente os parâmetros ajustados foram:

$$\lambda_{4f} = 14,0 meV$$

$$r_{fd} = 0,24 \text{ \AA}$$

O espectro para o *EuSe* pode ser comparado com o espectro de reflectividade apresentado por Pidgeon *et al.* (42) e nota-se que o máximo da linha de absorção apresenta uma aparente coincidência com o mínimo do espectro de reflectividade de onde obtivemos:

$$E_G = 2,092 eV$$

$$J_{df}S = 104 meV$$

Figura 4.10: (a) Espectro de absorção teórico para *EuSe* com $FWHM = 80 \text{ meV}$. (b) Espectro experimental para $B = 9,0 \text{ T}$.

Também, Pidgeon *et al.* mostraram que o modelo de transições eletrônicas é insensível para os valores da constante de interação spin-órbita λ_{5d} do elétron $5d$

menores que 50 meV . No nosso modelo, isto se aplica, pois os máximos individuais de cada transição possuem largura máxima a meia altura menores do que este valor. Apesar do desenvolvimento detalhado, claramente sabemos que a equação (4.3.2) é uma aproximação do espectro obtido experimentalmente. As linhas espectrais obtidas no experimento não são infinitamente estreitas, ou seja, apresentam uma largura finita. Isto se deve aos estados excitados $5d(t_{2g})$ não serem constituídos de níveis de energias discretos, mas sim de uma banda de condução com uma pequena largura.

Desta forma, a fim de aproximar ainda mais o modelo dos resultados experimentais, o perfil da função de Dirac utilizado no modelo foi substituído por uma função Lorentziana simétrica com valores iguais de largura máxima a meia altura (FWHM). A FWHM da função Lorentziana foi variada desde 5 meV até 80 meV (figura (4.9)) com o objetivo de encontrar o melhor ajuste para o espectro dos resultados experimentais. Este parâmetro na verdade é uma medida da largura da banda de condução $5d(t_{2g})$, pois conforme maior o FWHM maior a sobreposição das linhas de absorção vistas na figura (4.11). Devido ao estado $4f^7(^8S_{\frac{7}{2}})$ ser fortemente localizado no íon de Eu^{2+} , qualquer transição óptica para algum ponto k da zona de Brillouin dos estados excitados $5d(t_{2g})$ podem ocorrer. Como resultado, o coeficiente de absorção associado com um estado final fixo do caroco Eu^{3+} será aproximadamente proporcional a densidade de estados da banda de condução $5d(t_{2g})$.

Figura 4.11: Espectro de absorção teórico para EuTe com $\text{FWHM} = 10\text{ meV}$

A posição dos máximos na figura ((4.11)) em sua maioritriedade, é regida

pela interação spin-órbita do caroço remanescente. Esta interação gera sete níveis $4f^6(F_J)(J = 0, \dots, 6)$ espaçados segundo a regra de Landé discutida em detalhes na seção (4.1.1). Encontra-se na teoria que a força do oscilador para as transições entre o estado fundamental e os estados com baixos valores de J é grande para a polarização σ^- , e consequentemente pequena para a polarização σ^+ ; sendo que para altos valores de J temos o oposto. Vemos então, uma forte linha de absorção σ^- em baixas energias, aproximadamente centrada entre as transições eletrônicas correspondentes a $J_{\sigma^-} = 1$ e $J_{\sigma^-} = 2$ e uma forte linha de absorção σ^+ em altas energias centrada na transição eletrônica correspondente a $J_{\sigma^+} = 6$. Portanto, pela regra de Landé podemos prever o separamento das linhas σ^+ e σ^- de aproximadamente 200 meV por:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \lambda_{4f} [J_{\sigma^+}(J_{\sigma^+} + 1) - J_{\sigma^-}(J_{\sigma^-} + 1)]$$

$$\Delta E \approx 19 \lambda_{4f}$$

Além disso, temos a interação de *exchange* entre o spin do elétron no estado estendido $5d$ e os spins da rede cristalina dos Eu^{2+} que surge ao aplicarmos um campo magnético externo suficiente para ordenarmos o sistema ferromagneticamente. Sob esta condição, devido a interação de *exchange*, a energia do elétron no estado estendido $5d$ é diminuída de aproximadamente 150 meV em relação a sua energia quando o ordenamento dos spins na rede é antiferromagnético, decrescendo a energia das transições eletrônicas e deslocando o espectro para menores energias.

Quando o campo magnético é removido, o ordenamento antiferromagnético é restaurado, e se assumirmos que a luz se propaga paralelamente a magnetização da subredes, a absorção deveria ser escrita simplesmente por uma combinação linear da absorção de cada uma das subredes. Este fato não prevê qualquer dicróismo, muito menos a observação de dois máximos nas polarizações, como vimos na parte experimental e vemos em (4.9) e (4.10). O deslocamento para maiores energias (*blue shift*) pode ser bem explicado devido a remoção da energia da interação de *exchange* quando o sistema retorna para o seu ordenamento antiferromagnético. Porém, é visto experimentalmente que o coeficiente de absorção é reduzido por um fator dois na ordem de grandeza de sua magnitude, entretanto o modelo da banda de condução $5d$ não prevê esta grande redução, mas sim um pequeno decréscimo.

Até o momento, ignoramos a interação Coulombiana entre o elétron no estado $5d$ e o buraco positivamente carregado remanescente no sítio do Eu^{3+} . No trabalho de Sugawara (43) vemos que um campo magnético externo aplicado aumenta a energia de ligação de um éxciton e consequentemente aumenta a força do oscilador nas tran-

sições eletrônicas em pares de elétrons-buraco no espectro de absorção. Porém, este efeito é muito pequeno (44), mesmo para éxcitons fracamente ligados como os éxcitons de Wannier ou dos possíveis éxcitons magnéticos de Kasuya, sendo incorreto atribuir o aumento de duas ordem de grandeza na magnitude aos efeitos excitônicos. A origem dos éxcitons magnéticos de Kasuya permanece instabelecida, sendo interessante uma discussão mais aprofundada sobre a hipótese da interação entre a ligação elétron-buraco, como discorre Henriques *et al.* na referência (45).

Pode-se especular que um *super-exchange* relacionado com a função de onda localizada do elétron $5d$ seja um mecanismo de sintonia da força do oscilador das transições, ou também, um mecanismo de formação de domínios para $B = 0\text{ T}$.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

5.1 Conclusões

Neste trabalho investigamos o espectro de absorção em filmes de calcógenos de európio crescidos por *MBE* em altos campos magnéticos e baixas temperaturas na configuração de Faraday com arranjo ferromagnético dos spins da rede cristalina dos íons do európio Eu^{2+} .

