

FT 78.20.25

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

EFEITOS MAGNETO-ÓTICOS NOS CALCÓGENETOS DE Eu\*

Rejane Maria Ribeiro

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. Cylon E. T. Gonçalves da Silva, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

\* Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes instituições: Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico (BNDE).

Porto Alegre

1 9 7 5

INSTITUTO DE FÍSICA

Este trabalho sō foi possível graças a colaboração de di  
versas pessoas, dentre elas ressalto a excelente orienta  
ção de Cylon Gonçalves da Silva. A todos minha gratidão.

## SINOPSE

Para discutir os efeitos magneto-óticos nos calcogenetos de Eu desenvolvemos uma expressão geral para a polarizabilidade de um sistema onde as transições eletrônicas importantes são de orbitais localizados (orbitais 4f) para estados itinerantes (estados de Wannier  $5d_{2g}$ ). Tratamos em detalhe os elementos de matriz do operador dipolo elétrico levando em conta que o orbital 4f é um estado de muitas partículas. Incluímos explicitamente (numa aproximação simples) nos estados intermediários o potencial coulombiano criado pela lacuna no estado localizado 4f. Apresentamos um cálculo numérico da constante de Verdet e do deslocamento de fase Voigt (fases paramagnética e ferromagnética), dicroísmo circular e linear (fase ferromagnética) para o EuSe. Nosso resultado para a constante de Verdet concorda razoavelmente bem com os resultados experimentais e permite-nos estimar o valor da integral radial  $(4f|r|5d) \sim 4 \times 10^{-9}$  cm.

## ABSTRACT

To discuss the magneto-optical effects in the Eu chalcogenides we derive a general expression for the polarizability of a system in which the important electronic transitions are from localized to itinerant orbitals. This expression is applied to a model system in which the electronic transitions take place from a 4f orbital to a  $5d_{2g}$  Wannier orbital centered at the same cell. We treat in detail the matrix elements of the electric dipole operator taking into account the many-body character of the 4f shell. The Coulomb potential of the intermediate state localized hole is included explicitly within a simple approximation. We present a numerical calculation of the frequency dependent, Verdet constant and Voigt phase shift (paramagnetic and ferromagnetic phases), circular and linear dichroism (ferromagnetic phase) for the EuSe. The fitting of the Verdet constant to the experimental results is fairly good and allow us to estimate the value of the integral  $(4f|r|5d) \sim 4 \times 10^{-9}$  cm.

## ÍNDICE

Introdução	1
Capítulo I: Semicondutores Magnéticos	
I.1 - Introdução	3
I.2 - Estrutura eletrônica	5
I.3 - Propriedades magnéticas	7
I.4 - Propriedades óticas	10
I.5 - Propriedades de transporte	12
Capítulo II: Efeitos Magneto-óticos	14
II.1 - Efeito Faraday	16
II.2 - Dicroísmo circular	19
II.3 - Efeito Voigt	20
II.4 - Dicroísmo linear	23
Capítulo III: Teoria Microscópica	25
Capítulo IV: Desenvolvimento do modelo	34
Capítulo V: Cálculos e apresentação dos resultados	44
V.1 - Efeito Faraday	46
1-a - Fase paramagnética	47
1-b - Fase ferromagnética	51
V.2 - Efeito Voigt	53
2-a - Fase paramagnética	55
2-b - Fase ferromagnética	59
V.3 - Dicroísmo circular e linear	63
3-a - Fase paramagnética	64
3-b - Fase ferromagnética	66
V.4 - Discussão dos resultados	67

Conclusões	70
Tabela 1	72
Tabela 2	73
Figura 1	74
Figura 2	75
Figura 3	76
Referências	77

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem havido um grande interesse no estudo dos efeitos magneto-óticos em semicondutores. Podemos dividir os estudos teóricos em dois grupos principais:

- aqueles relacionados com efeitos magneto-óticos em semicondutores normais, ou seja, envolvendo transições eletrônicas intrabandas ou interbandas<sup>1-3</sup> e
- aqueles relacionados com efeitos magneto-óticos devido a íons de impureza, ou seja, envolvendo transições eletrônicas intraiônicas<sup>4-6</sup>.

Existe, entretanto, uma grande classe de materiais para os quais as transições eletrônicas de importância são entre estados localizados e estados itinerantes. Esses materiais são os semicondutores magnéticos do tipo dos calcogenetos de Eu<sup>4,7,8</sup>. Desenvolvemos neste trabalho uma teoria que pode ser aplicada a esses materiais.

O modelo que usamos para os estados eletrônicos dos calcogenetos de Eu já está razoavelmente bem estabelecido<sup>9,10</sup>. Temos dois tipos de estados eletrônicos: estados localizados 4f, altamente correlacionados, e os estados itinerantes s, p e d, não correlacionados, formando bandas de valência e de condução<sup>11</sup>. As transições virtuais, que nos interessam, envolvem um estado localizado 4f e um estado de banda 5d. Devido a interação coulombiana um estado pode ser

retirado da banda 5d formando um estado de exciton<sup>9</sup>. As propriedades de simetria deste exciton são muito importantes na determinação das propriedades magneto-ópticas destes compostos.

No capítulo I revisamos as propriedades dos semicondutores magnéticos. No capítulo II apresentamos os efeitos magneto-ópticos. Derivamos, no capítulo III, a polarizabilidade eletrônica para um sistema que apresenta estados eletrônicos localizados e itinerantes. No capítulo IV empregamos a expressão geral para a polarizabilidade eletrônica derivada no capítulo III usando um modelo simples para as transições e estados eletrônicos dos calcogenetos de Eu. No capítulo V apresentamos os cálculos numéricos e os resultados obtidos para os efeitos Faraday, Voigt, dicroísmo circular e linear nos calcogenetos de Eu. Finalmente, apresentamos nossas conclusões.



## C A P Í T U L O I

## SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS

## 1 - Introdução:

Semicondutores são caracterizados por terem bandas de valência totalmente preenchidas e bandas de condução vazias, sendo que o intervalo de energia entre a banda de valência mais alta e a banda de condução mais baixa é grande em relação a energias térmicas.

Os semicondutores magnéticos além de terem as características dos semicondutores comuns possuem ainda, na sua estrutura eletrônica, estados  $d$  ou  $f$  semipreenchidos que dão lugar ao magnetismo destes semicondutores.

Em sólidos, os estados eletrônicos são usualmente classificados em dois tipos: estados itinerantes e estados localizados.

Os estados itinerantes, descritos pelo teorema de Bloch, são tratados pela aproximação Hartree-Fock e correlações dinâmicas são desprezadas. Estes estados são, em geral, os responsáveis pelo transporte de carga em metais e os estados excitados de semicondutores. Em alguns modelos de magnetismo de banda (Hubbard, Stoner)<sup>13</sup> formas simplificadas de correlação dinâmica são introduzidas para levar em

conta a repulsão entre elétrons de spins antiparalelos, que é ignorada na aproximação Hartree-Fock.

Os estados localizados são tratados como estados iônicos e efeitos de correlação são levados em conta. Os estados de caroço em metais e os estados  $d$  ou  $f$ , parcialmente preenchidos, dos semicondutores magnéticos são estados localizados. A descrição de estados localizados semipreenchidos, que dão origem a momentos magnéticos localizados, pode tornar-se quase impossível do ponto de vista prático, já os estados de caroço em sólidos não criam problemas insuperáveis. Em grande parte dos sólidos que nos interessam, entretanto, os estados  $d$  ou  $f$  são suficientemente localizados e as regras de Hund podem ser aplicadas na determinação do estado eletrônico fundamental.

Os estados itinerantes e os estados localizados na maior parte dos sólidos encontram-se separados por grandes intervalos de energia (acima de 10 eV). Isto permite que eles sejam tratados separadamente nos problemas usuais de cálculo de estrutura de bandas, estudo de espectros óticos ou de propriedades de transporte, etc. Nos semicondutores magnéticos, entretanto, estados itinerantes e estados localizados coexistem em uma pequena região de energia de tal forma que, ao estudarmos as propriedades destes materiais torna-se necessário incluí-los simultaneamente. Desta coexistência em energia resulta toda uma gama de fenômenos interessantes envolvendo propriedades óticas, magnéticas, a cústicas e de transporte.

Os calcogenetos de Eu (EuO, EuTe, EuSe, EuS), os calcogenetos de Gd, GdN, NiO, FeO, MnF<sub>2</sub> e CoF<sub>2</sub> são alguns exemplos de semicondutores magnéticos.

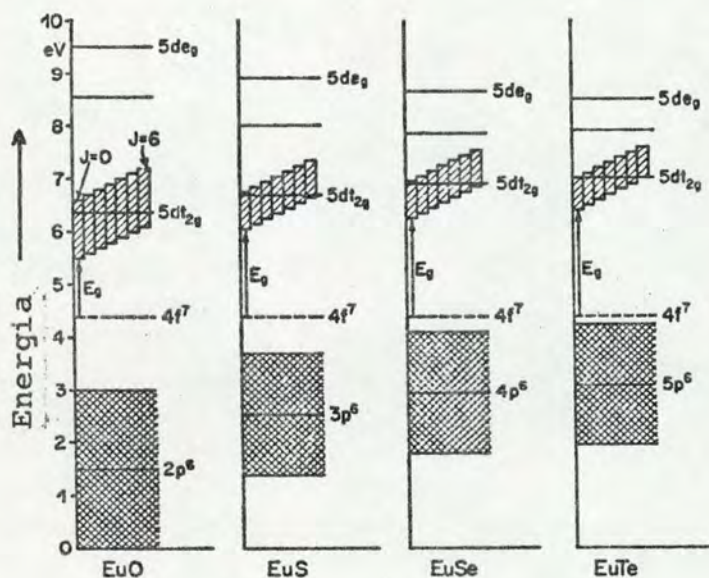
## 2- Estrutura eletrônica:

Quando estudamos a estrutura eletrônica de sólidos é usual trabalharmos com os métodos de cálculo de estrutura de bandas de energia. Estes métodos, cada vez mais sofisticados, dão resultados concordantes com os obtidos experimentalmente para os estados itinerantes de uma grande variedade de materiais. Este tratamento contribuiu muito para o conhecimento da estrutura eletrônica de metais simples e semicondutores. Quando estão presentes níveis localizados, onde o caráter iônico é importante, o tratamento de teoria de bandas não dá resultados razoáveis. Devemos, então, usar um cálculo de estrutura iônica.

Para explicar os resultados experimentais para os calcogenetos de Eu foram propostos diagramas de níveis de energia. Num destes diagramas propostos<sup>14</sup> é suposto que a banda de valência seja formada pelos orbitais p do anion. As bandas de condução são compostas pelos estados 5d e 6s do cation. O nível 4f do Eu<sup>++</sup> é suposto estar situado entre as bandas de valência e de condução. Muitos fatores deste modelo foram confirmados pelos cálculos de banda de energia APW (onda plana aumentada) e OPW (onda plana ortogonalizada).

Para uma melhor explicação dos níveis localizados dos calcogenetos de Eu foi proposto um esquema de níveis de energia seguindo um tratamento iônico, que usa o espectro de energia atômico e o ciclo termoquímico de Born-Haber<sup>15</sup>. Por exemplo, para o EuO são usados os níveis de energia atômicos do  $\text{Eu}^{++}$  e  $\text{O}^{--}$ . O valor de energia do nível  $2p^6$  de  $\text{O}^{--}$  não é determinado de dados espectroscópicos mas de reações químicas, que definem a elétron afinidade. O potencial de Madelung do cristal baixa os níveis do  $\text{O}^{--}$  de 19,5 eV e os níveis do  $\text{Eu}^{++}$  são levantados pela mesma quantidade. Também é considerada a energia de polarização eletrônica, que resulta da blindagem da carga extra devido a adição ou remoção de um elétron. Este cálculo situa o nível de energia 4f entre as bandas de valência preenchidas dos anions e as bandas de condução vazias do cation.

Van Houten<sup>16</sup> propôs o seguinte diagrama de níveis de energia para os calcogenetos de Eu a uma temperatura de 300<sup>o</sup>K:



onde foi escolhido como zero da energia o fundo da banda de valência do  $\text{EuO}$ .

O efeito do campo cristalino em cristais iônicos se faz sentir mais fortemente sobre elétrons do tipo  $d$  do que sobre elétrons do tipo  $f$ , pois a extensão da função de onda destes últimos é bem mais reduzida. Nos calcogenetos de  $\text{Eu}$ , por exemplo, os elétrons  $4f$  praticamente não sentem o campo cristalino e o estado fundamental do íon  $\text{Eu}^{++}$  no sólido coincide com o estado fundamental do mesmo íon livre. Já os orbitais  $5d$ , mais extensos, são sensíveis ao campo cristalino. Os calcogenetos de  $\text{Eu}$  cristalizam-se na estrutura do  $\text{NaCl}$ . Na rede cúbica de face centrada um cation é rodeado por anions numa simetria octaedral. O campo cristalino separa a banda  $5d$  em sub-bandas  $5d_{t_{2g}}$  e  $5d_{e_g}$ . Os orbitais  $e_g$  estendem-se em direção aos anions, eles são então repelidos eletrostaticamente pelos elétrons dos anions. Assim os orbitais  $e_g$  possuem uma energia mais alta do que os orbitais  $t_{2g}$ , que estendem-se em direção do seguinte cation. Portanto nestes materiais a banda  $5d$  é separada, pelo campo cristalino, numa sub-banda  $t_{2g}$  mais baixa e numa sub-banda  $e_g$  mais alta.

### 3- Propriedades magnéticas:

Devido a pequena extensão radial dos orbitais  $4f$  é negligenciável a superposição destes orbitais nos íons magnéticos (por exemplo, os íons  $\text{Eu}^{++}$  nos calcogenetos de

Eu). Espera-se, assim,<sup>10</sup> ser improvável que o mecanismo de troca responsável pelas propriedades magnéticas dos semicondutores magnéticos seja direto. É mais provável, neste caso, a interação de troca indireta. Nos semicondutores magnéticos intrínsecos não há elétrons na banda de condução a baixas temperaturas, a polarização se dá nas camadas eletrônicas dos íons diamagnéticos - supertroca de Anderson. Nos semicondutores magnéticos impuros, onde há um certo número de elétrons nas bandas de condução, a interação entre íons magnéticos vizinhos através dos elétrons de condução - mecanismo de Ruderman-Kittel, pode contribuir para a interação de troca.

Na aproximação do campo molecular as temperaturas de Néel (antiferromagnética) e de Curie (ferromagnética) dos calcogenetos de Eu<sup>17</sup> estão relacionadas com as interações de troca  $J_1$ , ferromagnética, entre íons Eu vizinhos mais próximos, em número de 12 na estrutura cúbica de face centrada, e  $J_2$ , antiferromagnética, entre íons Eu seguintes vizinhos mais próximos, em número de 6, interação esta via anions.

$$T_C = \frac{2}{3} S(S+1) (12J_1 + 6J_2)$$

e

$$T_N = \frac{2}{3} S(S+1) (-6J_2) \quad .$$

$J_1$  é um parâmetro de supertroca cation-cation,<sup>18</sup> que é um tipo de troca indireta:

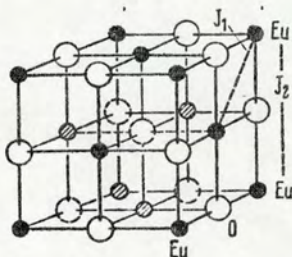
$$J_1 = \frac{b^2 J_{f-d}}{2 S^2 U^2} ,$$

onde  $b$  é a integral de transferência, mede o grau de superposição entre os orbitais  $5d_{2g}$  em diferentes cations.  $J_{f-d}$  é a interação de troca intra-atômica.  $U$  é a diferença de energia  $4f-5d_{2g}$ .  $S$  é o spin  $4f$  total.

$J_2$  é dado por:

$$J_2 = \frac{b'^2}{U'} ,$$

onde  $b'$  é a integral de transferência, mede o grau de superposição dos orbitais  $5d_{eg}$  com os estados de valência do anion.  $U'$  é a diferença de energia entre a banda  $5d_{eg}$  e a banda de valência do anion.



A estrutura magnética não é a mesma para todos os calcogenetos de Eu. EuO e EuS são considerados como ferromagnéticos típicos<sup>17,19</sup>. EuO é paramagnético a temperaturas mais altas que  $66,8^{\circ}\text{K}$  e ferromagnético abaixo desta temperatura. A temperatura de Curie do EuS é  $16,3^{\circ}\text{K}$ . EuTe é um material tipicamente antiferromagnético<sup>20</sup>, os momentos magnéticos são paralelos nos planos (111) e os momentos magnéticos

cos em planos (111) sucessivos são antiparalelos, ou seja, tem a direção NSNS (N = Norte, S = Sul). A temperatura de Néel do EuTe é  $9,6^{\circ}\text{K}$ . Abaixo da temperatura de Néel,  $4,6^{\circ}\text{K}$ , o  $\text{EuSe}^{21}$  torna-se antiferromagnético com uma estrutura de spin NNSS em sucessivos planos (111). Esta estrutura anti-ferromagnética pode ser transformada numa estrutura ferromagnética para campo magnético aplicado. Abaixo de  $2,8^{\circ}\text{K}$  este material torna-se espontaneamente ferromagnético<sup>22</sup>.

#### 4- Propriedades Óticas:

Num processo de absorção ótica por semicondutores magnéticos podem ocorrer diversos tipos de transições eletrônicas. Além das usuais excitações de elétrons itinerantes, que consistem nas transições intrabandas e interbandas, podemos ter outros tipos de excitações eletrônicas relacionadas com os orbitais 4f semipreenchidos presentes em muitos semicondutores magnéticos. Pode ocorrer a transferência de elétrons dentro dos multipletes 4f: essencialmente transições intrainônicas (transições 4f-4f são proibidas no íon livre). Pode ocorrer também que o elétron seja promovido de orbitais localizados para estados itinerantes, ou de estados de banda para orbitais localizados.

Numa transição interbandas podem surgir estados de exciton<sup>23</sup>, a quasipartícula formada pelo estado ligado do elétron na banda de condução e a lacuna por ele deixada na banda de valência quando é excitado. É usual considerar-



mos dois tipos de excitons: excitons de Frenkel e excitons de Mott. No exciton de Frenkel existe uma grande probabilidade de encontrarmos as duas partículas no mesmo átomo no cristal. Os excitons de Mott são encontrados em meios cristalinos com alta constante dielétrica, que reduz a interação coulombiana entre o elétron e a lacuna, assim a função de onda de um exciton de Mott estende-se sobre vários átomos no cristal.

Quando ocorre a transferência de um elétron 4f localizado para a banda de condução e o elétron excitado forma um estado ligado com a lacuna no nível 4f temos um exciton magnético<sup>9</sup>. Estes excitons são assim denominados devido a forte interação do elétron excitado com o momento magnético dos elétrons 4f do íon central e de íons vizinhos.

Na interpretação de espectros óticos procura-se sempre relacionar os picos às transições eletrônicas, para chegarmos ao conhecimento da estrutura eletrônica do material. O que se faz é usar os resultados de diversos métodos de cálculo de estrutura de bandas, por exemplo APW e OPW, e procurar a correspondência existente entre a estrutura eletrônica calculada teoricamente por estes métodos e o espectro ótico experimental. Os picos relacionados às transições interbandas são relativamente bem descritos pelos cálculos de estrutura de bandas de energia. Os picos resultantes de transições envolvendo níveis localizados não podem ser explicados pelo tratamento de teoria de bandas, pois este tra

tamento somente se aplica a estados itinerantes não-correlacionados.

Deste modo espera-se chegar ao conhecimento da estrutura eletrônica dos diversos semicondutores magnéticos que ainda não é completamente conhecida.

A variação da temperatura e do campo magnético aplicado produzem grandes efeitos nos espectros óticos dos semicondutores magnéticos. Por exemplo, nos semicondutores ferromagnéticos sob resfriamento na região da temperatura de Curie, o "edge" de absorção sofre um deslocamento para o vermelho<sup>22</sup> por uma quantidade bastante grande. Este deslocamento para o vermelho para o EuO corresponde a uma redução do intervalo de energias proibidas de cerca de 25%. O aumento do campo magnético aplicado ao material também conduz ao deslocamento para o vermelho do "edge" de absorção.

Como os espectros óticos dão informação sobre a estrutura eletrônica em sólidos com a aplicação de um campo magnético obtemos informação adicional. Do estudo dos efeitos magneto-óticos (por exemplo: efeitos Faraday, Voigt, dicroísmo circular e dicroísmo linear) conseguimos uma melhor interpretação dos espectros óticos.

##### 5- Propriedades de transporte:

Usualmente as propriedades de transporte estão relacionadas com o caráter itinerante dos estados eletrônicos em sólidos. Para materiais com momentos magnéticos bem

localizados ou onde o caráter iônico é importante os resultados de cálculo de estrutura de bandas, que é essencialmente um modelo de um elétron não levando em conta os efeitos de correlação de muitas partículas, não são razoáveis. Assim nos semicondutores magnéticos com orbitais d ou f semi-preenchidos, modificações devem ser feitas no cálculo da estrutura eletrônica para a explicação de suas propriedades de transporte.

O mecanismo de condutividade dos calcogenetos de Eu é explicado por Kasuya e Yanase<sup>24</sup> através das propriedades de um polaron magnético. A interação elétron-magnon pode conduzir a formação do polaron magnético. Próximo a temperatura de Curie surgem grupos de spins (fase paramagnética), que são termicamente instáveis. Quando um elétron é "agarrado" por um agrupamento de spins o alinhamento de spins dentro do agrupamento de spins aumenta, aumentando assim o potencial para prender mais elétrons. Este é um estado de auto-armadilha.

Wachter<sup>25</sup> propõe que a situação dos calcogenetos de Eu seja semelhante a de um isolante altamente dopado, sendo que os níveis 4f correspondem a níveis de impureza doadora, já que nestes materiais os níveis 4f localizados estão situados acima das bandas de valência dos anions.

## CAPÍTULO II

## EFEITOS MAGNETO-ÓTICOS

É conveniente colocarmos aqui alguns resultados relevantes de eletrodinâmica clássica<sup>26,27</sup>.

Usando as equações de Maxwell para meios não magnéticos

$$\nabla \times \vec{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (\text{II-1})$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{1}{c} \epsilon \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{II-2})$$

podemos eliminar  $\vec{H}$  nestas duas equações aplicando o rotacional à equação (II-1) e usando a equação (II-2):

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = - \frac{1}{c} \nabla \times \left( \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \right) = - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{H})$$

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{c} \epsilon \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) = - \frac{1}{c^2} \epsilon \cdot \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} ,$$

com a relação de cálculo vetorial

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{A}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{A}) - \nabla^2 \vec{A} ,$$

chegamos ao seguinte:

$$\nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = - \frac{1}{c^2} \epsilon \cdot \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} . \quad (\text{II-3})$$

Supondo uma solução para a equação (II-3) da forma

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

obtemos:

$$-\vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{E}_0) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + k^2 \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} = \frac{\omega^2}{c^2} \underline{\underline{\epsilon}} \cdot \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

que é a equação de propagação:

$$-\vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{E}_0) + k^2 \vec{E}_0 = \frac{\omega^2}{c^2} \underline{\underline{\epsilon}} \cdot \vec{E}_0 \quad (\text{II-4})$$

Quando o tensor constante dielétrica  $\underline{\underline{\epsilon}}$  é dado a equação (II-4) pode ser resolvida como uma equação de autovalores.

Um cristal cúbico possui simetria octaedral. Com campo magnético aplicado paralelo ao eixo z e se aplicarmos, à equação (II-2), as operações de simetria do grupo octaedral, verificamos que as nove componentes do tensor constante dielétrica reduzem-se a três componentes independentes  $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{xy}$  e  $\epsilon_{zz}$ :

$$\underline{\underline{\epsilon}}(\omega) = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx}(\omega) & \epsilon_{xy}(\omega) & 0 \\ -\epsilon_{xy}(\omega) & \epsilon_{xx}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz}(\omega) \end{pmatrix} \quad (\text{II.5})$$

Podemos agora, usando (II-5), resolver a equação de propagação, basta apenas sabermos a direção de propagação de ondas eletromagnéticas no meio. Existem duas soluções desta equação: uma correspondendo à propagação paralela ao eixo z - efeito Faraday, e a outra correspondendo à propagação perpendicular ao eixo z - efeito Voigt (Cotton - Mouton).

### 1 - Efeito Faraday:

Para propagação paralela ao eixo z supomos uma solução da forma

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)} .$$

A equação de propagação se reduz a:

$$-k^2 E_{Oz} \hat{z} + k^2 (E_{Ox} \hat{x} + E_{Oy} \hat{y} + E_{Oz} \hat{z}) = \frac{\omega^2}{c^2} \{ \hat{x} (\epsilon_{xx} E_{Ox} + \epsilon_{xy} E_{Oy}) + \hat{y} (-\epsilon_{xy} E_{Ox} + \epsilon_{xx} E_{Oy}) + \hat{z} (\epsilon_{zz} E_{Oz}) \} ,$$

na qual encontramos as relações:

$$(k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{xx}) E_{Ox} - \frac{\omega^2}{c^2} E_{Oy} = 0$$

$$\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{xy} E_{Ox} + (k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{xx}) E_{Oy} = 0$$

$$\epsilon_{zz} E_{Oz} = 0 ,$$

que podem ser modificadas para:

$$k_{\pm}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} (\epsilon_{xx} \pm i \epsilon_{xy})$$

$$E_{ox}^{\pm} = \mp i E_{oy}^{\pm} \quad (\text{II-6})$$

$$E_{oz} = 0 \quad .$$

A solução de índice  $\pm$  corresponde à luz circularmente polarizada para a direita (esquerda), como é vista por um observador olhando ao longo da direção de propagação. Podemos definir um índice de refração complexo:

$$(n_{\pm} - i \kappa_{\pm})^2 \equiv \epsilon_{xx} \pm i \epsilon_{xy} \quad . \quad (\text{II-7})$$

Em (II-7)  $n_{\pm}$  e  $\kappa_{\pm}$  são reais. A parte imaginária do índice de refração  $\kappa_{\pm}$ , o coeficiente de extinção, é uma medida dos efeitos de absorção. Isto pode ser visto no seguinte:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)} = \vec{E}_0 e^{i\omega\left(\frac{n}{c}z - t\right) - \frac{\omega}{c}\kappa z} \quad .$$

Podemos ver claramente que  $n$ , a parte real do índice de refração, atua como um índice de refração usual, mas devido a  $\kappa$  a intensidade da onda, que é proporcional a  $|\vec{E}|^2$ , é atenuada de acordo com  $\exp(-2\omega\kappa z/c)$ . Portanto, o coeficiente de absorção é dado por:

$$\alpha_{\pm} = \frac{2\omega}{c} \kappa_{\pm} \quad . \quad (\text{II-8})$$

Vemos que a equação (II-7) contém o efeito Faraday, desde que, geralmente,  $n_+ \neq n_-$ , isto é, luz entrando no meio viajando ao longo da direção do campo magnético e plano polarizada perpendicularmente ao campo emerge com polarização elíptica, com o eixo maior da elipse rodado em relação a direção inicial de polarização. Usando a equação (II-7) nós podemos calcular o ângulo de rotação, por unidade de comprimento do cristal, do plano de polarização da luz linearmente polarizada viajando ao longo da direção do campo magnético. Se absorção é pequena, isto é, se  $\kappa_{\pm}^2 \ll n_{\pm}^2$ , o ângulo de rotação  $\theta$  por unidade de comprimento do cristal é:

$$\theta = \frac{\omega}{2c} (n_+ - n_-) \quad . \quad (\text{II-9})$$

Desenvolvendo a equação (II-7) chegamos a

$$n_{\pm}^2 - \kappa_{\pm}^2 - 2in_{\pm} \kappa_{\pm} = \epsilon_{xx}^{(1)} \mp \epsilon_{xy}^{(2)} + i(\epsilon_{xx}^{(2)} \pm \epsilon_{xy}^{(1)}) \quad , \quad (\text{II-10})$$

onde os índices (1) e (2) nas componentes do tensor constante dielétrica correspondem as partes real e imaginária, respectivamente.

Negligenciando absorção, obtemos:

$$n_+^2 - n_-^2 = (\epsilon_{xx}^{(1)} - \epsilon_{xy}^{(2)}) - (\epsilon_{xx}^{(1)} + \epsilon_{xy}^{(2)}) = -2\epsilon_{xy}^{(2)} \quad .$$



Podemos transformar a equação (II-9) para:

$$\theta = \frac{\omega(n_+^2 - n_-^2)}{2c(n_+ + n_-)} = - \frac{\omega \epsilon_{xy}^{(2)}}{c(n_+ + n_-)}$$

$$\theta = - \frac{\omega}{2n_0 c} \text{Im } \epsilon_{xy}(\omega) \quad , \quad (\text{II-11})$$

onde  $n_0$  é a média dos índices de refração para luz circularmente polarizada para a direita e para a esquerda

( $n_0 = (n_+ + n_-)/2$ ) e  $\text{Im } \epsilon_{xy}(\omega)$  é a parte imaginária da componente fora da diagonal do tensor dielétrico.

## 2 - Dicroísmo circular:

A equação (II-7) contém também o efeito de dicroísmo circular desde que, geralmente,  $\kappa_+ \neq \kappa_-$ . O dicroísmo circular consiste na diferença dos coeficientes de absorção para luz circularmente polarizada para a direita e para a esquerda. A geometria deste efeito é a mesma como a do efeito Faraday.

A equação (II-10) contém:

$$n_{\pm}^2 - \kappa_{\pm}^2 = \epsilon_{xx}^{(1)} \mp \epsilon_{xx}^{(2)} \equiv \epsilon_{\pm}^{(1)}$$

e

$$-2n_{\pm}\kappa_{\pm} = \epsilon_{xx}^{(2)} \pm \epsilon_{xy}^{(1)} \equiv \epsilon_{\pm}^{(2)} \quad . \quad (\text{II-12})$$

Eliminando  $n_{\pm}$  das equações (II-12) obtemos:

$$4 \kappa_{\pm}^4 + 4 \varepsilon_{\pm}^{(1)} \kappa_{\pm}^2 - (\varepsilon_{\pm}^{(2)})^2 = 0$$

ou ainda:

$$\kappa_{\pm} = - \left( \frac{1}{2} (-\varepsilon_{\pm}^{(1)} + |\varepsilon_{\pm}|) \right)^{1/2}, \quad (\text{II-13})$$

onde está sendo levado em conta que  $\kappa_{\pm}$  é real e é um coeficiente de extinção. Na equação (II-13)  $\varepsilon_{\pm}^{(1)}$  e  $|\varepsilon_{\pm}|$  significam:

$$\varepsilon_{\pm}^{(1)} = \varepsilon_{xx}^{(1)} \mp \varepsilon_{xy}^{(2)}$$

$$|\varepsilon_{\pm}| = \left( (\varepsilon_{xx}^{(1)} \mp \varepsilon_{xy}^{(2)})^2 + (\varepsilon_{xx}^{(2)} \pm \varepsilon_{xy}^{(1)})^2 \right)^{1/2}.$$

O dicroísmo circular por unidade de comprimento do cristal consiste em:

$$\alpha_+ - \alpha_- = \frac{2\omega}{c} (\kappa_+ - \kappa_-) \quad (\text{II-14})$$

segundo equação (II-8).