Na primeira parte do trabalho, os espectros de absorção experimentais para *EuTe* e *EuSe* foram apresentados onde pode ser visto claramente o forte dicroísmo circular magnético. No *EuTe* a separação das linhas σ^+ e σ^- foi de aproximadamente 185 meV e para o *EuSe* observamos uma separação de 260 meV . Constatamos que a posição dos máximos praticamente dobra de magnitude quando aplicamos o campo magnético e também desloca-se para maior energia conforme diminuimos o campo magnético, já que a ordem antiferromagnética é restabelecida. Em seguida, discutimos o comportamento não linear das linhas de absorção em função do campo magnético e vimos que possui um comportamento quadrático regido pela interação de *exchange*.

Na segunda parte de nosso trabalho, introduzimos os fundamentos teóricos e formulamos o modelo teórico para o espectro de absorção utilizando o conceito de banda de condução estreita $5d$ como consta na referência (29). Vimos que este modelo descreve muito bem o espectro de absorção dentro do intervalo de 400 meV acima do limiar da absorção tanto para o *EuTe* quanto para o *EuSe*.

5.2 Perspectivas

Este trabalho serve de base para futuras investigações em amostras de ilhas quânticas (*quantum dots*) de $EuTe$, onde o confinamento espacial eletrônico e a tensão mecânica pode servir como ferramenta da sintonia das propriedades ópticas e magnéticas do material, através de um acoplamento de ilhas, formando uma estrutura de ilhas com simetria de translação (46; 47) ou através de uma elevação da temperatura de Néel nas estruturas antiferromagnéticas (48).

O modelo do espectro de absorção desenvolvido, prevê o dicroísmo circular magnético mesmo na ausência de campo magnético externo para direções de propagação da luz intermediárias, entre a direção (001) e a direção (111) de crescimento dos planos cristalinos. Desta forma, a indução do ordenamento magnético seria através de luz circularmente polarizada, já que o controle externo de propriedades magnéticas do material é desejável para dispositivos spintrônicos. Henriques *et al.* em (49) discute sobre estes efeitos. A ordem ferromagnética seria obtida através da forte interação de *exchange d – f* que favorece o alinhamento ferromagnético dos spins de Eu^{2+} na rede cristalina com o spin do elétron no estado excitado que possui o mesmo alinhamento como podemos ver na figura (5.1).

Figura 5.1: Indução ferromagnética através da radiação luminosa. O íon de Eu^{2+} (em cinza) absorve um fóton e transfere elétron para o estado excitado. Dentro do alcance do recobrimento da sua função de onda (em vermelho), o elétron excitado gasta energia para inverter os estados de spin.

A obtenção da coerência dos estados de spin sem a necessidade de um campo magnético externo é uma área na ciência bastante explorada atualmente (ver refer-

ência (50)) e os calcógenos de európio são candidatos promissores pois possuem um alto spin em seu estado fundamental $S = \frac{7}{2}$ que se gera uma enorme magnetização.

Além disso, investigações sobre a estrutura eletrônica dos EuX são importantes para um melhor entendimento da origem do espectro de absorção e assim aprimorar o modelo da banda de condução estreita $5d$. Medidas do espectro de absorção na orientação de Voigt e também de rotação de Faraday ressonante resolvida no tempo (51) podem ser ferramentas experimentais poderosas para a determinação o fator giromagnético g do elétron $5d$ na banda de condução. Com isso, podemos compreender melhor a interação spin-órbita na banda de condução e possivelmente incluí-la no modelo.

Apêndice A

Momento de Dipólo Magnético

Quando o momento de dipólo magnético de um átomo $\vec{\mu}_l$ interage com um campo magnético externo $\mathbf{B}$ aplicado, o torque gerado da origem a uma variação $d\mathbf{L}$ no momento angular durante um tempo dt (36). Esta variação faz com o momento angular $\mathbf{L}$ precessione com a frequência de Larmor $\omega_{\mathbf{L}}$ deslocado do eixo do campo magnético de um ângulo $\omega_L dt$. Portanto, definimos o torque magnético $\vec{\tau}$ como

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \mathbf{B} \quad (\text{A.0.1})$$

Sabemos que o momento angular $\mathbf{L}$ é definido como

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}, \quad (\text{A.0.2})$$

sendo $\mathbf{r}$ a coordenada espacial e $\mathbf{p}$ momento linear da partícula. Reescrevendo em relação ao momento de dipólo elétrico $\vec{\mu}$ temos:

$$\mathbf{L} = m\omega r^2 \hat{\mu} \quad (\text{A.0.3})$$

O momento magnético $\vec{\mu}$ é definido por

$$\vec{\mu} = iA\hat{\mu}, \quad (\text{A.0.4})$$

onde $i = \frac{e\omega}{2\pi}$ é a corrente e $A = \pi r^2$ é a área da espira por onde a corrente percorre. Substituindo a equação (A.0.3) em (A.0.4) e multiplicando por $\frac{\hbar}{\hbar}$:

$$\vec{\mu} = \underbrace{\frac{e\hbar}{2m}}_{\mu_b} \frac{\mathbf{L}}{\hbar}, \quad (\text{A.0.5})$$

onde μ_b é definido como sendo o magneton de Bohr. Podemos multiplicar a equação por 1 introduzindo uma constante g , assim:

$$\vec{\mu} = g\mu_b \frac{\mathbf{L}}{\hbar}, \quad (\text{A.0.6})$$

onde g é chamado de fator giromagnético. O fator g (neste caso temos apenas a parte orbital, logo: $g_{orb} = 1$) aparentemente redundante, tem sua importância para preservar a simetria nas equações onde ele é diferente do valor unitário. Analisando o torque obtido em (A.0.1):

$$\vec{\tau} = \frac{d\mathbf{L}}{dt} = \vec{\mu} \times \mathbf{B}$$

Substituindo a equação (A.0.6):

$$\frac{\hbar}{g\mu_b} \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \mathbf{B}$$

Definindo a frequência de Larmor $\vec{\omega}_L$:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{\mu}}{dt} &= - \left(\underbrace{\frac{g\mu_b}{\hbar} \mathbf{B}}_{\vec{\omega}_L} \times \vec{\mu} \right) \\ \therefore \quad \frac{d\vec{\mu}}{dt} &= - (\vec{\omega}_L \times \vec{\mu}), \end{aligned}$$

isto é temos uma precessão de $\vec{\mu}$ em torno de $\mathbf{B}$. Para sabermos que o momento de dipólo magnético se mantém constante em relação ao tempo fazemos:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{\mu}^2}{dt} &= -2\mu (\vec{\omega}_L \times \vec{\mu}) = 0 \\ \therefore \quad \vec{\mu}^2 &= 0, \end{aligned}$$

ou seja, vemos que o módulo do momento magnético se conserva ao precessionar ao redor de $\mathbf{B}$.