### 3 - Efeito Voigt:

Consideramos, agora, propagação perpendicular ao campo magnético e supomos uma solução da forma

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(kx - \omega t)}.$$

A equação de propagação (II-4) se reduz a

$$-k^2 E_{Ox} \hat{x} + k^2 (E_{Ox} \hat{x} + E_{Oy} \hat{y} + E_{Oz} \hat{z}) = \frac{\omega^2}{c^2} \{ \hat{x} (\epsilon_{xx} E_{Ox} + \epsilon_{xy} E_{Oy}) + \hat{y} (-\epsilon_{xy} E_{Ox} + \epsilon_{xx} E_{Oy}) + \hat{z} \epsilon_{zz} E_{Oz} \} \quad (II-15)$$

Na equação (II-15) estão contidos dois modos de propagação no cristal:

(i) luz linearmente polarizada paralela ao campo magnético

$$k_{\parallel}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{zz}$$

$$E_{Ox}^{\parallel} = E_{Oy}^{\parallel} = 0$$

$$E_{Oz}^{\parallel} \neq 0$$

e

(ii) luz linearmente polarizada perpendicular ao campo magnético

$$k_{\perp}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left( \epsilon_{xx} + \frac{\epsilon_{xy}^2}{\epsilon_{xx}} \right)$$

$$\epsilon_{xx} E_{Ox}^{\perp} + \epsilon_{xy} E_{Oy}^{\perp} = 0$$

$$E_{Oz}^{\perp} = 0 \quad .$$

Podemos também definir os índices de refração complexos (ver equação (II-7)):

$$(n_{\parallel} - i\kappa_{\parallel})^2 \equiv \epsilon_{zz} \quad (II-16)$$

e

$$(n_{\perp} - i\kappa_{\perp})^2 \equiv \epsilon_{xx} + \frac{\epsilon_{xy}^2}{\epsilon_{xx}} \quad .$$

A diferença de fase que surge entre luz linearmente polarizada paralela e perpendicular ao campo magnético constitui o deslocamento de fase Voigt. A diferença de fase por unidade de comprimento do cristal é:

$$\delta = \frac{\omega}{c} (n_{\parallel} - n_{\perp}) \quad . \quad (\text{II-17})$$

Desenvolvendo as equações (II-16) obtemos:

$$(n_{\parallel}^2 - \kappa_{\parallel}^2) + i(-2n_{\parallel}\kappa_{\parallel}) = \epsilon_{zz}^{(1)} + i \epsilon_{zz}^{(2)} = \epsilon_{\parallel}^{(1)} + i \epsilon_{\parallel}^{(2)}$$

e

$$(n_{\perp}^2 - \kappa_{\perp}^2) + i(-2n_{\perp}\kappa_{\perp}) = \epsilon_{xx} + \frac{\epsilon_{xy}^2}{\epsilon_{xx}} = \epsilon_{\perp}^{(1)} + i \epsilon_{\perp}^{(2)} \quad , \quad (\text{II-18})$$

onde os índices (1) e (2) nas componentes do tensor constante dielétrica representam as partes real e imaginária, respectivamente.

Negligenciando absorção (como  $\kappa^2 \ll n^2$ ), obtemos:

$$(n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2) = \text{Re} \left( \epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \frac{\epsilon_{xy}^2}{\epsilon_{xx}} \right) \quad ,$$

onde Re indica que devemos tomar a parte real da expressão entre parênteses.

Podemos transformar a equação (II-17) para

$$\delta = \frac{\omega(n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2)}{c(n_{\parallel} + n_{\perp})} = \frac{\omega}{c} \frac{1}{(n_{\parallel} + n_{\perp})} \text{Re} \left( \epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \frac{\epsilon_{xy}^2}{\epsilon_{xx}} \right)$$

$$\delta = \frac{\omega}{2n_0 c} \text{Re} \left( \epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \frac{\epsilon_{xy}^2}{\epsilon_{xx}} \right) \quad , \quad (\text{II-19})$$

onde  $n_0$  é a média dos índices de refração para os dois modos de propagação ( $n_0 = (n_{\parallel} + n_{\perp})/2$ ).

#### 4 - Dicroísmo linear:

As equações (II-16) contêm o efeito de dicroísmo linear: luz propagando-se linearmente polarizada paralela a direção do campo magnético é, em geral, atenuada diferentemente da luz propagando-se linearmente polarizada perpendicular a direção do campo.

Eliminando  $n_{\parallel}$  e  $n_{\perp}$  das equações (II-18) obtemos, da mesma forma como foi obtida a equação (II-13):

$$\kappa_{\parallel} = - \left( \frac{1}{2} (-\epsilon_{\parallel}^{(1)} + |\epsilon_{\parallel}|) \right)^{1/2}$$

e

$$\kappa_{\perp} = - \left( \frac{1}{2} (-\epsilon_{\perp}^{(1)} + |\epsilon_{\perp}|) \right)^{1/2}, \quad (\text{II-20})$$

onde está sendo levado em conta que  $\kappa_{\parallel}$  e  $\kappa_{\perp}$  são reais e são coeficientes de extinção.

Usando as equações (II-18) e (II-20) obtemos:

$$\alpha_{\parallel} = \frac{2\omega}{c} \kappa_{\parallel} = - \frac{2\omega}{c} \left\{ \frac{1}{2} (-\epsilon_{zz}^{(1)} + ((\epsilon_{zz}^{(1)})^2 + (\epsilon_{zz}^{(2)})^2)^{1/2}) \right\}^{1/2}$$

e

$$\alpha_{\perp} = \frac{2\omega}{c} \kappa_{\perp} = - \frac{2\omega}{c} \left\{ \frac{1}{2} (-\epsilon_{xx}^{(1)} + \left( \frac{\epsilon_{xy}^{(1)}}{n_0} \right)^2 - \left( \frac{\epsilon_{xy}^{(2)}}{n_0} \right)^2 + \left( \left( \epsilon_{xx}^{(1)} + \left( \frac{\epsilon_{xy}^{(1)}}{n_0} \right)^2 - \left( \frac{\epsilon_{xy}^{(2)}}{n_0} \right)^2 \right)^2 + \left( \epsilon_{xx}^{(2)} + \frac{2\epsilon_{xy}^{(1)}\epsilon_{xy}^{(2)}}{n_0^2} \right)^2 \right)^{1/2} \right\}^{1/2} .$$

(II-21)

O dicroísmo linear, por unidade de comprimento do cristal, consiste na diferença dos coeficientes de absorção  $\alpha_{\parallel}$  e  $\alpha_{\perp}$ :

$$\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = \frac{2\omega}{c} (\kappa_{\parallel} - \kappa_{\perp}) \quad . \quad (\text{II-22})$$

## C A P Í T U L O   I I I

## TEORIA MICROSCÓPICA

Consideraremos inicialmente a forma geral do hamiltoniano que descreve o sistema. Este hamiltoniano já foi discutido em detalhe no trabalho de Gonçalves da Silva e Falicov<sup>28</sup>. O hamiltoniano é dado pela soma de três termos:

$$H = H_1 + H_2 + H_3 \quad (\text{III-1})$$

O primeiro termo,  $H_1$ , descreve as quasipartículas localizadas, que são altamente correlacionadas. É essencialmente da forma de uma soma de hamiltonianos iônicos centrados nos íons terras-raras, nos sítios da rede. O segundo termo,  $H_2$ , descreve as quasipartículas itinerantes, não correlacionadas. Este termo é da forma usual de um hamiltoniano de Bloch apropriado para as bandas de valência e condução do material em questão. O terceiro termo,  $H_3$ , descreve a interação coulombiana (blindada) entre quasipartículas localizadas e quasipartículas itinerantes.

Não incluímos em (III-1) diversos termos os quais embora importantes para absorção ótica tem somente uma importância indireta para efeitos magneto-óticos. Um destes termos, por exemplo, descreve os efeitos de relaxa-

ção da rede. Sabemos<sup>7</sup> que estes efeitos são importantes nas transições óticas nos materiais que estamos interessados, mas não são essenciais para a descrição das transições virtuais envolvidas no cálculo da polarizabilidade. As interações elétron-elétron que conduzem a formação de excitons, que devem ser incluídas, estão contidas no termo  $H_3$ .

Quando o sistema descrito pelo hamiltoniano (III-1) interage com radiação eletromagnética podem ocorrer três tipos de transições eletrônicas. Primeiro, transições envolvendo a excitação de elétrons dentro de um dado conjunto de orbitais localizados. Estas são basicamente transições intrainiônicas. Segundo, transições envolvendo a excitação de quasipartículas de banda, estas são transições intra e interbandas. Finalmente, existem as transições envolvendo a transferência de elétrons de orbitais localizados a estados itinerantes (ou vice-versa). (Para o cálculo da polarizabilidade nós estamos interessados somente em transições virtuais.) Levaremos em conta somente estas últimas transições neste trabalho como dando a maior contribuição às propriedades magneto-óticas dos calcogenetos de europio. Neste caso a interação do sistema com radiação eletromagnética, dentro da aproximação dipolar, é dado pelo operador dipolo de muitas partículas:

$$P_{\alpha} = \sum_{j\lambda} \sum_{iv} \{ p_{\alpha}(j\lambda, iv) c_{j\lambda}^{\dagger} d_{iv} + h.c. \} \quad , \quad (\text{III-2})$$

com

$$\alpha = x, y, z \quad .$$



Em (III-2)  $c_{j\lambda}^\dagger$  cria um elétron no estado (de uma partícula) de Wannier  $|j\lambda\rangle$  derivado dos autoestados de Bloch do hamiltoniano  $H_2$ . O índice  $j$  refere-se a célula da rede e o índice  $\lambda$  aos remanescentes números quânticos necessários para identificar o estado. O operador  $d_{iv}$ , por outro lado, destrói um elétron localizado no  $v$ -ésimo orbital do íon no  $i$ -ésimo sítio da rede. O elemento de matriz para o operador dipolo de uma partícula ligando estes dois estados é denotado por  $p_\alpha(j\lambda, iv)$ . Usando-se a equação (III-2) podemos agora calcular a polarizabilidade eletrônica que surge de transições eletrônicas do tipo quasipartícula localizada  $\leftrightarrow$  quasipartícula itinerante.

Definimos os autoestados e autovalores exatos do hamiltoniano  $H$  por

$$H|N\rangle = E_N|N\rangle \quad , \quad (\text{III-3})$$

e denotamos o estado fundamental por  $|0\rangle$ . De acordo com o tratamento de perturbação<sup>29</sup>, a polarizabilidade à temperatura  $T = 0$  é dada por:

$$\pi_{\alpha\beta}(\omega) = \sum_N \frac{\langle 0|P_\alpha|N\rangle\langle N|P_\beta|0\rangle}{E_N - E_0 - \hbar\omega} + \frac{\langle 0|P_\beta|N\rangle\langle N|P_\alpha|0\rangle}{E_N - E_0 + \hbar\omega} \quad . \quad (\text{III-4})$$

(Para temperaturas  $T \neq 0$  devemos generalizar esta expressão. Isto pode ser feito introduzindo as médias térmicas apropriadas.)

Consideramos, agora, os autoestados do hamiltoniano (III-1). Estamos tratando com um semicondutor magnético. O estado fundamental consiste numa coleção de íons numa configuração bem definida  $((4f)^7$  para um calcogeneto de Eu) com um momentum angular total  $J$  bem definido, bandas de valência preenchidas e bandas de condução vazias. Por simplicidade nos limitaremos a uma única banda de condução vazia. Situações mais gerais podem, obviamente, ser incorporadas ao nosso esquema. Os estados excitados necessários para o cálculo da polarizabilidade podem ser vistos da equação (III-2) consistirem em pares elétron-lacuna.

Vamos descrever primeiro as lacunas. Consideramos que o íon magnético esteja no  $i$ -ésimo sítio da rede. Seu estado fundamental é dado pelas regras de Hund (no caso do  $\text{Eu}^{++}$  o estado fundamental é  $^8S_{7/2}$ ). Denotamos a função de onda de muitos elétrons, que descreve este estado, por  $|iJ_O M_O\rangle$ . Se um elétron é removido do orbital- $(iv)$  encontramos:

$$d_{iv} |iJ_O M_O\rangle = \sum_{\mu JM} A_{\nu} (\mu JM | J_O M_O) |i\mu JM\rangle, \quad (\text{III-5})$$

onde  $|i\mu JM\rangle$  denota o estado do íon na configuração com uma lacuna presente. O índice  $\mu$  distingue entre os diferentes possíveis multipletes no estado final com mesmo momentum angular  $J$ . Definimos também  $\Lambda(\mu JM | J_O M_O)$  como a energia necessária para promover um elétron do estado fundamental

para o fundo da banda 5d deixando o íon no estado  $|i, \mu JM\rangle$ . Negligenciamos (daqui em diante) os detalhes da dinâmica da lacuna, incluindo seu tempo-de-vida finito. Estes efeitos de tempo-de-vida contribuem principalmente para o alargamento das linhas de absorção. Eles são levados em conta no fim do cálculo pela introdução de uma largura de linha fenomenológica.

Consideramos, agora, os estados dos elétrons. Com a absorção de um fóton um elétron localizado é promovido para a banda de condução, deixando atrás dele uma lacuna positiva. Esta lacuna cria um potencial coulombiano atrativo dentro do qual move-se o elétron. Nós supomos que este potencial seja independente do estado da lacuna e que o problema possa ser formulado em termos de que o hamiltoniano para o elétron seja o hamiltoniano de banda não perturbado mais um potencial coulombiano atrativo. Os autoestados e autovalores de uma partícula deste hamiltoniano são:

$$H(i) |n(i)\rangle = \epsilon_n |n(i)\rangle. \quad (\text{III-6})$$

Podemos, agora, dentro destas aproximações construir os estados intermediários necessários para o cálculo da polarizabilidade. Os estados intermediários são:

$$|i, \mu JM, n\rangle = \sum_{j\lambda} (j\lambda | n(i)\rangle) c_{j\lambda}^\dagger |i, \mu JM\rangle. \quad (\text{III-7})$$

Na equação (III-7),  $|i, \mu JM, n\rangle$  descreve a autofunção (aproximada), de muitas partículas, do hamiltoniano  $H$ , na qual existe uma lacuna no  $i$ -ésimo sítio da rede, o íon do sítio está no  $\mu$ -ésimo multiplete e tendo número quântico de momentum angular total  $J$  e número quântico da componente  $z$  do momentum angular total  $M$ , e o elétron estando no autoestado  $|n(i)\rangle$  do hamiltoniano de uma partícula  $H(i)$ . O estado  $|i, \mu JM, n\rangle$  é o autoestado (aproximado), de muitas partículas, do hamiltoniano  $H$ , no qual o íon está num estado como é descrito acima e a banda de condução está vazia.  $(j\lambda|n(i))$  indica o produto escalar da função de Wannier, derivada dos estados de banda na ausência da lacuna, e da função de onda do elétron na presença da lacuna.

A energia deste estado intermediário é:

$$E_{i, \mu JM, n} = E_0 + \epsilon_n + \Delta(\mu JM | J_0 M_0) \quad , \quad (\text{III-8})$$

onde  $E_0$  é a energia do estado fundamental de  $H$ ,  $\epsilon_n$  é a energia do elétron, na presença da lacuna, quando ele está no estado  $|n(i)\rangle$  e  $\Delta(\mu JM | J_0 M_0)$  é a energia necessária para promover um elétron do estado fundamental para o fundo da banda  $5d$ , deixando o íon no estado  $|i, \mu JM\rangle$ .

Podemos, agora, transformar a expressão da polarizabilidade (eq. (III-4)) para:

$$\pi_{\alpha\beta}(\omega) = \sum_{in} \sum_{\mu JM M_0} \rho(M_0) \left\{ \frac{(iJ_{O_0} M_0 | P_{\alpha} | i\mu JM, n) (i, \mu JM, n | P_{\beta} | iJ_{O_0} M_0)}{E_{i, \mu JM, n} - E_0 - \hbar\omega} \right. \\ \left. + \frac{(iJ_{O_0} M_0 | P_{\beta} | i, \mu JM, n) (i, \mu JM, n | P_{\alpha} | iJ_{O_0} M_0)}{E_{i, \mu JM, n} - E_0 + \hbar\omega} \right\}, \quad (\text{III-9})$$

onde  $\rho(M_0)$  é a probabilidade de encontrar o estado  $|J_{O_0} M_0\rangle$  ocupado. No estado fundamental  $\rho(M_0)$  depende da estrutura magnética assumida; na fase paramagnética  $\rho(M_0)$  é dado pelo fator de Boltzmann usual.

Usando as equações (III-9), (III-8), (III-7), (III-6), (III-5) e (III-2) obtemos:

$$\pi_{\alpha\beta}(\omega) = \sum_{in} \sum_{\mu JM M_0} \sum_{j\lambda\nu} \sum_{j'\lambda'\nu'} \rho(M_0) \\ \left\{ \frac{P_{\alpha}^*(j'\lambda', \nu') A_{\nu'}^*, (\mu JM | J_{O_0} M_0) (j'\lambda' | n(i)) P_{\beta}(j\lambda, \nu) A_{\nu} (\mu JM | J_{O_0} M_0)}{\epsilon_n + \Delta(\mu JM | J_{O_0} M_0) - \hbar\omega} \right. \\ \frac{(n(i) | j\lambda)}{\epsilon_n + \Delta(\mu JM | J_{O_0} M_0) - \hbar\omega} + \\ \left. + \frac{P_{\beta}^*(j'\lambda', \nu') A_{\nu'}^*, (\mu JM | J_{O_0} M_0) (j'\lambda' | n(i)) P_{\alpha}(j\lambda, \nu) A_{\nu} (\mu JM | J_{O_0} M_0)}{\epsilon_n + \Delta(\mu JM | J_{O_0} M_0) + \hbar\omega} \right. \\ \left. \frac{(n(i) | j\lambda)}{\epsilon_n + \Delta(\mu JM | J_{O_0} M_0) + \hbar\omega} \right\}. \quad (\text{III-10})$$

Considerando a equação (III-6) podemos escrever

$$\pi_{\alpha\beta}(\omega) = \sum_i \sum_{\mu J M M_0} \sum_{j\lambda\nu} \sum_{j'\lambda'\nu'} \rho(M_0) A_{\nu}(\mu J M | J_0 M_0)$$

$$A_{\nu}^*(\mu J M | J_0 M_0) \{ p_{\alpha}^*(j'\lambda', i\nu') p_{\beta}(j\lambda, i\nu) \}$$

$$\sum_n (j'\lambda' | \frac{1}{H(i) + \Delta(\mu J M | J_0 M_0) - i\omega} | n(i)) (n(i) | j\lambda)$$

$$+ p_{\beta}^*(j'\lambda', i\nu') p_{\alpha}(j\lambda, i\nu)$$

$$\sum_n (j'\lambda' | \frac{1}{H(i) + \Delta(\mu J M | J_0 M_0) + i\omega} | n(i)) (n(i) | j\lambda) \} . \quad (\text{III-11})$$

Usando o operador de Green de uma partícula<sup>30</sup>,

$G_i(z)$ :

$$G_i(z) = (z - H(i))^{-1}$$

ou, usando  $G_i(z)$  em termos dos projetores  $P_{n(i)} = |n(i)\rangle \langle n(i)|$ :

$$G_i(z) = \sum_n \frac{1}{z - H(i)} |n(i)\rangle \langle n(i)|$$

obtemos finalmente:

$$\begin{aligned}
\pi_{\alpha\beta}(\omega) = & - \sum_i \sum_{\mu J M M_0} \sum_{j\lambda\nu} \sum_{j'\lambda'\nu'} \rho(M_0) A_{\nu}(\mu J M | J_0 M_0) \times \\
& A_{\nu}^* (\mu J M | J_0 M_0) \{ p_{\beta}(j\lambda, i\nu) p_{\alpha}^*(j'\lambda', i\nu') \times \\
& (j'\lambda' | G_i(\hbar\omega - \Delta(\mu J M | J_0 M_0)) | j\lambda) + p_{\alpha}(j\lambda, i\nu) p_{\beta}^*(j'\lambda', i\nu') \times \\
& (j'\lambda' | G_i(-\hbar\omega - \Delta(\mu J M | J_0 M_0)) | j\lambda) \} . \quad (III-12)
\end{aligned}$$

No seguinte capítulo aplicaremos a expressão ge-  
 ral para a polarizabilidade (III-12) a um modelo simples  
 das transições e estados eletrônicos dos calcogenetos de  
 Eu.

## C A P Í T U L O   I V

## DESENVOLVIMENTO DO MODELO

Aplicaremos, agora, a teoria geral desenvolvida no capítulo III ao cálculo dos efeitos magneto-óticos para um modelo simples.

Consideramos que os ions  $\text{Eu}^{++}$  estejam no estado fundamental, segundo as regras de Hund, da configuração  $(4f)^7$ , ou seja, o termo  $^8S_{7/2}$ . Supomos que seja válido o acoplamento LS. Assim, os orbitais de uma partícula localizados terão como índices os números quânticos  $m$  e  $\sigma$ , os autovalores da componente  $z$  do momentum angular orbital e de spin, respectivamente. Descrevemos a remoção de um elétron de um destes orbitais, conforme eq. (III-5), através dos elementos de matriz:

$$\Lambda_{m\sigma}(\mu JM | J_0 M_0) = (i\mu JM | d_{i\mu\sigma} | iJ_0 M_0). \quad (\text{IV-1})$$

Os estados  $|iJ_0 M_0\rangle$  e  $|i\mu JM\rangle$  já foram definidos no capítulo anterior. No nosso caso  $J_0 = 7/2$ . Existe somente um multiplete no estado final que é acessível:  $^7F$ . Portanto não usaremos mais o índice  $\mu$ , que indicava os multiplétes no estado final  $|i\mu JM\rangle$ , pois tornou-se desnecessário.



Se o estado fundamental for  $J_0 = 7/2$  e  $M_0 = 5/2$  teremos, por exemplo:

$$|7/2 \ 5/2\rangle =$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{7}} \{ d_3^\dagger \ 1/2 \ d_2^\dagger \ 1/2 \ d_1^\dagger \ 1/2 \ d_0^\dagger \ 1/2 \ d_{-1}^\dagger \ 1/2 \ d_{-2}^\dagger \ 1/2 \ d_{-3}^\dagger \ -1/2 \ + \\ & + d_3^\dagger \ 1/2 \ d_2^\dagger \ 1/2 \ d_1^\dagger \ 1/2 \ d_0^\dagger \ 1/2 \ d_{-1}^\dagger \ 1/2 \ d_{-2}^\dagger \ -1/2 \ d_{-3}^\dagger \ 1/2 \ + \\ & + d_3^\dagger \ 1/2 \ d_2^\dagger \ 1/2 \ d_1^\dagger \ 1/2 \ d_0^\dagger \ 1/2 \ d_{-1}^\dagger \ -1/2 \ d_{-2}^\dagger \ 1/2 \ d_{-3}^\dagger \ 1/2 \ + \\ & + d_3^\dagger \ 1/2 \ d_2^\dagger \ 1/2 \ d_1^\dagger \ 1/2 \ d_0^\dagger \ -1/2 \ d_{-1}^\dagger \ 1/2 \ d_{-2}^\dagger \ 1/2 \ d_{-3}^\dagger \ 1/2 \ + \\ & + d_3^\dagger \ 1/2 \ d_2^\dagger \ 1/2 \ d_1^\dagger \ -1/2 \ d_0^\dagger \ 1/2 \ d_{-1}^\dagger \ 1/2 \ d_{-2}^\dagger \ 1/2 \ d_{-3}^\dagger \ 1/2 \ + \\ & + d_3^\dagger \ 1/2 \ d_2^\dagger \ -1/2 \ d_1^\dagger \ 1/2 \ d_0^\dagger \ 1/2 \ d_{-1}^\dagger \ 1/2 \ d_{-2}^\dagger \ 1/2 \ d_{-3}^\dagger \ 1/2 \ + \\ & + d_3^\dagger \ -1/2 \ d_2^\dagger \ 1/2 \ d_1^\dagger \ 1/2 \ d_0^\dagger \ 1/2 \ d_{-1}^\dagger \ 1/2 \ d_{-2}^\dagger \ 1/2 \ d_{-3}^\dagger \ 1/2 \} |vac). \end{aligned}$$

(IV-2)

Se um spin "para cima" for destruído podemos ver que o estado final terá, segundo as regras de Hund,  $L = 3$  e

$S = 3$ , e também terá  $M_S = \frac{5}{2} - \frac{1}{2} = 2$  e  $M_L = -m$ , então:

$$d_{\frac{1}{2}}^{m\frac{1}{2}} |7/2 \ 5/2\rangle = (-1)^{m+1} \sqrt{\frac{6}{7}} |L=3, M_L=-m, S=3, M_S=2\rangle. \quad (\text{IV-3})$$

Os coeficientes  $\Lambda_{m\sigma}(JM|J_O M_O)$  são proporcionais aos símbolos  $-3J^{31}$ . Neste exemplo:

$$\begin{aligned} \Lambda_{\frac{1}{2}}^{m\frac{1}{2}}(JM|7/2 \ 5/2) &= (-1)^{m+1} \sqrt{\frac{6}{7}} (JM|3, -m, 3, 2) \\ &= (-1)^{J+1} \left(\frac{6(2J+1)}{7}\right)^{1/2} \begin{pmatrix} 3 & 3 & J \\ m & -2 & M \end{pmatrix}. \quad (\text{IV-4}) \end{aligned}$$

Consideramos como banda de condução a banda  $5d$  que, como já foi mencionado anteriormente no capítulo I, é separada, pelo campo cristalino, numa sub-banda  $t_{2g}$  mais baixa e numa sub-banda  $e_g$  mais alta. Nós trataremos aqui somente a sub-banda mais baixa  $5dt_{2g}$ . Os estados de Wannier da banda terão, em adição ao índice de sítio da rede, os índices dos números quânticos  $\gamma$  e  $\tau$ . O número quântico  $\tau$  é o índice de spin usual. O número quântico  $\gamma$  indica o caráter de simetria orbital dos orbitais  $5dt_{2g}$ :  $xy$ ,  $yz$  e  $xz$ . Desprezamos neste tratamento a interação spin-órbita, considerando apenas os efeitos do campo cristalino.

Fazemos, agora, uma importante aproximação relativa aos elementos de matriz do momento de dipolo:

$$p_{\alpha}(j\lambda, i\nu) = p_{\alpha}(j\gamma\tau, i\mu\sigma) \cong \delta_{ji} \delta_{\tau\sigma} p_{\alpha}(\gamma, m) , \quad (\text{IV-5})$$

onde  $\delta_{ji}$  indica que durante a interação o elétron não sai da célula do íon de origem, e  $\delta_{\tau\sigma}$  indica que a interação existente não induz troca de spin.

Esta é provavelmente a aproximação mais drástica do nosso cálculo. Esta aproximação não é consistente com alguns resultados experimentais para os calcogenetos de Eu, em particular, o deslocamento do "edge" da banda com a temperatura e campos aplicados, pois uma completa localização do elétron excitado não conduziria ao deslocamento do "edge" de absorção com o ordenamento magnético. Porém esta aproximação não afeta qualitativamente o cálculo dos efeitos magneto-óticos.

Com esta aproximação podemos transformar a equação (III-12) para

$$\pi_{\alpha\beta}(\omega) = - \sum_{i, JMM_O} \sum_{\gamma m\sigma} \sum_{\gamma' m'\sigma'} \rho(M_O) \Lambda_{m\sigma}(JM|J_O M_O) \times$$

$$\Lambda_{m'\sigma'}^*(JM|J_O M_O) \{ p_{\beta}(\gamma, m) p_{\alpha}^*(\gamma', m') \} \times$$

$$(i\gamma'\sigma' | G_i (\mathcal{H}\omega - \Delta(JM|J_O M_O)) | i\gamma\sigma) + p_{\alpha}(\gamma, m) p_{\beta}^*(\gamma', m') \times$$

$$(i\gamma'\sigma' | G_i (-\mathcal{H}\omega - \Delta(JM|J_O M_O)) | i\gamma\sigma) \} . \quad (\text{IV-6})$$

Devido a periodicidade dos elementos de matriz do operador de Green, nesta equação, é suficiente considerarmos um sítio: o sítio zero. Assim, podemos transformar a equação (IV-6) para

$$\begin{aligned} \pi_{\alpha\beta}(\omega) = & -N \sum_{JMM_0} \sum_{\gamma mm'\sigma} \rho(M_0) A_{m\sigma}(JM|J_0 M_0) A_{m'\sigma}^*(JM|J_0 M_0) \times \\ & \{ p_{\beta}(\gamma, m) p_{\alpha}^*(\gamma, m') (0\gamma\sigma | G_0(\hbar\omega - \Delta(JM|J_0 M_0)) | 0\gamma\sigma) + \\ & + p_{\alpha}(\gamma, m) p_{\beta}^*(\gamma, m') (0\gamma\sigma | G_0(-\hbar\omega - \Delta(JM|J_0 M_0)) | 0\gamma\sigma) \}. \quad (IV-7) \end{aligned}$$

Na equação (IV-7),  $N$  é o número de íons magnéticos por unidade de volume.

Fazemos mais duas aproximações. Negligenciamos o desdobramento dos níveis localizados devido ao campo de troca, assim colocamos  $\Delta(JM|J_0 M_0) \approx \Delta_J$ . Consideramos também que as sub-bandas permaneçam degeneradas, ou seja, negligenciamos a influência do campo magnético nos estados de banda. Esta última aproximação significa que nós não consideramos uma pequena contribuição aos efeitos magneto-óticos. Pershan<sup>32</sup> supôs que esta contribuição é negligenciável para os semicondutores magnéticos.

Levando em conta estas aproximações transformamos a equação (IV-7) para:

$$\pi_{\alpha\beta}(\omega) = -N \sum_{J, M_0} \rho(M_0) \{ T_{\alpha\beta}(J; M_0) (0 | G(\hbar\omega - \Delta_J) | 0) + T_{\alpha\beta}^*(J; M_0) (0 | G(-\hbar\omega - \Delta_J) | 0) \} \quad (IV-8)$$

Os coeficientes  $T_{\alpha\beta}(J; M_0)$  são dados por

$$T_{\alpha\beta}(J; M_0) = \sum_{\gamma\sigma} R_{\alpha\beta}^{\gamma\sigma}(J; M_0) \quad (IV-9)$$

com

$$\begin{aligned} R_{\alpha\beta}^{\gamma\sigma}(J; M_0) &= \sum_{Mmm'} A_{m\sigma}(JM | 7/2 M_0) A_{m'\sigma}(JM | 7/2 M_0) p_{\beta}(\gamma, m) p_{\alpha}^*(\gamma, m') \\ &= \sum_{M=0}^J \{ A_{m\sigma}(JM | 7/2 M_0) \}^2 p_{\beta}(\gamma, m) p_{\alpha}^*(\gamma, m) \quad ; \quad (IV-10) \end{aligned}$$

se tomarmos a relação (IV-4) verificamos que em cada caso (para um dado  $M_0$ ) o índice  $m$  estará vinculado a  $M$  através do símbolo  $-3J$  correspondente.

Existe uma simetria entre os coeficientes  $A_{m\sigma}(JM | 7/2 M_0)$  e  $A_{-m-\sigma}(J-M | 7/2 -M_0)$  tal que, se fizermos as trocas:  $m \rightarrow -m$ ,  $\sigma \rightarrow -\sigma$ ,  $M \rightarrow -M$  e  $M_0 \rightarrow -M_0$ , os coeficientes são iguais se  $J$  é par e trocam de sinal se  $J$  é ímpar. Esta simetria induz o seguinte:

$$T_{xx}(J; M_0) = T_{xx}(J; -M_0) \quad ,$$

$$T_{xy}(J; M_0) = -T_{xy}(J; -M_0)$$

e

$$T_{zz}(J; M_0) = T_{zz}(J; -M_0) \quad .$$

Nós calculamos os coeficientes  $T_{\alpha\beta}(J;M_0)$ , os quais podem ser encontrados na tabela 1.

O estado  $|0\rangle$ , que aparece na equação (IV-8), refere-se a função de Wannier centrada na origem. O operador de Green  $G(z)$  é calculado para o caso da lacuna também na célula de origem.

Devemos, agora, discutir os auto estados (de uma partícula) do elétron na banda de condução. Como não estamos interessados nos detalhes destes estados fazemos uma aproximação muito simples. Como é bem conhecido<sup>30</sup> o operador de Green  $G(z)$  obedece à equação:

$$G(z) = G_0(z) + G_0(z)V G(z) \quad , \quad (\text{IV-11})$$

onde

$$G_0(z) = (z - H_0)^{-1}$$

e

$$G(z) = \{z - (H_0 + V)\}^{-1} \quad . \quad (\text{IV-12})$$

Aqui o hamiltoniano  $H_0$  é o hamiltoniano (de uma partícula) de banda na ausência da lacuna e o potencial  $V$  é o potencial de Coulomb criado pela lacuna central. Esta hipótese, embora não muito realística, é consistente com nosso tratamento dos elementos de matriz do momento de dipolo elétrico. Nós encontramos:

$$\langle 0 | G(z) | 0 \rangle = \frac{1}{1 - V \langle 0 | G_0(z) | 0 \rangle} \langle 0 | G_0(z) | 0 \rangle, \quad (\text{IV-13})$$

onde é usado  $V$  para indicar também o elemento de matriz do potencial. A função  $\langle 0 | G_0(z) | 0 \rangle$  depende da densidade de estados de banda usada. Para uma densidade de estados semi-circular<sup>33</sup> :

$$\rho(\epsilon) = \begin{cases} \frac{2}{\pi w^2} (w^2 - (\epsilon - \epsilon_0)^2)^{1/2} & |\epsilon - \epsilon_0| \leq w \\ 0 & |\epsilon - \epsilon_0| > w, \end{cases} \quad (\text{IV-14})$$

e como

$$\rho(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle 0 | G_0(z) | 0 \rangle$$

(onde  $\text{Im}$  indica a parte imaginária do elemento de matriz), encontramos:

$$\langle 0 | G_0(z) | 0 \rangle = \frac{2}{w^2} \{ (z - \epsilon_0) - ((z - \epsilon_0)^2 - w^2)^{1/2} \}. \quad (\text{IV-15})$$

Por definição:

$$\langle 0 | G_0(z) | 0 \rangle \equiv F_0(z)$$

e

$$\langle 0 | G(z) | 0 \rangle \equiv F(z) \quad (\text{IV-16})$$

portanto, tendo em vista a equação (IV-13), obtemos:

$$F(z) = F_0(z) + F_0(z) V F(z),$$

onde  $V$  indica o elemento de matriz do potencial.