No caso dos elementos terras raras, temos uma forte interação spin-órbita

$$H_{SO} = \frac{\lambda}{\hbar^2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

Portanto, o torque magnético $\vec{\tau}$ tenderá a alinhar o momento de dipólo magnético com o campo magnético, para isso usará uma energia de orientação, ou seja a energia

do Efeito de Zeeman:

$$H = -(\vec{\mu}_{orb} + \vec{\mu}_{spin}) \mathbf{B}, \quad (\text{A.0.7})$$

onde agora $\vec{\mu}_{orb}$ e $\vec{\mu}_{spin}$ representam o momento de dipólo magnético orbital e de spin respectivamente. Podemos reescrever a equação (A.0.7) como sendo:

$$H = -\left(g_{orb}\mu_b \frac{\mathbf{L}}{\hbar} + g_{spin}\mu_b \frac{\mathbf{S}}{\hbar}\right) \mathbf{B}, \quad (\text{A.0.8})$$

mas sabemos que $g_{orb} = 1$ e $g_{spin} = 2$, logo:

$$H = -\frac{\mu_b}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \mathbf{B} \quad (\text{A.0.9})$$

O momento angular total $\mathbf{J}$ é definido como sendo:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \quad (\text{A.0.10})$$

portanto, a rápida precessão de $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ em torno de $\mathbf{J}$ permite que projetemos os momentos angulares orbitais e de spin $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ na direção de $\mathbf{J}$ obtendo:

$$\mathbf{L} + 2\mathbf{S} = L_J \hat{J} + 2S_J \hat{J} = \frac{\mathbf{LJ}}{J^2} \mathbf{J}_z + 2 \frac{\mathbf{SJ}}{J^2} \mathbf{J}_z$$

$$\mathbf{L} + 2\mathbf{S} = \frac{\mathbf{LJ} + 2\mathbf{SJ}}{J^2} \mathbf{J}_z,$$

já que $\mathbf{J}$ é apontando na direção z . Usando a propriedade da equação (A.0.10):

$$\mathbf{L} + 2\mathbf{S} = \frac{\frac{J^2 - S^2 + L^2}{2} + 2 \frac{J^2 - L^2 + S^2}{2}}{J^2} \mathbf{J}_z \quad (\text{A.0.11})$$

Substituindo a equação (A.0.11) em (A.0.9):

$$H = -\frac{\mu_b}{\hbar} \left(\frac{\frac{J^2 - S^2 + L^2}{2} + 2 \frac{J^2 - L^2 + S^2}{2}}{J^2} \mathbf{J}_z \right) \mathbf{B} \quad (\text{A.0.12})$$

Devemos então calcular os valores que esta perturbação gera. Da mecânica quântica sabemos os autovalores dos momentos angulares aplicados em um estado

$|\Psi\rangle$:

$$\begin{aligned} L^2 |\Psi\rangle &= l(l+1) \hbar^2 |\Psi\rangle \\ S^2 |\Psi\rangle &= s(s+1) \hbar^2 |\Psi\rangle \\ J^2 |\Psi\rangle &= j(j+1) \hbar^2 |\Psi\rangle \\ J_z |\Psi\rangle &= m_j \hbar^2 |\Psi\rangle \end{aligned} \tag{A.0.13}$$

Substituindo os autovalores obtidos em (A.0.13) na hamiltoniana de Zeeman (A.0.13):

$$H = -\frac{\mu_b}{\hbar} \left(\frac{\frac{j(j+1)-s(s+1)+l(l+1)}{2} + 2\frac{j(j+1)-l(l+1)+s(s+1)}{2}}{j(j+1) \hbar^2} \right) m_j \mathbf{B}$$

Simplificando os termos:

$$H = -\mu_b \left(1 + \underbrace{\frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}}_{g_J} \right) m_j \mathbf{B}$$

$$H = -\mu_b g_J m_j \mathbf{B},$$

onde agora g_J é o fator giromagnético dependente de $\mathbf{J}$.

Momento Magnético para o Európio:

No íon de Európio temos 7 elétrons em sua camada de valência, portanto através da regra de Hund (35) temos:

$$\begin{aligned} L &= 0 \\ S &= \frac{7}{2} \\ J &= \frac{7}{2} \end{aligned}$$

Portanto o fator giromagnético fica:

$$\begin{aligned} g_J &= 1 + \frac{\frac{7}{2} \left(\frac{7}{2} + 1 \right) + \frac{7}{2} \left(\frac{7}{2} + 1 \right)}{2 \frac{7}{2} \left(\frac{7}{2} + 1 \right)} \\ g_J &= 2 \end{aligned}$$

Sabemos que o momento magnético é dado por:

$$\mu = g_J \mu_b \sqrt{J(J+1)},$$

Substituindo os valores obtidos temos:

$$\mu = 2\mu_b \sqrt{\frac{7}{2} \left(\frac{7}{2} + 1 \right)}$$

Finalmente;

$$\boxed{\mu \simeq 7,94 \mu_b}$$

Apêndice B

Crescimento Epitaxial de $EuTe$

Um entendimento mais profundo da física por trás das técnicas de crescimento epitaxial é essencial para o sucesso da física de semicondutores. Os fundamentos de maior importância são os papéis da cinética e da termodinâmica no processo de crescimento epitaxial. Elas definem os diferentes meios de controle de deposição de material, concentrações pontuais de defeitos, taxas de crescimento e muitos outros fatores, permitindo aperfeiçoar os parâmetros de crescimento para obter amostras de alta qualidade cristalina (52).

B.1 Equipamento de MBE

O equipamento de epitaxia por feixe molecular (*MBE*) utilizado (Riber 32P) é composto por três câmaras de aço-inoxidável, como ilustrado na foto panorâmica B.1. A primeira câmara (de trás para frente) é utilizada para introduzir e retirar amostras no sistema. Ao contrário das demais, esta câmara é mantida apenas em alto vácuo, obtido por uma bomba turbo molecular. Por isso, nela é possível realizar operações de troca rápida sem quebrar o vácuo das duas outras câmaras. A título de ilustração a figura (B.2) mostra uma vista da porta de entrada que se tem acesso ao interior dessa câmara.

Figura B.1: Foto panorâmica do equipamento de MBE do LAS/INPE, utilizado para a fabricação de amostras de *EuTe*

Figura B.2: Vista frontal da porta de entrada da câmara de carregamento.

A câmara intermediária é utilizada para a degasificação do substrato. Esta câmara pode também ser utilizada para submeter a amostra a tratamentos térmicos sob condições de ultra-alto vácuo, conservadas por uma bomba iônica. A câmara reservada ao crescimento possui, além de uma bomba iônica, também uma bomba de sublimação de titânio. Esta câmara, cujo o diâmetro é da ordem de 450 mm , está envolta por uma camisa para a circulação de nitrogênio líquido, que juntamente com as bombas iônicas e de sublimação de titânio asseguram uma pressão residual inferior a 10^{-10} Torr (10^{-8} Pa).

O crescimento de amostras por epitaxia de feixe molecular opera através da interação físico-química entre os feixes atômicos ou moleculares de diferentes intensidades e composições, que ocorrem na superfície de um monocristal aquecido, usado como substrato. Uma representação esquemática é vista na figura (B.3).

Figura B.3: Desenho esquemático da técnica de crescimento epitaxial por feixe molecular

Os materiais (ou cargas), a serem sublimados, são acondicionados em células de efusão. Neste equipamento é possível empregar até oito células. As células são constituídas em essência por um cadinho cerâmico de nitreto de boro, envolvido por uma resistência elétrica. Cada célula, próximo de sua saída, possui um obturador mecânico, que permite ou não a passagem do fluxo de massa. Além deste, existe também um obturador principal, não representado na figura (B.3), que interrompe todos os feixes simultaneamente. Estas células, que se comportam como fontes de matéria, se localizam em uma semi-calota (figura (B.4)), em cujo centro geométrico está posicionado o substrato. O MBE do Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais - INPE, onde as amostras foram crescidas, é um equipamento dedicado ao crescimento de compostos semicondutores formados por elementos químicos das colunas *IV* e *VI* da tabela periódica, em particular, o telureto de chumbo ($PbTe$) e suas ligas pseudo-binárias com telureto de estanho ($SnTe$), e semi-magnéticas com európio (Eu). Por esse motivo, as suas células possuem as seguintes cargas sólidas: $PbTe$, $SnTe$, Bi_2Te_3 , Eu , BaF_2 , CaF_2 e duas de Te .

Figura B.4: Parte posterior da câmara de crescimento. Observam-se em destaque as conexões elétricas das células, os motores de passo dos obturadores e as mangueiras por onde o nitrogênio líquido circula.

O diâmetro da boca da célula e a distância dela ao substrato são dimensionados para se ter a interseção dos feixes, oriundos das diferentes fontes, sobre uma mesma área. Assim, os elementos sublimados das células misturam-se para criarem uma fase gasosa em contato permanente com a superfície do substrato.

O porta-substrato é um disco de nióbio, ou molibdênio, que pode ser capturado e deslocado entre as diferentes câmaras através de uma haste. Na câmara de crescimento, ele é acoplado a um manipulador que permite ajustar o ângulo entre o feixe molecular e o plano do substrato bem como girá-lo em torno de seu eixo, para assegurar uma espessura homogênea da camada depositada. O substrato é aquecido e conservado na temperatura de interesse por meio de um resistor de tântalo.

Como foi mencionado, a câmara de crescimento é mantida em ultra-alto, próximo de 10^{-11} Torr (10^{-8} Pa) a fim de satisfazer o requisito básico de ausência de colisão durante o transporte de massa entre a fonte e o substrato. Esta condição só é satisfeita quando o livre caminho médio das partículas sublimadas for muito maior que a distância de separação entre cada célula e o substrato.

A calibração dos fluxos provenientes das células é realizada através de um medidor de ionização (do tipo Bayard-Alpert, sem envoltória) que pode ser movido para a posição previamente ocupada pela superfície do substrato.

A atmosfera residual no interior da câmara de crescimento pode ser monitorada

através de um espectrômetro de massa, podendo também a estrutura de superfície do filme e sua dinâmica de crescimento ser acompanhada em tempo real através da difração de elétrons de alta energia emergentes de reflexão rasante (*RHEED*). O feixe difratado que emerge da amostra é projetado sobre um anteparo fluorescente, convenientemente localizado sobre uma janela na câmara de crescimento, como está mostrada na figura (B.5)

Figura B.5: Visão lateral da câmara de crescimento epitaxial com o equipamento de RHEED em destaque.

B.2 Preparação de Amostra

As amostras foram crescidas sobre substratos recém-clivados, como mencionado, de BaF_2 na orientação (111). O BaF_2 foi utilizado como substrato porque apresenta um parâmetro de rede ($a = 6,200$) e um coeficiente de dilatação térmica ($\beta = 18,2 \times 10^{-6} K^{-1}$) próximos ao do $EuTe$ ($a = 6,598$ e $\beta = 13,6 \times 10^{-6} K^{-1}$), o que facilita o crescimento epitaxial e resulta em uma pequena tensão residual nos filmes. O substrato depois de preso, por tensão superficial, ao porta-substrato de nióbio por uma solução líquida de índio-gálio ($In - Ga$), foi desgasificado na câmara de preparação, por trinta minutos a $200^\circ C$ e a $500^\circ C$ por quinze minutos na câmara de crescimento, para limpeza térmica, imediatamente antes da deposição. Em seguida, o crescimento do filme de $EuTe$ foi realizado com a sublimação simultânea de fontes separadas de Eu e Te , com pressões equivalentes de fluxos (*BEP*) de

$1,1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ e $9,0 \times 10^{-7} \text{ Torr}$, respectivamente. A deposição iniciou-se logo depois que a temperatura do substrato se estabilizou em 280°C e o padrão de *RHEED* das amostras durante o crescimento mostrou que após a coalescência das ilhas iniciais, o crescimento deu-se no modo bidimensional, do tipo camada a camada ou $2D$.