A condição para que se separe um estado da banda de condução é:

$$|V| > \frac{w}{2}$$

onde  $w$  é a meia largura de banda. Este estado está a uma energia

$$E_x = -w - V - \frac{w^2}{4V}$$

abaixo do fundo da banda de condução, desde que  $V < 0$ .

Para determinar os parâmetros que entram nesta equação nós empregamos a descrição de Kasuya<sup>24</sup> para o exciton magnético: uma banda  $5dt_{2g}$  larga da qual um forte campo de Coulomb separa um estado de exciton bem abaixo da banda de condução. Tendo em vista a altamente idealizada densidade de estados, que estamos empregando, tomamos valores para  $w$  e  $V$  da ordem de grandeza das estimativas. Assim nós tomamos:

$$w = 1,60 \text{ eV}$$

$$V = -2,00 \text{ eV}$$

$$E_x = 0,80 \text{ eV} .$$

O centro da banda de condução,  $\epsilon_0$ , é deixado como um parâmetro ajustável a ser determinado fenomenologicamente.

Obtemos as energias  $\Lambda_J$  de informação espectroscópica do íon livre<sup>34</sup>. Elas são dadas na tabela 2.



No seguinte capítulo usaremos a equação (IV-8) para calcular o tensor dielétrico dependente da frequência  $\omega$ , finalmente, usaremos os resultados do capítulo II para calcular os efeitos magneto-óticos para os calcogenetos de Eu.

## C A P Í T U L O V

## CÁLCULOS E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Sabemos, da eletrodinâmica clássica, que existe a seguinte relação entre o tensor polarizabilidade e o tensor dielétrico:

$$\underline{\underline{\epsilon}}(\omega) = \underline{\underline{1}} + 4\pi \underline{\underline{\pi}}(\omega) \quad , \quad (V-1)$$

onde  $\underline{\underline{1}}$  é o tensor identidade e  $\underline{\underline{\pi}}(\omega)$  é o tensor polarizabilidade total. Obviamente, o tensor polarizabilidade exibe as mesmas propriedades de simetria do tensor dielétrico.

Podemos separar o tensor polarizabilidade total em duas partes:

$$\underline{\underline{\pi}}(\omega) = \underline{\underline{\pi}}^{4f-5d}(\omega) + \underline{\underline{\pi}}_{\text{resto}}(\omega) \quad , \quad (V-2)$$

sendo que  $\underline{\underline{\pi}}^{4f-5d}(\omega)$  é a polarizabilidade eletrônica que calculamos e  $\underline{\underline{\pi}}_{\text{resto}}(\omega)$  são as contribuições restantes para a polarizabilidade total. Colocando:

$$\underline{\underline{\epsilon}}_O(\omega) = \underline{\underline{1}} + 4\pi \underline{\underline{\pi}}_{\text{resto}}(\omega)$$

temos

$$\underline{\underline{\epsilon}}(\omega) = \underline{\underline{\epsilon}}_O(\omega) + 4\pi \underline{\underline{\pi}}^{4f-5d}(\omega) .$$

Se estamos na faixa de ressonância das transições 4f-5d e incluímos em  $\pi^{4f-5d}(\omega)$  todas as transições importantes nesta região de frequências, então podemos supor que:

$$(\underline{\epsilon})_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 + 4\pi(\pi^{4f-5d}(\omega))_{\alpha\beta} & \text{para } \alpha = \beta \\ 4\pi(\pi^{4f-5d}(\omega))_{\alpha\beta} & \text{para } \alpha \neq \beta \end{cases} \quad (V-3)$$

Usando as equações (IV-8), (IV-16) e (V-3) encontramos

$$\begin{aligned} \epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = 1 - 4\pi N \sum_{JM_0} \rho(M_0) \{ T_{\alpha\beta}(J; M_0) F(\mathcal{N}\omega - \Lambda_J) + \\ + T_{\alpha\beta}^*(J; M_0) F(-\mathcal{N}\omega - \Lambda_J) \} \quad \text{para } \alpha = \beta \end{aligned}$$

e (V-4)

$$\begin{aligned} \epsilon_{\alpha\beta}(\omega) = - 4\pi N \sum_{JM_0} \rho(M_0) \{ T_{\alpha\beta}(J; M_0) F(\mathcal{N}\omega - \Lambda_J) + \\ + T_{\alpha\beta}^*(J; M_0) F(-\mathcal{N}\omega - \Lambda_J) \} \quad \text{para } \alpha \neq \beta \end{aligned}$$

Podemos usar as equações (II-11) (ângulo de rotação de Faraday) e (II-19) (deslocamento de fase Voigt) se houver pequena absorção, ou seja, quando a parte imaginária do índice de refração,  $\kappa$ , for muito menor que a parte real,

n, do mesmo. Do resultado experimental de Suits e Argyle<sup>12</sup> temos que o coeficiente de absorção é

$$\alpha \approx 1,3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad \text{para } \lambda = 4,8 \times 10^{-5} \text{ cm} .$$

Tendo em vista que  $\alpha = \frac{2\omega}{c} \kappa$ , obtemos  $\kappa \approx 0,5$ . Desde que  $n \geq 2,0$ , podemos certamente usar as equações (II-11) e (II-19).

### 1. Efeito Faraday:

Com o conhecimento da expressão para  $\epsilon_{xy}(\omega)$  (equação (V-4)) podemos agora calcular o ângulo de rotação de Faraday, por unidade de comprimento do cristal:

$$\theta = - \frac{\omega}{2n_0 c} \text{Im } \epsilon_{xy}(\omega) . \quad (\text{II-11})$$

Calculamos os coeficientes  $T_{\alpha\beta}(J;M_0)$ , que podem ser encontrados na tabela 1. Podemos verificar da tabela 1 que os coeficientes  $T_{xy}(J;M_0)$  são imaginários puros, portanto:  $T_{xy}(J;M_0) = -T_{xy}^*(J;M_0)$ . Obtemos, assim, a seguinte expressão para  $\epsilon_{xy}(\omega)$ :

$$\epsilon_{xy}(\omega) = -4\pi N \sum_{J;M_0} \rho(M_0) T_{xy}(J;M_0) \{ F(\hbar\omega - \Lambda_J) - F(-\hbar\omega - \Lambda_J) \} . \quad (\text{V-5})$$

Como os coeficientes  $T_{xy}(J;M_O)$  são imaginários puros e necessitamos de  $\text{Im } \epsilon_{xy}(\omega)$  para o cálculo do ângulo de rotação de Faraday,  $\theta$ , devemos usar a parte real das funções  $F(\hbar\omega - \Delta_J)$  e  $F(-\hbar\omega - \Delta_J)$ :

$$\text{Im } \epsilon_{xy}(\omega) = -4\pi N \sum_{J;M_O} \rho(M_O) \text{Im } T_{xy}(J;M_O) \times$$

$$\text{Re}\{F(\hbar\omega - \Delta_J) - F(-\hbar\omega - \Delta_J)\} \quad . \quad (V-6)$$

1-a Fase paramagnética:

Na fase paramagnética, a probabilidade  $\rho(M_O)$  de encontrar o estado  $|J_O M_O\rangle$  ocupado é dada pelo fator de Boltzmann:

$$\rho(M_O) = \frac{\exp(-g\mu_B M_O B/k_B T)}{Z} \quad , \quad (V-7)$$

onde  $Z$  é a função partição de energia;  $Z = \sum_{M_O=-7/2}^{7/2} \exp(-g\mu_B M_O B/k_B T)$ ,  $g$  é denominado fator  $g$ ,  $\mu_B$  é o magneton de Bohr,  $B$  é o campo magnético,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

Para  $g = 2$ ,  $M_O = 7/2$ ,  $\mu_B = 9,27 \times 10^{-21} \text{ erg-G}^{-1}$ ,  $B = 10^4 \text{ G}$  e  $T = 300^\circ \text{K}$  ( $k_B T \cong 4 \times 10^{-14} \text{ erg}$ ) temos

$$\frac{g\mu_B M_O B}{k_B T} = 1,62 \times 10^{-2} \ll 1$$

portanto, podemos usar a aproximação

$$e^{-x} = 1 - x \quad .$$

Assim obtemos para a função partição

$$Z = \sum_{M_0 = -7/2}^{7/2} \left( 1 - \frac{g\mu_B M_0 B}{k_B T} \right) = 8 + O(B^2)$$

e para  $\rho(M_0)$

$$\rho(M_0) = \frac{1}{8} \left( 1 - \frac{g\mu_B M_0 B}{k_B T} \right) \quad .$$

Tendo em vista a expressão (V-6) para  $\epsilon_{xy}(\omega)$  podemos ver que necessitamos da soma

$$\sum_{M_0 = -7/2}^{7/2} \rho(M_0) T_{xy}(J; M_0) = \sum_{M_0 = -7/2}^{7/2} \frac{1}{8} \left( 1 - \frac{g\mu_B M_0 B}{k_B T} \right) T_{xy}(J; M_0)$$

para o cálculo de  $\epsilon_{xy}(\omega)$  porém, devido à relações de simetria:  $T_{xy}(J; M_0) = -T_{xy}(J; -M_0)$ , então

$$\sum_{M_0 = -7/2}^{7/2} \rho(M_0) T_{xy}(J; M_0) = - \frac{g\mu_B B}{8k_B T} \sum_{M_0 = -7/2}^{7/2} M_0 T_{xy}(J; M_0) \quad . \quad (V-8)$$

Usando as equações (II-11), (V-6) e (V-8) obtemos a seguinte expressão para o ângulo de rotação de Faraday, por unidade de comprimento do cristal:

$$\theta = - \frac{\pi N \omega g \mu_B}{4 n_o c k_B T} \sum_{J=0}^6 \sum_{M_o=-7/2}^{7/2} M_o \operatorname{Im} T_{xy}(J; M_o) \times$$

$$\operatorname{Re}\{F(\mathcal{H}\omega - \Delta_J) - F(-\mathcal{H}\omega - \Delta_J)\} . \quad (\text{V-9})$$

A constante de Verdet é o ângulo de rotação de Faraday, por unidade de comprimento do cristal e por unidade de campo magnético. Portanto, a constante de Verdet é dada por:

$$V = \frac{\theta}{B} = - \frac{\pi N g \mu_B \omega}{4 n_o c k_B T} \sum_{J=0}^6 \sum_{M_o=-7/2}^{7/2} M_o T_{xy}(J; M_o) \times$$

$$\operatorname{Re}\{F(\mathcal{H}\omega - \Delta_J) - F(-\mathcal{H}\omega - \Delta_J)\} . \quad (\text{V-10})$$

Podemos verificar na tabela 1 que os coeficientes  $T_{\alpha\beta}(J; M_o)$  estão em unidades de  $|(4f|er|5d)|^2$ , que para efeitos de notação usaremos como o símbolo  $|\Lambda|^2$ . Podemos definir  $\bar{T}_{xy}(J; M_o)$  como sendo:

$$T_{xy}(J; M_o) \equiv \bar{T}_{xy}(J; M_o) |\Lambda|^2 .$$

Transformamos a expressão da constante de Verdet (eq. (V-10)) para

$$V = - \frac{\pi N g \mu_B}{4 c \lambda k_B T} \frac{|\Lambda|^2}{n_o} S_{xy}^P(\omega) \quad (\text{V-11})$$

com

$$S_{XY}^P(\omega) \equiv \sum_{J=0}^6 \sum_{M_O=-7/2}^{7/2} \chi_{\omega M_O} \bar{T}_{XY}(J; M_O) \times$$

$$\text{Re}\{F(\chi_{\omega-\Lambda_J}) - F(-\chi_{\omega-\Lambda_J})\} .$$

Na expressão para  $V$ ,  $N$  é o número de ions  $\text{Eu}^{++}$  por unidade de volume. Para o  $\text{EuSe}$  o parâmetro de rede é igual a  $a = 6,2 \text{ \AA}$  e sabemos que na estrutura cúbica de face centrada existem 4 átomos por célula unitária, então

$$N = \frac{4}{(6,2 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = 1,69 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} .$$

$|(4f|er|5d)|^2$  fica como um parâmetro ajustável no nosso cálculo. A integral  $(4f|er|5d)$  tem unidades de  $ea_0$  ( $e =$  carga do elétron,  $a_0 =$  raio de Bohr), portanto  $|\Lambda|^2$  é expresso em unidades de  $(ea_0)^2$ .

Colocando os valores dos diversos parâmetros do coeficiente da constante de Verdet encontramos

$$V = - 4,21 \frac{|\Lambda|^2}{n_0} S_{XY}^P(\omega) \left( \frac{\text{min}}{\text{cm-G}} \right) , \quad (V-12)$$

à temperatura de  $300^\circ\text{K}$ .

Calculamos a função  $S_{XY}^P(\omega)$  numericamente usando o intervalo de energia de 1,5 a 3,5 eV.



## 1-b Fase ferromagnética:

O campo magnético interno  $B$  é

$$B = 4\pi M_S = 4\pi n_B N \mu_B \quad , \quad (V-13)$$

onde  $M_S$  é a magnetização de saturação ( $T = 0^{\circ}\text{K}$ ),  $n_B$  é o número efetivo de magnetons de Bohr,  $\mu_B$ , e  $N$  é o número de íons magnéticos por unidade de volume.

Se queremos que o campo magnético interno aponte na direção  $+z$  o momentum angular deve apontar na direção  $-z$ . Portanto,  $M_O = -7/2$  e  $n_B = -7$ . Assim na fase ferromagnética a probabilidade do estado  $|J_O M_O\rangle$  estar ocupado é

$$\rho(M_O) = \begin{cases} 1 & \text{se } M_O = -7/2 \\ 0 & \text{se } M_O \neq -7/2 \end{cases} \quad . \quad (V-14)$$

Como estamos interessados na constante de Verdet, usamos a expressão para o ângulo de rotação de Faraday (equação (II-11)) e a expressão do campo magnético interno (equação (V-13)) para

$$V = \frac{\theta}{B} = \frac{\theta}{4\pi n_B N \mu_B} = - \frac{\omega}{8\pi n_O c n_B N \mu_B} \text{Im } \epsilon_{XY}(\omega) \quad , \quad (V-15)$$

onde  $\text{Im } \epsilon_{XY}(\omega)$  (equação V-6) nesta fase magnética é (segundo equação (V-14))

$$\text{Im } \varepsilon_{xy}(\omega) = -4\pi N \sum_{J=0}^6 \text{Im } T_{xy}(J; -7/2) \times$$

$$\text{Re}\{F(\mathcal{H}\omega - \Lambda_J) - F(-\mathcal{H}\omega - \Lambda_J)\}$$

e a constante de Verdet  $\tilde{e}$

$$V = \frac{\omega |\Delta|^2}{2n_o c n_B \mu_B} \sum_{J=0}^6 \text{Im } \bar{T}_{xy}(J; -7/2) \text{Re}\{F(\mathcal{H}\omega - \Lambda_J) - F(-\mathcal{H}\omega - \Lambda_J)\}$$

(onde usamos a definição:  $T_{xy}(J; -7/2) \equiv \bar{T}_{xy}(J; -7/2) |\Lambda|^2$ ) ou

$$V = \frac{1}{2n_B \mu_B c \mathcal{H}} \frac{|\Delta|^2}{n_o} \sum_{J=0}^6 \mathcal{H}\omega \text{Im } \bar{T}_{xy}(J; -7/2) \times$$

$$\text{Re}\{F(\mathcal{H}\omega - \Lambda_J) - F(-\mathcal{H}\omega - \Lambda_J)\} . \quad (V-16)$$

Usando os valores numéricos dos diversos parâmetros do coeficiente de  $V$  encontramos o resultado:

$$V = -1,71 \times 10^4 \frac{|\Delta|^2}{n_o} S_{xy}^F(\omega) \left(\frac{\text{min}}{\text{G-cm}}\right)$$

com

(V-17)

$$S_{xy}^F(\omega) \equiv \sum_{J=0}^6 \mathcal{H}\omega \text{Im } \bar{T}_{xy}(J; -7/2) \text{Re}\{F(\mathcal{H}\omega - \Lambda_J) - F(-\mathcal{H}\omega - \Lambda_J)\} .$$

Calculamos a função  $S_{xy}^F(\omega)$  numericamente usando o mesmo intervalo de energia que usamos no cálculo da constante de Verdet na fase paramagnética.