Apêndice C

Interação de *Exchange*

O mecanismo de interação de troca direta entre dois spins localizados em uma rede cristalina é bem conhecido e foi formulado pela primeira vez por Heisenberg (53)

$$H_{ex} = -2J_{12} \cdot \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \quad (\text{C.0.1})$$

no qual a constante de troca J_{12} é obtida da sobreposição de dois orbitais atômicos centrados em diferentes sítios 1 e 2, por causa da integral de troca devido a interação Coulombiana entre eles. Para entender conceitualmente o mecanismo da interação de *exchange*, vamos examinar o átomo de hélio. A interação de *exchange* tem importância no modelo do espectro de absorção pois ela é a responsável pelo alinhamento dos spins dos elétrons nos íons de Eu^{2+} .

C.0.1 O Átomo de Hélio

Dois elétrons no vácuo sob um potencial Coulombiano devido ao seu núcleo atômico, obedecem a equação de Schrödinger na forma(54):

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right\} \psi = E\psi,$$

onde $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ é a distância entre o elétron 1 e o elétron 2, Z o número atômico, e a carga eletrônica e ϵ_0 a constante de permissividade elétrica. O termo de repulsão eletroestática dos elétrons é proporcional a $\frac{1}{r_{12}}$. Define-se $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$, logo:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2 k}{r_1} - \frac{Ze^2 k}{r_2} + \frac{ke^2}{r_{12}} \right\} \psi = E\psi \quad (\text{C.0.2})$$

A hamiltoniana (C.0.2) pode ser fatorada da seguinte forma:

$$(H_0 + H_e) \psi = E\psi, \quad (\text{C.0.3})$$

onde

$$H_0 = H_1 + H_2$$

com

$$H_1 = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2k}{r_1} \right] \quad e \quad H_2 = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2k}{r_2} \right],$$

e

$$H_e = \frac{ke^2}{r_{12}},$$

sendo H_e o termo de repulsão eletrostática. De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, os dois elétrons do átomo de hélio pertencentes ao estado fundamental, não podem ter os mesmos números quânticos, sendo necessário um número quântico adicional para diferenciá-los, que é o *spin*.

Supondo que o átomo de hélio seja submetido a mesma radiação incidente no *EuTe*, ele ficará em um estado excitado com um elétron no estado $1s$ e o seu segundo elétron em um estado nl qualquer. Um sistema de soluções para a hamiltoniana (C.0.2) pode ser escrito como:

$$\Psi_{orb}^1 = \phi_{1s}(1) \phi_{nl}(2)$$

,

$$\Psi_{orb}^2 = \phi_{1s}(2) \phi_{nl}(1)$$

onde tanto Ψ_{orb}^1 quanto Ψ_{orb}^2 satisfazem a hamiltoniana, já que são produtos de autofunções. Estas duas soluções devem ter a mesma energia, afinal não deveria importar qual dos dois elétrons foi para o estado nl pois a troca de posição das partículas não deve interferir na energia final do estado, logo deve haver uma "*degenerescência de troca*".

O autovalor da hamiltoniana não perturbada H_0

$$H_0\psi = E_0\psi \quad (\text{C.0.4})$$

é a energia $E_0 = E_1 + E_2$, onde E_1 é a energia para o elétron 1 e E_2 para o elétron 2. Para levar em consideração o efeito do termo repulsivo nestas duas funções de ondas (Ψ_{orb}^1 e Ψ_{orb}^2), precisamos utilizar a Teoria de Perturbação de estados degenerados, como foi descrito na seção (3.3). O fato da perturbação H_e ser muito menor

quando comparada com H_0 permite seu tratamento através desta teoria. A subtração da equação (C.0.4) de (C.0.3) fornece a diferença de energia produzida pela perturbação:

$$H_e \psi = \Delta E \psi, \quad (\text{C.0.5})$$

onde $\Delta E = E - E_0$. Uma expressão geral para a função de onda com energia E_0 seria uma combinação linear das funções de onda Ψ_{orb}^1 e Ψ_{orb}^2 com constantes arbitrárias a e b , como:

$$\psi = a \phi_{1s}(1) \phi_{nl}(2) + b \phi_{1s}(2) \phi_{nl}(1) \quad (\text{C.0.6})$$

Substituindo (C.0.6) em (C.0.5), multiplicando por $\phi_{1s}^*(1) \phi_{nl}^*(2)$ e integrando sobre as coordenadas espaciais para cada elétron r_1, θ_1, φ_1 e r_2, θ_2, φ_2 temos:

$$a K_{sl} + b J_{sl} = a \Delta E, \quad (\text{C.0.7})$$

onde K_{sl} é denominada integral *direta* ou integral de *Coulomb* e representa a repulsão Coulombiana das nuvens eletrônicas, dada por:

$$K_{sl} = k \iint |\phi_{1s}(1)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} |\phi_{nl}(2)|^2 d\mathbf{r}_1^3 d\mathbf{r}_2^3, \quad (\text{C.0.8})$$

e J_{sl} é a integral de *exchange* dada por:

$$J_{sl} = k \iint \phi_{1s}^*(1) \phi_{nl}^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_{1s}(2) \phi_{nl}(1) d\mathbf{r}_1^3 d\mathbf{r}_2^3. \quad (\text{C.0.9})$$

Diferentemente da integral *direta*, a integral de *exchange* não possui análogo clássico em termos das distribuições de carga eletrônica; a integral de *exchange* depende da interferência das amplitudes das funções de onda. Isto significa que quanto maior o recobrimento das funções de ondas dos elétrons vizinhos, maior será a energia de *exchange*. Se fizermos o mesmo procedimento para obter a equação (C.0.7), só que agora multiplicando por $\phi_{1s}^*(2) \phi_{nl}^*(1)$ temos:

$$a J_{sl} + b K_{sl} = b \Delta E, \quad (\text{C.0.10})$$

As equações (C.0.7) e (C.0.10) escritas em forma matricial nos dá:

$$\begin{pmatrix} K_{sl} & J_{sl} \\ J_{sl} & K_{sl} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \Delta E \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \quad (\text{C.0.11})$$

Os autovalores da diferença de energia ΔE é obtido por:

$$\begin{vmatrix} K_{sl} - \Delta E & J_{sl} \\ J_{sl} & K_{sl} - \Delta E \end{vmatrix} = 0$$

Os valores obtidos deste determinante são $\Delta E = K_{sl} \pm J_{sl}$. A integral *direta* desloca em conjunto ambos os níveis de energia mas a integral de exchange leva a um desdobramento dos níveis de energia de uma magnitude de $2J_{sl}$ como podemos ver na figura (C.1).

Figura C.1: Efeito das integrais direta e exchange em um átomo de Hélio com uma configuração $1s \rightarrow nl$.

A substituição dos valores de ΔE em (C.0.11) fornece dois autovetores com $b = a$ e $b = -a$. Substituindo estes valores em (C.0.6) e normalizando temos:

$$\begin{aligned} \psi_{orb}^S &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(1) \phi_{nl}(2) + \phi_{1s}(2) \phi_{nl}(1)] \\ \psi_{orb}^A &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(1) \phi_{nl}(2) - \phi_{1s}(2) \phi_{nl}(1)] \end{aligned}$$

onde ψ_{orb}^S é denominada função de onda simétrica com energia $E_0 + K_{sl} + J_{sl}$ e ψ_{orb}^A é a função de onda assimétrica com energia $E_0 + K_{sl} - J_{sl}$. Esta última, é comumente interpretada em termos de como os elétrons se evitam, pois para $r_1 = r_2$ temos $\psi_{orb}^A = 0$. Portanto, para estados excitados a energia eletrostática leva a funções de onda distintas, mas no estado fundamental ambos os elétrons possuem a mesma função de onda, logo somente a solução espacial simétrica ψ_{orb}^S existe.

Porém, elétrons são férmions tal que átomos devem possuir a função de onda total antisimétrica em respeito a permutação dos elétrons. Isto requer que ψ_{orb}^S esteja associado a uma função de onda antisimétrica de spin ψ_{spin}^A e vice versa, ou seja:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \psi_{orb}^S \psi_{spin}^A \\ e \\ \Psi_2 &= \psi_{orb}^A \psi_{spin}^S\end{aligned}\tag{C.0.12}$$

Estas autofunções antisimetrizadas que construímos devem satisfazer a condição de simetria com respeito a troca de partículas idênticas. Devemos encontrar agora as autofunções de spins. Usaremos a notação $\uparrow$ e $\downarrow$ para representar os estados de spins que possuem número quântico magnético $m_s = \frac{1}{2}$ e $m_s = -\frac{1}{2}$ respectivamente. Os dois elétrons possuem apenas quatro combinações possíveis:

$$\psi_{spin}^S = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle] \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases}, \tag{C.0.13}$$

Estas três funções simétricas são denominadas estado de *triplete* e são correspondentes para o valor de spin total $S = 1$, onde $M_S = +1, 0, -1$. Já para a função antisimétrica de spin ψ_{spin}^A temos $S = 0$ com $M_S = 0$, denominado estado de *singlete*:

$$\psi_{spin}^A = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle] \right\} \tag{C.0.14}$$

Finalmente as equações (C.0.12) estão antisimetrizadas. Podemos ver na figura (C.1) que a separação nos níveis de energia dos estados de singlete e tripleto é de $2J_{sl}$. Desde que esta separação de energia é pequena quando comparada com outras perturbações (35), estes quatro estados antisimetrizados terão papel dominante em determinar propriedades cruciais do átomo de hélio, simplificando a análise ao ignorarmos os estados de maiores energias, representando o átomo de Hélio como um simples sistema de quatro estados. Se representarmos um estado geral do átomo de hélio como a combinação linear dos quatro estados é conveniente ter um operador, conhecido como Hamiltoniano de Spin, cujos autovalores são os mesmos daqueles obtidos da Hamiltoniana inicial (C.0.2) e que os autoestados forneçam o spin total do estado correspondente. Para construir o hamiltoniano de spin para o átomo de

hélio, note que para cada elétron temos:

$$\mathbf{S}_i^2 \psi = S_i(S_i + 1) \psi \implies \mathbf{S}_i^2 = \frac{3}{4}$$

Assim o spin total $\mathbf{S}^2$ será:

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_s + \mathbf{S}_l)^2 = \mathbf{S}_s^2 + \mathbf{S}_l^2 + 2\mathbf{S}_s \cdot \mathbf{S}_l$$

Mas como vimos, para o estado de singleto temos $S = 0$ e para o estado de tripleto temos $S = 1$, e como $\mathbf{S}^2 = \frac{3}{4}$ então:

$$\mathbf{S}_s \cdot \mathbf{S}_l = \begin{cases} -\frac{3}{4}, & \text{singleto} \\ +\frac{1}{4}, & \text{tripleto} \end{cases}$$

Portanto a diferença de energia do estado de singleto $E_S = E_0 + K_{sl} + J_{sl}$ para o estado de tripleto $E_T = E_0 + K_{sl} - J_{sl}$ nos permite escrever um operador que forneça os mesmos autovalores da Hamiltoniana original sendo:

$$H_{ex} = \frac{1}{4} [E_S + 3E_T] - [E_S - E_T] \mathbf{S}_s \cdot \mathbf{S}_l \quad (\text{C.0.15})$$

Redefinindo o nível zero de energia, podemos eliminar o primeiro termo de (C.0.15), que determina a energia média dos elétrons e é comum para todos os quatro estados. A energia de exchange pode ser expressa em termos dos operadores de spin que representam a interação elétron-elétron. :

$$H_{ex} = -2J_{sl} \mathbf{S}_s \cdot \mathbf{S}_l, \quad (\text{C.0.16})$$

onde $2J_{sl}$ é a separação dos níveis de singleto e tripelo. A equação (C.0.16) é a mesma Hamiltoniana de Heisenberg da equação (C.0.1). Mais uma vez, este resultado não é devido a uma interação spin-spin, mas sim proveniente da manifestação da interação Coulombiana entre elétrons que são férmions indistinguíveis. Como a equação (C.0.16) é o produto escalar do operador de vetor de spin $\mathbf{S}_s$ e $\mathbf{S}_l$, esta relação irá favorecer spins paralelos se J_{sl} for positivo de antiparalelo se J_{sl} for negativo. Esta equação é uma consequência da independência de spin da hamiltoniana inicial (C.0.2) além de ser válida sem nenhuma suposição da simetria espacial considerada.

Agora já podemos estender este raciocínio para sólidos. Em uma rede cristalina se temos dois íons situados nos sítios i e j , a interação de *exchange* para a rede

cristalina pode ser descrita como:

$$H_{ex} = \sum_{i,j} J_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (\text{C.0.17})$$

C.0.2 Interação de *Exchange* nos orbitais $5d(t_{2g})$

Utilizando os conceitos introduzidos na seção anterior em nosso modelo do espectro de absorção, podemos representar os sítios i e j da equação (C.0.16) pelos estados estendidos $5d(t_{2g})$ do elétron e os spins remanescentes na rede cristalina no estado de multiplete ${}^7F_{J=0,\dots,6}$, ou seja:

$$H_{ex} = -J_{df} \mathbf{S}_d \cdot \mathbf{S}_f \quad (\text{C.0.18})$$

A constante de acoplamento de *exchange* $J_{d,f}$ diminui conforme os números quânticos n e l aumentam devido a diminuição do recobrimento das funções de ondas. Este raciocínio é proveniente do formato da forma da função de onda, isto é, o raio da órbita média do elétron aumenta com a energia e portanto aumenta com n .