## 2. Efeito Voigt:

Podemos, agora, calcular o deslocamento de fase Voigt com o conhecimento da expressão para as componentes do tensor dielétrico (equações (V-4))

$$\delta = \frac{\omega}{2n_o c} \operatorname{Re} \left( \epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \frac{\epsilon_{xy}^2}{\epsilon_{xx}} \right). \quad (\text{II-18})$$

É possível fazermos a aproximação para  $\epsilon_{xx}$  no denominador da expressão de  $\delta$ :  $\epsilon_{xx} \approx n_o^2$ . Então:

$$\delta = \frac{\omega}{2n_o c} \operatorname{Re} \left( \epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \frac{\epsilon_{xy}^2}{n_o^2} \right). \quad (\text{V-18})$$

Esta expressão pode ser separada em duas partes para conveniência de cálculo:

$$\delta_1 = \frac{\omega}{2n_o c} \operatorname{Re} (\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx})$$

e (V-19)

$$\delta_2 = - \frac{\omega}{2n_o^3 c} \operatorname{Re} (\epsilon_{xy}^2).$$

Podemos verificar na tabela 1 que os coeficientes  $T_{xx}(J;M_o)$  e  $T_{zz}(J;M_o)$  são reais. Portanto, segundo as equações (V-4) temos:

$$\epsilon_{xx}(\omega) = 1 - 4\pi N \sum_{JM_0} \rho(M_0) T_{xx}(J; M_0) \{F(\omega - \Lambda_J) + F(-\omega - \Lambda_J)\}$$

e (V-20)

$$\epsilon_{zz}(\omega) = 1 - 4\pi N \sum_{JM_0} \rho(M_0) T_{zz}(J; M_0) \{F(\omega - \Lambda_J) + F(-\omega - \Lambda_J)\}.$$

Como os coeficientes  $T_{xx}(J; M_0)$  e  $T_{zz}(J; M_0)$  são reais devemos usar a parte real das funções  $F(\omega - \Lambda_J)$  e  $F(-\omega - \Lambda_J)$  no cálculo de  $\delta_1$ :

$$\delta_1 = \frac{\omega}{2n_0^3 c} \operatorname{Re}(\epsilon_{zz}(\omega) - \epsilon_{xx}(\omega)) = -\frac{2\pi N \omega}{n_0^3 c} \sum_{J, M_0} \rho(M_0) \times$$

$$\{T_{zz}(J; M_0) - T_{xx}(J; M_0)\} \operatorname{Re}\{F(\omega - \Lambda_J) + F(-\omega - \Lambda_J)\}. \quad (V-21)$$

Usando a expressão de  $\epsilon_{xy}^2$  obtemos para  $\delta_2$  (segundo eq. (V-19)):

$$\delta_2 = -\frac{\omega}{2n_0^3 c} \operatorname{Re} \epsilon_{xy}^2 = -\frac{\omega}{2n_0^3 c} \operatorname{Re}\{(\epsilon_{xy}^{(1)})^2 - (\epsilon_{xy}^{(2)})^2 + 2i \epsilon_{xy}^{(1)} \epsilon_{xy}^{(2)}\}$$

$$= -\frac{\omega}{2n_0^3 c} \{(\epsilon_{xy}^{(1)})^2 - (\epsilon_{xy}^{(2)})^2\}, \quad (V-22)$$

onde os índices (1) e (2) indicam as partes real e imaginária de  $\epsilon_{xy}(\omega)$ , respectivamente.

Como os coeficientes  $T_{xy}(J;M_O)$  são imaginários puros,  $\epsilon_{xy}^{(1)}$  será dada pelo produto de  $T_{xy}(J;M_O)$  pela parte imaginária das funções  $F(\mathcal{H}\omega - \Delta_J)$  e  $F(-\mathcal{H}\omega - \Delta_J)$  e,  $\epsilon_{xy}^{(2)}$  pelo produto de  $T_{xy}(J;M_O)$  pela parte real das funções  $F(\mathcal{H}\omega - \Delta_J)$  e  $F(-\mathcal{H}\omega - \Delta_J)$ :

$$\epsilon_{xy}^{(1)}(\omega) = 4\pi N \sum_{JM_O} \rho(M_O) T_{xy}(J;M_O) \text{Im}\{F(\mathcal{H}\omega - \Delta_J) - F(-\mathcal{H}\omega - \Delta_J)\}$$

e

(V-23)

$$\epsilon_{xy}^{(2)}(\omega) = -4\pi N \sum_{JM_O} \rho(M_O) T_{xy}(J;M_O) \text{Re}\{F(\mathcal{H}\omega - \Delta_J) - F(-\mathcal{H}\omega - \Delta_J)\} .$$

## 2-a Fase paramagnética:

Como mostramos na seção 1-a acima, na fase paramagnética  $\rho(M_O)$  é

$$\rho(M_O) = \frac{\exp(-g\mu_B M_O B/k_B T)}{\sum_{M_O} \exp(-g\mu_B M_O B/k_B T)} . \quad (V-7)$$

Com as condições que usamos naquela seção vale a aproximação

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2} ,$$

assim aproximamos a função partição de energia para

$$z = \sum_{M_O=-7/2}^{7/2} \left\{ 1 - \frac{g\mu_B M_O B}{k_B T} + \frac{1}{2} \left( \frac{g\mu_B M_O B}{k_B T} \right)^2 \right\} =$$

$$= 8 + 21 \left( \frac{g\mu_B B}{k_B T} \right)^2 + 0(B^3)$$

e  $\rho(M_O)$  para

$$\rho(M_O) = \frac{1 - \frac{g\mu_B M_O B}{k_B T} + \frac{1}{2} \left( \frac{g\mu_B M_O B}{k_B T} \right)^2}{8 + 21 \left( \frac{g\mu_B B}{k_B T} \right)^2}$$

$$= \frac{1}{8} \left\{ 1 - \frac{g\mu_B M_O B}{k_B T} - \frac{21}{8} \left( \frac{g\mu_B B}{k_B T} \right)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{g\mu_B M_O B}{k_B T} \right)^2 + 0(B^3) \right\} ,$$

(V-24)

onde usamos também a expansão binomial:

$$(1+x)^n = 1 + nx + \frac{n(n-1)x^2}{2!} + \dots$$

Para a expressão de  $\delta_1$  (eq. (V-21)) necessitamos da soma:

$$\begin{aligned}
 & \sum_{M_0 = -7/2}^{7/2} n_0(M_0) \{T_{zz}(J; M_0) - T_{xx}(J; M_0)\} = \\
 & = \frac{1}{16} \left( \frac{g_{\mu B}}{k_B T} \right)^2 \sum_{M_0 = -7/2}^{7/2} M_0^2 \{T_{zz}(J; M_0) - T_{xx}(J; M_0)\}, \quad (V-25)
 \end{aligned}$$

onde levamos em conta as igualdades:  $T_{xx}(J; M_0) = T_{xx}(J; -M_0)$  e  $T_{zz}(J; M_0) = T_{zz}(J; -M_0)$ .

Usando as equações (V-21) e (V-25) obtemos:

$$\delta_1 = - \frac{\pi N}{8c\hbar} \left( \frac{g_{\mu B}}{k_B T} \right)^2 \frac{|\Lambda|^2}{n_0} B^2 \sum_{JM_0} M_0^2 \operatorname{Re}\{\bar{T}_{zz}(J; M_0) - \bar{T}_{xx}(J; M_0)\} \times$$

$$\hbar\omega \operatorname{Re}\{F(\hbar\omega - \Lambda_J) + F(-\hbar\omega - \Lambda_J)\},$$

onde usamos:  $T_{xx}(J; M_0) \equiv \bar{T}_{xx}(J; M_0) |\Lambda|^2$  e  $T_{zz}(J; M_0) \equiv \bar{T}_{zz}(J; M_0) |\Lambda|^2$ .

Colocando os valores dos parâmetros do coeficiente de  $\delta_1$  chegamos a:

$$\delta_1 = - 9,39 \times 10^{-7} \frac{|\Lambda|^2}{n_0} B^2 S_1^P(\omega) \left( \frac{\text{min}}{\text{cm}} \right)$$

com

(V-26)

$$S_1^P(\omega) \equiv \sum_{JM_0} M_0^2 \hbar\omega \operatorname{Re}\{\bar{T}_{zz}(J; M_0) - \bar{T}_{xx}(J; M_0)\} \times$$

$$\operatorname{Re}\{F(\hbar\omega - \Lambda_J) + F(-\hbar\omega - \Lambda_J)\}.$$

Usando as equações (V-23) e (V-24) obtemos:

$$\epsilon_{xy}^{(1)}(\omega) = - \frac{\pi g \mu_B^{NB}}{2k_B T \chi \omega} |\Delta|^2 S_{xy}^{(1)P}(\omega)$$

com

(V-27)

$$S_{xy}^{(1)P}(\omega) \equiv \sum_{JM_0} \chi \omega M_0 \bar{T}_{xy}(J; M_0) \text{Im}\{F(\chi \omega - \Lambda_J) - F(-\chi \omega - \Lambda_J)\}$$

e

$$\epsilon_{xy}^{(2)}(\omega) = \frac{\pi g \mu_B^{NB}}{2k_B T \chi \omega} |\Delta|^2 S_{xy}^{(2)P}(\omega)$$

com

(V-28)

$$S_{xy}^{(2)P}(\omega) \equiv \sum_{JM_0} \chi \omega M_0 \text{Im} \bar{T}_{xy}(J; M_0) \text{Re}\{F(\chi \omega - \Lambda_J) - F(-\chi \omega - \Lambda_J)\} .$$

Considerando as equações (V-22), (V-27) e (V-28) chegamos a seguinte expressão para  $\delta_2$ :

$$\delta_2 = - \frac{1}{2n_0 c \chi} \left( \frac{\pi g \mu_B^{NB}}{2k_B T} \right)^2 \left( \frac{|\Delta|^2}{n_0} \right)^2 B^2 \left\{ \frac{(S_{xy}^{(1)P}(\omega))^2 - (S_{xy}^{(2)P}(\omega))^2}{\chi \omega} \right\}$$

$$\delta_2 = - 8,06 \times 10^{-7} \frac{1}{n_0} \left( \frac{|\Delta|^2}{n_0} \right)^2 B^2 \left\{ \frac{(S_{xy}^{(1)P}(\omega))^2 - (S_{xy}^{(2)P}(\omega))^2}{\chi \omega} \right\}$$

(V-29)



onde usamos os valores dos parâmetros do coeficiente de  $\delta_2$ .

O efeito Voigt não é um efeito linear no campo magnético, como o é o efeito Faraday, este efeito varia com  $B^2$ , assim:

$$\frac{\delta}{B^2} = \frac{\delta_1 + \delta_2}{B^2} = \{-9,39 \times 10^{-7} \frac{|\Delta|^2}{n_0} S_1^P(\omega) - 8,06 \times 10^{-7} \frac{1}{n_0} (\frac{|\Delta|^2}{n_0})^2 \left\{ \frac{(S_{xy}^{(1)P}(\omega))^2 - (S_{xy}^{(2)P}(\omega))^2}{\hbar\omega} \right\} \left( \frac{\text{min}}{\text{cm-G}^2} \right)\}.$$

(V-30)

Calculamos as funções  $S_1^P(\omega)$ ,  $S_{xy}^{(1)P}(\omega)$  e  $S_{xy}^{(2)P}(\omega)$  numericamente usando o intervalo de energia de 1,5 a 3,5 eV. Os parâmetros que usamos neste cálculo são os mesmos que usamos no cálculo da constante de Verdet.

2-b Fase ferromagnética:

Nesta fase magnética temos:

$$\frac{\delta}{B^2} = \frac{\delta}{(4\pi M_S)^2} = \frac{\omega}{2n_0 c} \frac{1}{(4\pi n_B N \mu_B)^2} \text{Re} \left( \epsilon_{zz} - \epsilon_{xx} - \frac{\epsilon_{xy}^2}{n_0^2} \right), \quad (\text{V-31})$$

onde  $B = 4\pi M_S$  é o campo magnético interno (usamos na eq. (V-31) a expressão (V-18) para  $\delta$ ).

Como já mostramos na seção 1-b, na fase ferromagnética, a probabilidade do estado  $|J_0 M_0\rangle$  estar ocupado é

$$\rho(M_0) = \begin{cases} 1 & \text{se } M_0 = -7/2 \\ 0 & \text{se } M_0 \neq -7/2 \end{cases} \quad (\text{V-14})$$

Usando as equações (V-20) e (V-14) chegamos a

$$\epsilon_{xx}(\omega) = 1 - 4\pi N \sum_J T_{xx}(J; -7/2) \{F(\mathcal{K}\omega - \Delta_J) + F(-\mathcal{K}\omega - \Delta_J)\}$$

$$e \quad (\text{V-32})$$

$$\epsilon_{zz}(\omega) = 1 - 4\pi N \sum_J T_{zz}(J; -7/2) \{F(\mathcal{K}\omega - \Delta_J) + F(-\mathcal{K}\omega - \Delta_J)\} .$$

Usando as equações (V-19), (V-31) e (V-32) chegamos a seguinte expressão para  $\delta_1/B^2$ :

$$\frac{\delta_1}{B^2} = - \frac{2\pi N}{c\mathcal{K}(4\pi n_B N \mu_B)^2} \frac{|\Delta|^2}{n_0} \sum_J \mathcal{K}\omega \{ \bar{T}_{zz}(J; -7/2) - \bar{T}_{xx}(J; -7/2) \} \times$$

$$\text{Re}\{F(\mathcal{K}\omega - \Delta_J) + F(-\mathcal{K}\omega - \Delta_J)\} , \quad (\text{V-33})$$

onde tomamos a parte real das funções  $F(\mathcal{K}\omega - \Delta_J)$  e  $F(-\mathcal{K}\omega - \Delta_J)$  porque queremos a parte real de  $(\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx})$  e sabemos que os coeficientes  $T_{xx}(J; -7/2)$  e  $T_{zz}(J; -7/2)$  são reais.

Usando os valores dos parâmetros do coeficiente em (V-32):

$$\frac{\delta_1}{B^2} = -0,39 \frac{|\Delta|^2}{n_0} S_1^F(\omega) \left( \frac{\text{min}}{\text{cm-G}^2} \right)$$

com

(V-34)

$$S_1^F(\omega) \equiv \sum_{J=0}^6 \kappa\omega \{ \bar{T}_{zz}(J; -7/2) - \bar{T}_{xx}(J; -7/2) \} \text{Re} \{ F(\kappa\omega - \Lambda_J) + F(-\kappa\omega - \Lambda_J) \} .$$

Usando as equações (V-23) e (V-14) chegamos a

$$\epsilon_{xy}^{(1)}(\omega) = \frac{4\pi N}{\kappa\omega} |\Delta|^2 S_{xy}^{(1)F}(\omega)$$

com

(V-35)

$$S_{xy}^{(1)F}(\omega) \equiv \sum_{J=0}^6 \kappa\omega \text{Im} \bar{T}_{xy}(J; -7/2) \text{Im} \{ F(\kappa\omega - \Lambda_J) - F(-\kappa\omega - \Lambda_J) \}$$

e

$$\epsilon_{xy}^{(2)}(\omega) = - \frac{4\pi N}{\kappa\omega} |\Delta|^2 S_{xy}^{(2)F}(\omega)$$

com

(V-36)

$$S_{xy}^{(2)F}(\omega) \equiv \sum_{J=0}^6 \kappa\omega \text{Im} \bar{T}_{xy}(J; -7/2) \text{Re} \{ F(\kappa\omega - \Lambda_J) - F(-\kappa\omega - \Lambda_J) \} .$$

Considerando as equações (V-22), (V-31), (V-35) e (V-36) chegamos a seguinte expressão para  $\delta_2/B^2$ :

$$\frac{\delta_2}{B^2} = - \frac{1}{2n_0 c (n_B \mu_B)^2} \left( \frac{|\Lambda|^2}{n_0} \right)^2 \left\{ \frac{(S_{xy}^{(1)F}(\omega))^2 - (S_{xy}^{(2)F}(\omega))^2}{\hbar\omega} \right\}$$

Colocando os valores nos parâmetros do coeficiente da expressão acima obtemos

$$\frac{\delta_2}{B^2} = -0,34 \frac{1}{n_0} \left( \frac{|\Lambda|^2}{n_0} \right)^2 \left\{ \frac{(S_{xy}^{(1)F}(\omega))^2 - (S_{xy}^{(2)F}(\omega))^2}{\hbar\omega} \right\} \left( \frac{\text{min}}{\text{cm-G}^2} \right) \quad .$$

(V-37)

Reunindo as expressões (V-34) e (V-37) obtemos a expressão para  $\delta/B^2$ :

$$\frac{\delta}{B^2} = \frac{\delta_1 + \delta_2}{B^2} = \left\{ -0,39 \frac{|\Lambda|^2}{n_0} S_1^F(\omega) - \right.$$

$$\left. - 0,34 \frac{1}{n_0} \left( \frac{|\Lambda|^2}{n_0} \right)^2 \left\{ \frac{(S_{xy}^{(1)F}(\omega))^2 - (S_{xy}^{(2)F}(\omega))^2}{\hbar\omega} \right\} \right\} \left( \frac{\text{min}}{\text{cm-G}^2} \right) \quad .$$

(V-38)

Calculamos as funções  $S_1^F(\omega)$ ,  $S_{xy}^{(1)F}(\omega)$  e  $S_{xy}^{(2)F}(\omega)$  numericamente usando o intervalo de energia de 1,5 a 3,5 eV.