A interação de *exchange* favorece os estados de spin que estejam alinhados entre si, portanto no *EuTe* ferromagnético, (campo magnético alto e temperatura de Néel abaixo de $9,6\text{ K}$) o elétron encontra-se no seu estado de mínima energia após ter ganho energia da interação de *exchange*. Consequentemente, ele não precisa gastar energia para inverter os estados de spins dos elétrons do caroço que foram alinhados pelo campo magnético. A incidência da radiação circularmente polarizada sobre o *EuTe*, não altera o estado de spin do elétron durante a transição eletrônica, conservando seu alinhamento com os spins da rede cristalina.

Aplicando (C.0.18) nos estados $|d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}\rangle$ com os estados de spins alinhados $|\uparrow\rangle$ ficamos com :

$$\begin{aligned} H_{ex} |d_{xy}, \uparrow\rangle &= -J_{df} \mathbf{S}_d \cdot \mathbf{S}_f |d_{xy}, \uparrow\rangle \\ H_{ex} |d_{yz}, \uparrow\rangle &= -J_{df} \mathbf{S}_d \cdot \mathbf{S}_f |d_{yz}, \uparrow\rangle \\ H_{ex} |d_{zx}, \uparrow\rangle &= -J_{df} \mathbf{S}_d \cdot \mathbf{S}_f |d_{zx}, \uparrow\rangle \end{aligned}$$

Como vimos na seção anterior, o Hamiltoniano de Heisenberg apenas atua em estados de spin, e retorna os mesmos autovalores de energia para os estados de singleto e tripleto. A ação do operador H_{ex} nos estados $5d(t_{2g})$ terá apenas a componente $\mathbf{S}_z$ agindo sobre o sistema, já que os spins estão alinhados com o campo magnético na direção z positivo e paralelos entre si. Este operador atuando sobre os estados

estendidos $5d(t_{2g})$ (35):

$$\mathbf{S}_Z |5d(t_{2g}), \uparrow\rangle = S |5d(t_{2g}), \uparrow\rangle$$

A energia de *exchange* do sistema será dada por:

$$E_{ex} = \langle d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, \uparrow | H_{ex} | d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, \uparrow \rangle$$

$$E_{ex} = \begin{bmatrix} \langle d_{xy}, \uparrow | H_{ex} | d_{xy}, \uparrow \rangle & \langle d_{xy}, \uparrow | H_{ex} | d_{yz}, \uparrow \rangle & \langle d_{xy}, \uparrow | H_{ex} | d_{zx}, \uparrow \rangle \\ \langle d_{yz}, \uparrow | H_{ex} | d_{xy}, \uparrow \rangle & \langle d_{yz}, \uparrow | H_{ex} | d_{yz}, \uparrow \rangle & \langle d_{yz}, \uparrow | H_{ex} | d_{zx}, \uparrow \rangle \\ \langle d_{zx}, \uparrow | H_{ex} | d_{xy}, \uparrow \rangle & \langle d_{zx}, \uparrow | H_{ex} | d_{yz}, \uparrow \rangle & \langle d_{zx}, \uparrow | H_{ex} | d_{zx}, \uparrow \rangle \end{bmatrix}$$

As quantidades $\langle 5d(t_{2g}), \uparrow | H_{ex} | 5d(t_{2g}), \uparrow \rangle$ são elementos de matriz que satisfazem o conjunto completo de funções ortonormais, se elas satisfizerem $\delta_{m,n} = \langle m | n \rangle$, onde m e n são estados distintos dos orbitais $5d(t_{2g})$.

Desta forma, apenas existirão os elementos diagonais:

$$E_{ex} = \begin{bmatrix} -J_{df}S & 0 & 0 \\ 0 & -J_{df}S & 0 \\ 0 & 0 & -J_{df}S \end{bmatrix} \quad (C.0.19)$$

A matriz (C.0.19) mostra claramente que todos os estados $5d(t_{2g})$ possuem a mesma energia de *exchange*, pois todos possuem o mesmo alinhamento de spin. Desta forma os níveis de energia dos estados $|d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}\rangle$ são deslocados para um nível de energia mais baixo de uma quantidade $J_{df}S$ conforme a figura (C.2).

Figura C.2: Desdobramento dos níveis de energia no orbital $5d$ considerando a interação de *exchange*. Os níveis de energia estão ocupados por elétrons com spin orientados nas duas direções. No modelo descrito nesta dissertação consideramos que todos os spins estão alinhados com o campo magnético na direção z .

Referências Bibliográficas

- [1] *sc* **294**, p. 1488, 2001. S. A. Wolf and D. D. Awschalom and R. A. Buhrman and J.M. Daughton and S. von Molnár and M. L. Roukes and A. Y. Chtchelkanova and D. M. Treger.
- [2] D. P. DiVincenzo *J. Appl. Phys.* **85**, p. 4785, 1999.
- [3] R. T. Lechner, G. Springholz, T. Schüllli, J. Stangl, T. Schwarzl, and G. Bauer *Phys. Rev. Lett.* **94**, p. 157201.
- [4] W. Fisher *J. Chem. Educ.* **78**, p. 1333, 2001.
- [5] P. Wachter, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North-Holland Publishing Company, Zurich, 1979.
- [6] J. S. Moodera, X. Hao, G. A. Gibson, and R. Meservey *Phys. Rev. Lett.* **61**, p. 637, 1988.
- [7] J. S. Moodera, R. Meservey, and X. Hao *Phys. Rev. Lett.* **70**, p. 853, 1993.
- [8] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, Londres, 2001.
- [9] T. Kasuya **195**, p. 141, 1999.
- [10] T. Kasuya and A. Yanase *Rev. Mod. Phys.* **40**, p. 684, 1968.
- [11] A. Mauger and C. Godart *Physics Reports* **141**, p. 51, 1986.
- [12] G. Busch, P. Streit, and P. Wachter *Solid State Commun.* **8**, p. 1759, 1970.
- [13] R. Alimoto, M. Kobayashi, and T. Suzuki *Journ. Phys. Soc. Jap.* **63**, p. 4616, 1994.
- [14] G. Güntherodt *Phys. Conden. Matter.* **18**, p. 63, 1974.
- [15] W. Heiss, G. Pechtl, and G. Springholz *Physica E* **10**, p. 419, 2001.

-
- [16] W. Heiss, G. Prechtel, and G. Springholz *App. Phys. Lett.* **78**, p. 3484, 2001.
- [17] W. Heiss, G. Prechtel, and G. Springholz *Phys. Rev. B* **63**, p. 165323, 2001.
- [18] Z. H. Chen, W. Heiss, I. Souma, G. Springholz, A. Murayama, and Y. Oka *Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism* **16**, p. 403, 2003.
- [19] L. K. Hanamoto, A. B. Henriques, P. H. de Oliveira Rappl, N. F. Oliveira, A. Y. Ueta, and E. Abramof *Brazilian Journal of Physics* **34**, p. 687, 2004.
- [20] L. K. Hanamoto, A. B. Henriques, N. F. O. Jr., P. Rappl, E. Abramof, and A. Y. Ueta *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, p. 5597, 2004.
- [21] J. Menéndez and C. G. V. de Walle, eds., *Physics of Semiconductors: 27th International Conference on the Physics of Semiconductors*, **772**(1019), (AIP New York), 2004. A. B. Henriques and L. K. Hanamoto and E. Abramof and A. Y. Ueta and P. H. O. Rappl.
- [22] J. Schoenes and P. Wachter *Physica B and C* **89**, p. 155, 1977.
- [23] H. Hori, M. Furusawa, R. Akimoto, M. Kobayashi, I. Kakeya, and K. Kindo *Physica B* **216**, p. 347, 1996.
- [24] A. B. Henriques, L. K. H. ans E. Ter Haar, E. Abramof, A. Y. Ueta, and P. H. O. Rappl *Int. J. Mod. Phys. B* **18**, p. 3813, 2004.
- [25] T. Mitani, M. Ishibashi, and T. Koda *Journ. Phys. Soc. Jap.* **38**, p. 731, 1975.
- [26] H. Kepa, G. Springholz, T. M. Giebultowicz, K. I. Goldman, C. F. Majkrzak, P. Kacman, J. Blinowski, S. Holl, H. Krenn, and G. Bauer *Phys. Rev. B* **68**, p. 024419, 2003.
- [27] F. Santiago, *Epitaxial Deposition Mechanism of Barium Fluoride on Single Crystal Silicon Substrate Using Molecular Beam Epitaxy*. PhD thesis, THE AMERICAN UNIVERSITY., 1992.
- [28] J. K. Furdyna *J. Appl. Phys.* **64**, 1988.
- [29] G. Güntherodt, P. Wachter, and D. M. Imboden *Phys. Kondens. Mater.* **12**, p. 292, 1970.
- [30] D. J. Griffiths, *Introduction to Eletrodynamics*, Prentice - Hall Inc., Upper Saddle River, New Jersey, 1999.

-
- [31] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe, *Quantum Mechanics - Volume 2*, Hermann and by John Wiley and Son Inc, Paris, França, 1977.
- [32] G. B. Arfken and H. J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, Harcourt Academic Press, San Diego Califórnia, 5th ed., 2001.
- [33] G. Güntherodt *Phys. Conden. Matter.* **18**, p. 37, 1974.
- [34] R. P. Bauman, *Absorption Spectroscopy*, John Wiley and Son Inc, Londres, Reino Unido, 1962.
- [35] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunder College Publishing, Orlando, Florida, 1976.
- [36] R. Eisberg and R. Resnick, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*, John Wiley and Sons, New York, NY, 2nd ed., 1985.
- [37] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, John Wiley and Sons, New York, NY, 3rd ed., 1990.
- [38] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Dover Publications Inc, New York, NY, 1st ed., 1958.
- [39] E. U. Condon and G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge at the University Press, Londres, 1959.
- [40] B. W. Shore and D. H. Menzel, *Principles of Atomic Spectra*, John Wiley and Sons Inc, Nova Iorque, 1st ed., 1968.
- [41] M. J. Freiser, S. Methfessel, and F. Holtzberg *J. Appl. Phys.* **39**, p. 900, 1968.
- [42] C. R. Pidgeon, J. Feinleib, W. J. Scouter, J. Hanus, J. O. Dimmock, and T. B. Reed, "Magnetic ordering effects on the reflectivity of eus and euse," *Solid State Commun.* **7**, p. 1323, 1969.
- [43] M. Sugawara *Phys. Rev. B* **45**, p. 11423.
- [44] A. B. Henriques, M. A. Manfrini, G. D. Galgano, B. L. Diaz, P. H. O. Rappl, and E. Abramof *submetido para o Int. J. Mod. Phys. B (2006)* .
- [45] *Proceedings of the 28th International Conference on the Physics of Semiconductors*, (Vienna, Austria). A. B. Henriques and G. D. Galgano and B. Diaz and P. H. O. Rappl and E. Abramof.

- [46] G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolits, and G. Bauer *Science* **282**, p. 734, 1998.
- [47] R. T. Lechner, T. Schüllli, V. Holy, G. Springholz, J. Stangl, A. Raab, G. Bauer, and T. H. Metzger *App. Phys. Lett.* **84**, p. 885, 2004.
- [48] T. Schüllli, R. T. Lechner, J. Stangl, G. Springholz, G. Bauer, S. Dhesi, and P. Bencok *App. Phys. Lett.* **84**, p. 2661, 2004.
- [49] A. B. Henriques, M. A. Manfrini, P. H. O. Rappl, and E. Abramof *submetido para o Phys. Rev. B (2007)* .
- [50] A. Greulich, D. R. Yakovlev, A. Shabaev, A. L. Efros, I. A. Yugova, R. Oulton, V. Stavarache, D. Reuter, A. Wieck, and M. Bayer *Science* **313**, p. 341, 2006.
- [51] S. A. Crooker, D. D. Awschalom, J. J. Baumberg, F. Flack, and N. Samarth *Phys. Rev. B* **56**, p. 7574, 1997.
- [52] V. A. Shchukin, N. N. Ledentsov, and D. Bimberg, *Epitaxy of Nanostructures*, Springer-Verlag, Heidelberg and Berlin, 1st ed., 2004.
- [53] G. Rado and H. Suhl, “Magnetism,” *Magnetism* , p. 1, 1965.
- [54] C. J. Fox, *Atomic Physics*, Oxford University Press, Londres, 2005.