### 3. Dicroísmo circular e linear:

Podemos calcular os efeitos de dicroísmo circular e linear, segundo equações (II-14) e (II-22), usando as expressões das componentes do tensor dielétrico  $\underline{\epsilon}(\omega)$  (equações (V-4)): dicroísmo circular (eq. (II-14))

$$\alpha_+ - \alpha_- = -\frac{2\omega}{c} \left\{ \left( \frac{1}{2}(-\epsilon_{xx}^{(1)} + \epsilon_{xy}^{(2)}) + \{(\epsilon_{xx}^{(1)} - \epsilon_{xy}^{(2)})^2 + (\epsilon_{xx}^{(2)} + \epsilon_{xy}^{(1)})^2\}^{1/2} \right)^{1/2} \right. \\ \left. - \left( \frac{1}{2}(-\epsilon_{xx}^{(1)} - \epsilon_{xy}^{(2)}) + \{(\epsilon_{xx}^{(1)} + \epsilon_{xy}^{(2)})^2 + (\epsilon_{xx}^{(2)} - \epsilon_{xy}^{(1)})^2\}^{1/2} \right)^{1/2} \right\}$$

e dicroísmo linear (equação (II-22))

$$\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = -\frac{2\omega}{c} \left\{ \left( \frac{1}{2}(-\epsilon_{zz}^{(1)} + \{(\epsilon_{zz}^{(1)})^2 + (\epsilon_{zz}^{(2)})^2\}^{1/2}) \right)^{1/2} \right. \\ \left. - \left( \frac{1}{2}(-\epsilon_{xx}^{(1)} + \frac{\epsilon_{xy}^{(1)}}{n_o})^2 - \frac{\epsilon_{xy}^{(2)}}{n_o})^2 + \{(\epsilon_{xx}^{(1)} + \frac{\epsilon_{xy}^{(1)}}{n_o})^2 - (\frac{\epsilon_{xy}^{(2)}}{n_o})^2\}^{1/2} \right)^{1/2} \right. \\ \left. + (\epsilon_{xx}^{(2)} + \frac{2\epsilon_{xy}^{(1)}\epsilon_{xy}^{(2)}}{n_o^2})^{1/2} \right\} ,$$

onde (1) e (2) indicam a parte real e a parte imaginária das componentes do tensor dielétrico, respectivamente.

## 3-a Fase paramagnética :

Já usamos anteriormente, no cálculo dos efeitos Faraday e Voigt, as expressões das componentes do tensor dielétrico levando em conta a expressão para  $\rho(M_O)$  na fase paramagnética (eq. (V-24)). Chegamos, assim, a

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx}^{(1)}(\omega) = & 1 - \frac{\pi N}{2} |\Lambda|^2 \sum_{JM_O} \left(1 - \frac{21}{8} \left(\frac{g\mu_B^B}{k_B T}\right)^2 + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{g\mu_B^B}{k_B T}\right)^2 M_O^2 \bar{T}_{xx}(J; M_O) \operatorname{Re}\{F(\mathcal{H}\omega - \Lambda_J) + F(-\mathcal{H}\omega - \Lambda_J)\} \right) , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx}^{(2)}(\omega) = & - \frac{\pi N}{2} |\Lambda|^2 \sum_{JM_O} \left(1 - \frac{21}{8} \left(\frac{g\mu_B^B}{k_B T}\right)^2 + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \left(\frac{g\mu_B^B}{k_B T}\right)^2 M_O^2 \bar{T}_{xx}(J; M_O) \operatorname{Im}\{F(\mathcal{H}\omega - \Lambda_J) + F(-\mathcal{H}\omega - \Lambda_J)\} \right) , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{xy}^{(1)}(\omega) = & - \frac{\pi N g \mu_B^B}{2 k_B T} |\Lambda|^2 \sum_{JM_O} M_O \bar{T}_{xy}(J; M_O) \times \\ & \operatorname{Im}\{F(\mathcal{H}\omega - \Lambda_J) - F(-\mathcal{H}\omega - \Lambda_J)\} , \end{aligned}$$

$$\epsilon_{XY}^{(2)}(\omega) = \frac{\pi N g \mu_B^B}{2k_B T} |\Delta|^2 \sum_{JM_O} M_O \bar{T}_{XY}(J; M_O) \times$$

$$\text{Re}\{F(\mathcal{H}\omega - \Lambda_J) - F(-\mathcal{H}\omega - \Lambda_J)\} ,$$

$$\epsilon_{ZZ}^{(1)}(\omega) = 1 - \frac{\pi N}{2} |\Delta|^2 \sum_{JM_O} \left(1 - \frac{21}{8} \left(\frac{g \mu_B^B}{k_B T}\right)^2 + \right.$$

$$\left. \frac{1}{2} \left(\frac{g \mu_B^B}{k_B T}\right)^2 M_O^2 \bar{T}_{ZZ}(J; M_O) \text{Re}\{F(\mathcal{H}\omega - \Lambda_J) + F(-\mathcal{H}\omega - \Lambda_J)\} \right)$$

e

$$\epsilon_{ZZ}^{(2)}(\omega) = - \frac{\pi N}{2} |\Delta|^2 \sum_{JM_O} \left(1 - \frac{21}{8} \left(\frac{g \mu_B^B}{k_B T}\right)^2 + \right.$$

$$\left. \frac{1}{2} \left(\frac{g \mu_B^B}{k_B T}\right)^2 M_O^2 \bar{T}_{ZZ}(J; M_O) \text{Im}\{F(\mathcal{H}\omega - \Lambda_J) + F(-\mathcal{H}\omega - \Lambda_J)\} , \right)$$

(V-39)

onde estamos levando em conta a definição:

$T_{\alpha\beta}(J; M_O) \equiv \bar{T}_{\alpha\beta}(J; M_O) |\Delta|^2$ , e as simetrias existentes entre  $T_{\alpha\beta}(J; M_O)$  e  $T_{\alpha\beta}(J; -M_O)$  apresentados no capítulo IV.

Usando as expressões (V-39) nas equações (II-14) e (II-22) e dando valores aos diversos parâmetros dos coeficientes das componentes do tensor dielétrico, calculamos numericamente os efeitos de dicroísmo circular (segundo eq. (II-14)) e dicroísmo linear (segundo eq. (II-22)) na fase paramagnética.

## 3-b Fase ferromagnética:

Usando a expressão para  $\rho(M_0)$  na fase ferromagnética (seção 1-b e 2-b) e as expressões para as componentes do tensor dielétrico (equações (V-4)) encontramos

$$\epsilon_{xx}^{(1)}(\omega) = 1 - 4\pi N |\Lambda|^2 \sum_J \bar{T}_{xx}(J; -7/2) \operatorname{Re}\{F(\mathcal{H}\omega - \Lambda_J) + F(-\mathcal{H}\omega - \Lambda_J)\} ,$$

$$\epsilon_{xx}^{(2)}(\omega) = -4\pi N |\Lambda|^2 \sum_J \bar{T}_{xx}(J; -7/2) \operatorname{Im}\{F(\mathcal{H}\omega - \Lambda_J) + F(-\mathcal{H}\omega - \Lambda_J)\} ,$$

$$\epsilon_{xy}^{(1)}(\omega) = 4\pi N |\Lambda|^2 \sum_J \bar{T}_{xy}(J; -7/2) \operatorname{Im}\{F(\mathcal{H}\omega - \Lambda_J) - F(-\mathcal{H}\omega - \Lambda_J)\} ,$$

$$\epsilon_{xy}^{(2)}(\omega) = -4\pi N |\Lambda|^2 \sum_J \bar{T}_{xy}(J; -7/2) \operatorname{Re}\{F(\mathcal{H}\omega - \Lambda_J) - F(-\mathcal{H}\omega - \Lambda_J)\} ,$$

$$\epsilon_{zz}^{(1)}(\omega) = 1 - 4\pi N |\Lambda|^2 \sum_J \bar{T}_{zz}(J; -7/2) \operatorname{Re}\{F(\mathcal{H}\omega - \Lambda_J) - F(-\mathcal{H}\omega - \Lambda_J)\} ,$$

e

$$\epsilon_{zz}^{(2)}(\omega) = -4\pi N |\Lambda|^2 \sum_J \bar{T}_{zz}(J; -7/2) \operatorname{Im}\{F(\mathcal{H}\omega - \Lambda_J) - F(-\mathcal{H}\omega - \Lambda_J)\} .$$

(V-40)

Colocando o valor numérico dos coeficientes das componentes do tensor dielétrico calculamos numericamente os efeitos, dependentes da frequência, de dicroísmo circular e linear na fase ferromagnética segundo equações (II-14), (II-22) e (V-40). Neste cálculo usamos os mesmos parâmetros que usamos no cálculo da constante de Verdet, do des



locamento de fase Voigt e do dicroísmo circular e dicroísmo linear (na fase paramagnética).

#### 4. Discussão dos resultados:

Na figura 1 mostramos o resultado para a constante de Verdet na fase paramagnética. Podemos comparar este resultado com o resultado experimental de Suits e Argyle<sup>12</sup> para filmes finos de EuSe (aproximadamente 3000 Å de espessura). Mostramos também na figura 1 os pontos experimentais obtidos por Suits e Argyle. Podemos ver que o nosso resultado para a constante de Verdet está em boa concordância com o resultado experimental.

Temos três parâmetros ajustáveis em nosso cálculo. Primeiro, a largura de linha fenomenológica. Esta é determinada pela condição de que a estrutura de energia do termo  ${}^7F$  não a apresenta ( $\text{Im } \chi\omega = 0,20 \text{ eV}$ ). Segundo, o "edge" de absorção. Conseguimos encontrar o valor do "edge" de absorção como sendo  $E_{\text{edge}} \approx 1,70 \text{ eV}$  ajustando o zero da constante de Verdet para grandes comprimentos de onda. Com isso o zero da constante de Verdet para pequenos comprimentos de onda é automaticamente ajustado. Por último temos o parâmetro  $|(4f|r|5d)|^2/n_0$  (onde  $n_0$  é o índice ótico de refração). Obtemos este parâmetro ajustando o máximo da amplitude da constante de Verdet. Assim, nós encontramos

$$\frac{|(4f|r|5d)|^2}{n_0} = 0,32 \text{ u.a.} ,$$

como  $n_0 \approx 2$  obtemos

$$|(4f|r|5d)| \approx 4 \times 10^{-9} \text{ cm.}$$

Este valor para a integral radial  $4f-5d$  concorda bem com a estimativa feita por Shen<sup>35</sup> para esta integral:

$$|(4f|r|5d)| \approx 1,1 \times 10^{-9} \text{ cm (segundo Shen).}$$

Mostramos também na figura 1 o resultado para a constante de Verdet na fase ferromagnética. Podemos ver que o ordenamento magnético conduz a um grande aumento do efeito. Este resultado não inclui o efeito de deslocamento do "edge" de absorção causado pela variação da temperatura e aplicação do campo magnético, como já havíamos colocado no capítulo IV.

Apresentamos na figura 2 os resultados para o deslocamento de fase Voigt nas fases paramagnética e ferromagnética. Podemos ver que o deslocamento de fase Voigt é bem maior na fase ferromagnética do que o é na fase paramagnética, indicando que o ordenamento magnético conduz a um grande aumento do efeito.

Na figura 3 mostramos os resultados para os efeitos de dicroísmo circular e linear na fase ferromagnética .

A magnitude destes efeitos é grande quando comparada com as estimativas experimentais de Suits, Argyle e Freiser<sup>4</sup>. Não estamos apresentando os resultados para os efeitos de di-croísmo circular e linear na fase paramagnética porque nos-so modelo conduziu a resultados de tão pequena magnitude pa-ra estes efeitos, que se tornam desprezíveis.

## CONCLUSÕES

Para o cálculo dos efeitos magneto-óticos (efeitos Faraday, Voigt, dicroísmo circular e linear) para os calcogenetos de Eu desenvolvemos uma expressão aproximada para a polarizabilidade eletrônica tendo em mente que as transições eletrônicas, que mais contribuem para as propriedades magneto-óticas destes sistemas, são as de estados localizados para estados itinerantes (e vice-versa). Para o desenvolvimento desta expressão geral necessitamos de informação sobre a estrutura eletrônica destes materiais e devemos levar em conta nos estados intermediários o grande potencial coulombiano, criado pela lacuna no estado localizado  $4f$ , no qual move-se o elétron. Usamos aqui a descrição usual dos estados eletrônicos para os calcogenetos de  $\text{Eu}^{10}$ .

Devido a dificuldade de usarmos a expressão geral para polarizabilidade e os autoestados exatos do hamiltoniano do sistema consideramos um modelo aproximado para as transições óticas e estados eletrônicos dos calcogenetos de Eu.

Apesar das aproximações feitas obtivemos bons resultados para os efeitos Faraday e Voigt, em comparação com resultados experimentais. Nossa estimativa para a integral  $\langle 4f|r|5d \rangle$  é também satisfatória. Nossos resultados para os efeitos de dicroísmo magnético circular e linear não foram da ordem de grandeza dos resultados experimentais. Por

tanto, nosso modelo concordou com os resultados experimentais para os efeitos Faraday e Voigt, mas mostrou-se muito simplificado para explicar os efeitos de dicroísmo magnético circular e linear. O fato de considerarmos que a transição é confinada à célula de origem e também o efeito das bandas permanecerem degeneradas mostrou-se prejudicial para os resultados dos efeitos de dicroísmo magnético.

Mesmo com o relativo insucesso da aplicação do modelo aos efeitos de dicroísmo magnético os resultados satisfatórios que obtivemos para os efeitos Faraday e Voigt e também na estimativa da integral radial  $4f-5d$  permite-nos considerar como correta a descrição dos estados eletrônicos dos calcogenetos de Eu como apresentada por Methfessel e Mattis<sup>10</sup>.

$J \backslash M_0$	7/2	5/2	3/2	1/2
0	0,020408	0,026239	0,008746	0,009912
	0,020408 i	0,002915 i	-0,000971 i	-0,000583 i
	0,000000	0,011662	0,034985	0,018658
1	0,066327	0,047376	0,054664	0,027551
	0,045918 i	0,018221 i	0,003644 i	-0,000145 i
	0,010204	0,059766	0,039358	0,086589
2	0,100340	0,075558	0,061467	0,089164
	0,041383 i	0,040897 i	0,025024 i	0,008017 i
	0,064626	0,055879	0,113216	0,092808
3	0,109523	0,102721	0,123129	0,121768
	0,020635 i	0,046485 i	0,047392 i	0,019727 i
	0,133333	0,119727	0,092517	0,111564
4	0,098144	0,168380	0,165465	0,155764
	0,007606 i	0,023986 i	0,017307 i	0,005804 i
	0,208534	0,170898	0,125313	0,083010
5	0,152721	0,158066	0,191593	0,215986
	0,004875 i	-0,054502 i	-0,054438 i	-0,021623 i
	0,256463	0,179689	0,145675	0,136540
6	0,252535	0,221658	0,194933	0,179852
	-0,140826 i	-0,078003 i	-0,037958 i	-0,011198 i
	0,126839	0,202376	0,248935	0,270827

Tabela 1 : Os coeficientes  $T_{\alpha\beta}(J;M_0)$ . Dentro de cada sub-bloco temos (de cima para baixo)  $T_{xx}$ ,  $T_{xy}$  e  $T_{zz}$  em unidades de  $|(4f|er|5d)|^2$ . Segundo relações de simetria :  $T_{\alpha\beta} = T_{\beta\alpha}^*$  e  $T_{yy} = T_{xx}$ ,  $T_{xz} = T_{yz} = 0$ .

J	$\Delta_J$ (eV)
0	0,00
1	0,04
2	0,12
3	0,23
4	0,38
5	0,50
6	0,64

Tabela 2 :  $\lambda$  separação dos níveis do multiplete  ${}^7F$  (segundo Van Uitert<sup>34</sup>).

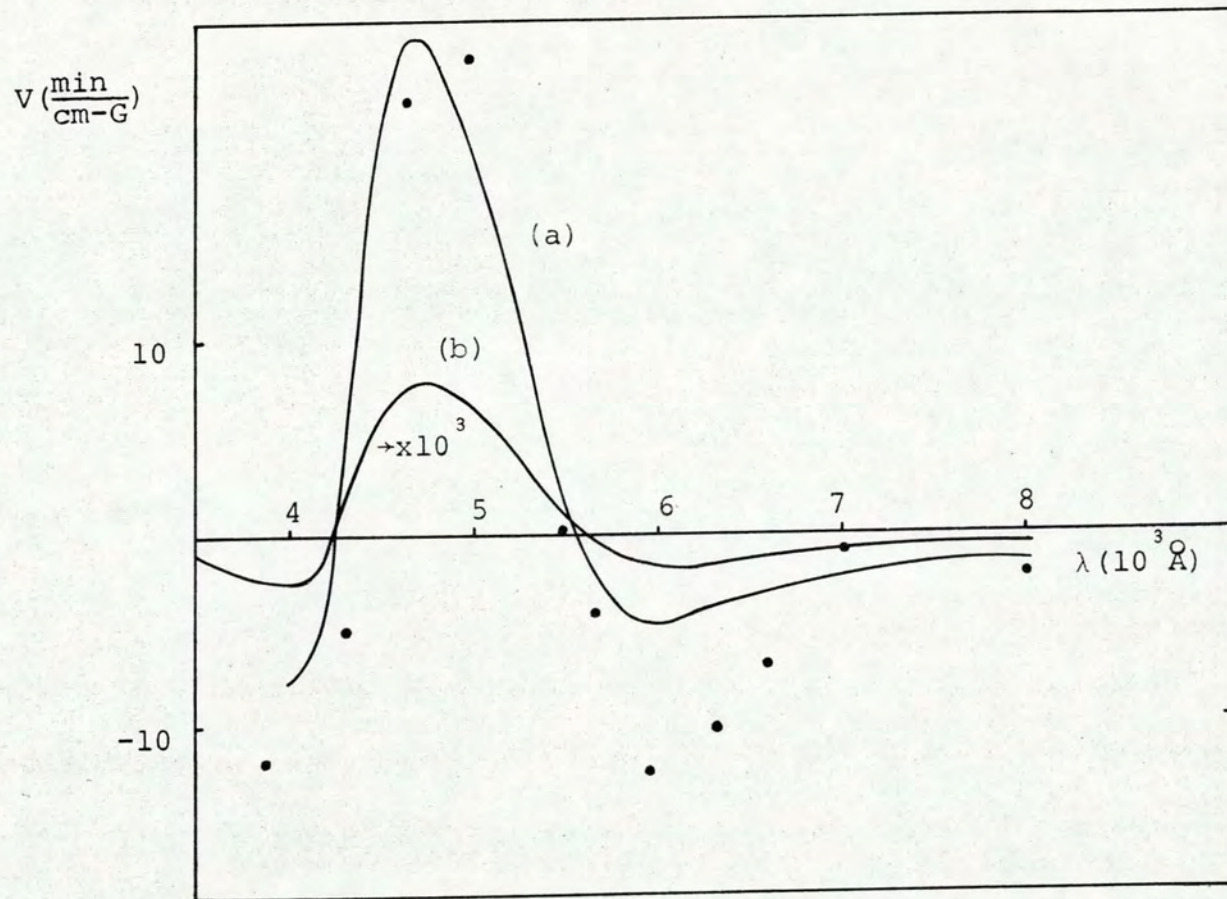


Figura 1: A constante de Verdet na fase paramagnética (a) e na fase ferromagnética (b). Os pontos experimentais foram tomados da Figura 1 da referência 12 e devem ser comparados com a curva (a).



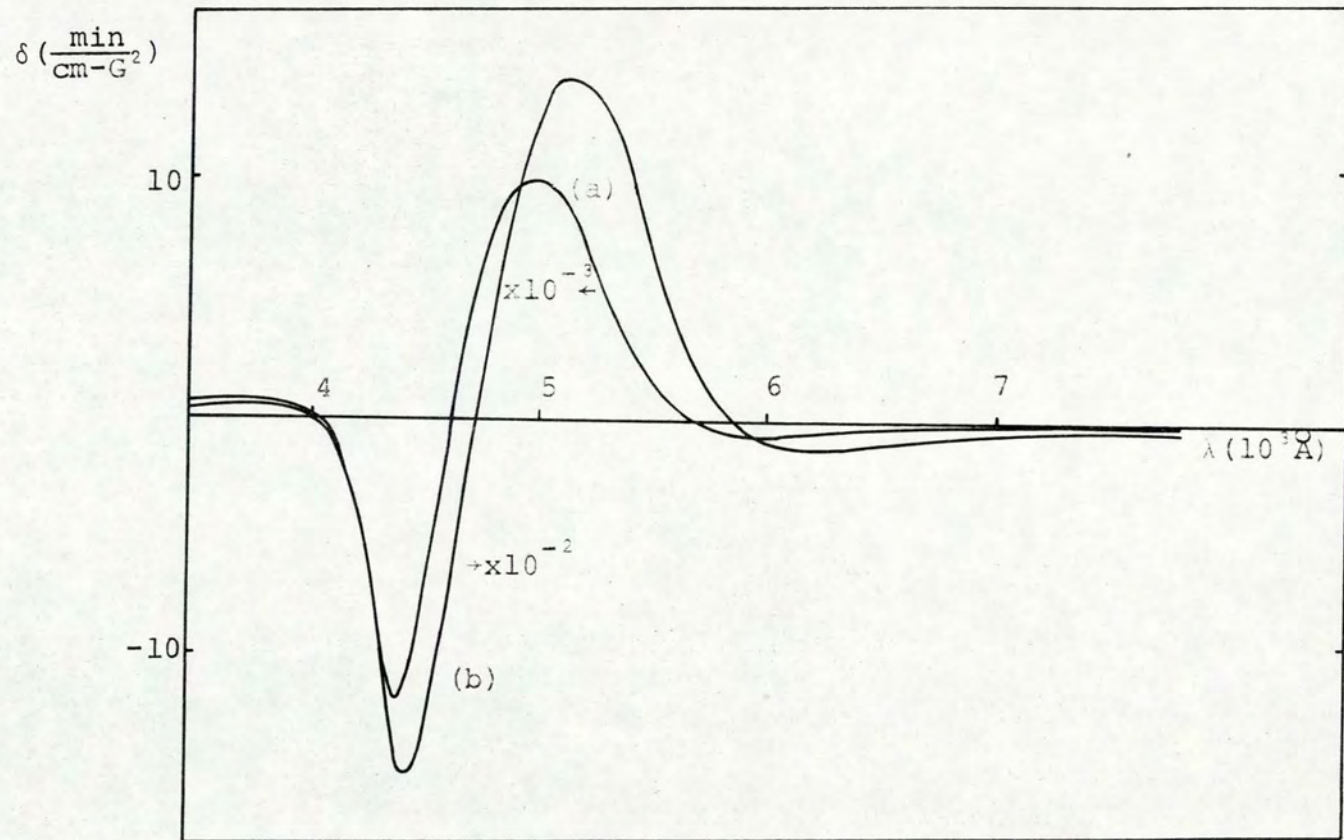


Figura 2 : O deslocamento de fase Voigt na fase paramagnética (a) e na fase ferromagnética (b).

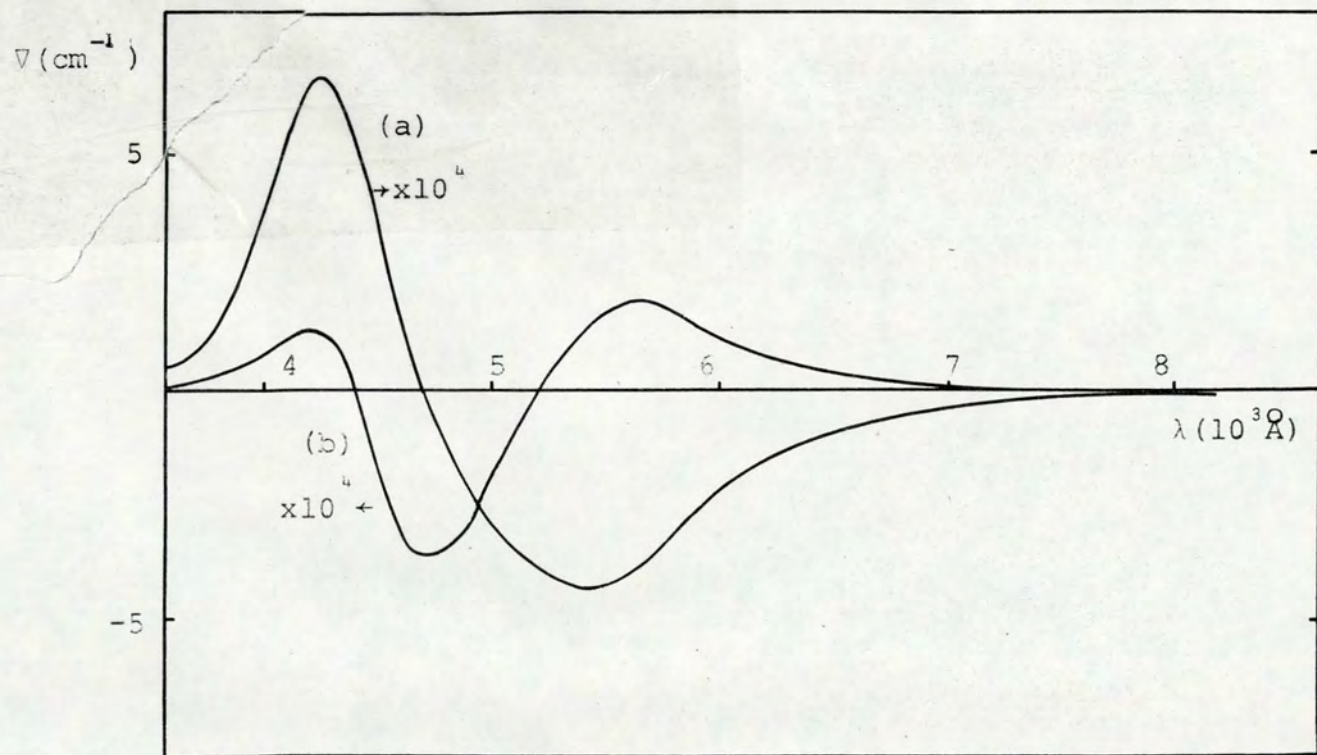


Figura 3 : Dicroísmo circular na fase ferromagnética (a):  $\nabla = \alpha_+ - \alpha_-$   
 e dicroísmo linear na fase ferromagnética (b):  $\nabla = \alpha_{||} - \alpha_{\perp}$

## REFERÊNCIAS

1. J.Halpern, B.Lax e Y.Nishina, Phys.Rev. 134, A140-A153 (1964) e referências contidas neste trabalho.
2. N.Saleh e S.Zukotynski, Phys.Status Solidi 37, 879-888 (1970).
3. K.Tanaka e M.Shinada, J.Phys.Soc. (Japan) 34, 108-122 (1973).
4. J.C.Suits, B.E.Argyle e M.J.Freiser, J.Appl.Phys. 37, 1391-1397 (1966).
5. L.Sander e C.Kittel, J.Appl.Phys. 38, 1476-1477 (1967).
6. A.Yanase e T.Kasuya, Prog.Theor.Phys.Suppl. (Japan) 46, 388-410 (1970).
7. T.Kasuya e A.Yanase, Rev.Mod.Phys. 40, 684-696 (1968).
8. M.J.Freiser, F.Holtzberg, S.Methfessel, G.D.Pettit, M.W.Shafer e J.C.Suits, Helv.Phys.Acta 41, 832-837 (1968).
9. T.Kasuya e A.Yanase, J.Phys.Soc. (Japan) 25, 1025-1042 (1968).
10. S.Methfessel e D.C.Mattis, Magnetism Semiconductors em Handbuch der Physik XVIII-1, editado por S.Flügge (Springer-Verlag, Berlin, 1968), pag. 389.
11. L.M.Falicov, em New Developments in Semiconductors, editado por P.R.Wallace, R.Harris e M.J.Zuckerman (Leyden, Noordhoff, 1973), pag. 193-232.
12. J.C.Suits e B.E.Argyle, J.Appl.Phys. 36, 1251-1252 (1965).

13. C.Herring, Exchange interactions among itinerant electrons em Magnetism, editado por G.T.Rado e H.Suhl (Academic Press, New York, 1966), volume 4.
14. S.Methfessel, F.Holtzberg e T.R.Mc Guire, em IEEE Transactions on Magnetics (1966), volume Mag-2, nº 3, pag. 305.
15. T.Kasuya, J.Appl.Phys. 41, 1090 (1970).
16. S. van Houten, J.Phys.Chem.Solids 17, 7 (1960).
17. T.R.Mc Guire e M.W.Shaffer, J.Appl.Phys. 35, 984 (1964).
18. J.B.Goodenough, Magnetism and the Chemical Bond, (John Wiley & Sons, New York, 1963).
19. N.G.Nerenson, V.E.Olsen e G.P.Arnold, Phys.Rev. 127, 2101 (1962).
20. G.Busch, P.Junod, P.S.Schwob, O.Vogt e F.Hulliger, Phys. Letters 9, 7 (1964).
21. T.R.McGuire, F.Holtzberg e R.J.Joenk, J.Phys.Chem. Solids 29, 410 (1968).
22. G.Busch, J.Appl.Phys. 38, 1386 (1967).
23. D.L.Dexter e R.S.Knox, Excitons em Interscience Tracts on Physics and Astronomy, editado por R.E.Marshak (Interscience Publishers, New York, 1965).
24. T.Kasuya, Crit.Rev. in Solid State Sciences 3, 131-164 (1972).
25. P.Wachter, Crit.Rev. in Solid State Sciences 3, 189-241 (1972).
26. I.M.Boswarva, R.E.Howard e A.B.Lidiard, Proc.Roy.Soc. (London) A269, 125-141 (1962).

27. L.Landau e E.Lifchitz, *Electrodynamique des Milieux Continus*, (Edições Mir, Moscow, 1969) cap. 9 e 11.
28. C.E.T.Gonçalves da Silva e L.M.Falicov, *J.Phys.* C5, 63-76 (1972).
29. L.Landau e E.Lifchitz, *Théorie Quantique Rélativiste*, (Edições Mir, Moscow, 1972), parte I, cap. 6.
30. A.Messiah, *Quantum Mechanics*, (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, North-Holland, 1970), pag. 712-720.
31. M.Rosenbluth, R.Bivins, N.Metropolis e J.K.Wooten, *The 3-J and 6-J symbols*, (Technology Press, Cambridge, Mass., 1956).
32. P.S.Pershan, *J.Appl.Phys.* 38, 1482 (1967).
33. B.Velicky, S.Kirkpatrick e H.Ehrenreich, *Phys.Rev.* 175, 747-766 (1968).
34. L.G.van Uitert, *Luminescence in Insulating Solids for Optical Masers*, em *Luminescence of Inorganic Solids*, editado por P.Goldberg (Academic Press, New York, 1966).
35. Y.R.Shen, *Phys.Rev.* 134, A661-A665 (1964).