Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Indução ótica de magnetização em semicondutores magnéticos

Flávio Campopiano Dias de Moraes

Orientador: Prof. Dr. Felix G. G. Hernandez

Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Iikawa

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física
como requisito parcial para a obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Prof. Dr. Felix Guillermo Gonzalez Hernandez (IFUSP)

Prof. Dr. Alain André Quivy (IFUSP)

Prof. Dr. Odilon Divino Damasceno Couto Junior (UNICAMP)

Prof. Dr. Guilherme Sipahi (IFSC/USP)

Prof. Dr. Marcio Daldin Teodoro (UFSCar)

São Paulo

2017

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

Moraes, Flávio Campopiano Dias de

Indução ótica de magnetização em semicondutores magnéticos.
São Paulo, 2017.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física.
Depto. de Física do Materiais e Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Felix Guillermo Gonzalez Hernandez
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Física da matéria condensada; 2. Indução magnética;
3. Física do estado sólido.

USP/IF/SBI-093/2017

Agradecimentos

Primeiramente eu gostaria de agradecer aos meus pais, Didier e Sueli, que além de me educarem e me moldarem, garantiram toda a estrutura, tanto emocional quanto em termos de formação, para que eu pudesse chegar até aqui e seguir, sem nunca desistir.

Agradeço ao meu orientador Felix por se arriscar junto comigo ao me aceitar com um projeto de doutorado em um único ano, ao meu co-orientador Fernando, que propôs o tema para o projeto, e ao prof. Odilon. Todos me apoiaram no momento mais crítico do meu doutorado, quando eu precisei trocar de orientador, e continuam me apoiando na busca por uma vaga de pós-doutorado, indicando oportunidades, dando recomendações entusiasmadas e me auxiliando em minhas escolhas, sempre com o interesse voltado para meu desenvolvimento profissional. Eles me deram total liberdade para lidar com os sistemas experimentais que eu utilizei e apoiaram as minhas decisões, o que foi fundamental para meu aprimoramento como pesquisador e para o desenvolvimento das minhas habilidades de liderança e trabalho em equipe.

Agradeço à minha companheira Ana Lia Leonel, com quem eu posso contar sempre, seja para dividir o peso de toda uma carga emocional que envolve o doutorado, seja para me apoiar quando eu preciso focar no meu trabalho e nas minhas tarefas. A Ana me ensinou a organizar melhor as minhas ideias, discutiu comigo todos os prós e contras de cada escolha que eu precisei fazer, fez algumas das imagens que compõem este trabalho e me deu ânimo e alegria nesse tempo que passamos juntos. O valor da sua contribuição para o meu desenvolvimento e o progresso dessa tese é inestimável.

Agradeço ao meu colega Alysson, ao meu lado nos momentos mais difíceis. Não fosse por isso, é possível que, separados, tivéssemos tomado decisões piores. Além disso trabalhar com o Alysson foi extremamente prazeroso. Ele estava sempre disposto a dividir experiências e sempre questionando as minhas primeiras respostas, me forçando a buscar explicações e modelos mais assertivos. Nossas discussões diárias sobre nossos trabalhos, não só elevaram a qualidade dos resultados que obtivemos, como também aprimoraram meu método de pensar sobre um problema físico.

Agradeço aos meus colegas de grupo Saeed e Amina, com quem passei a maior parte do tempo do meu último ano de doutorado, bandejando junto todos os dias, e que me receberam com muito carinho e amizade; ao meu irmão Marcelo, sempre disposto a ajudar; e a todos meus amigos e colegas de faculdade.

Resumo

Nesta tese, analisamos dois sistemas de semicondutores magnéticos: um semiconductor magnético cristalino de EuTe e uma heteroestrutura formada por um poço quântico de InGaAs/GaAs ao lado uma barreira tipo delta de Mn, que, ao difundir-se, forma o semiconductor magnético diluído de (Ga,Mn)As. Nossos estudos foram focados na possibilidade de manipularmos óticamente a orientação magnética de ambos os sistemas.

No semiconductor magnético de EuTe, a indução de magnetização se dá pela formação de polarons magnéticos ao redor de elétrons fotoexcitados. Para o estudo dos polarons, um modelo teórico elaborado foi adaptado para a construção de um sistema computacional baseado no método de Monte Carlo. Esse sistema permitiu o cálculo do momento magnético e do raio do polaron em temperaturas finitas, muito acima da temperatura de Néel. O modelo foi elaborado para reproduzir tanto as propriedades do EuTe sem o polaron (temperatura de Néel e campo crítico), quanto o deslocamento da linha de fotoluminescência devido à formação do polaron. Além do desenvolvimento do próprio método computacional, que pode ser utilizado para estudar outros sistemas, o conhecimento adquirido com o estudo do EuTe serviu como base para o estudo de um sistema mais complexo, que é a heteroestrutura de InGaAs/GaAs + δ Mn.

O estudo da heteroestrutura de InGaAs/GaAs + δ Mn foi feito em cima de medidas experimentais de rotação de Kerr com resolução temporal. O sistema de medição construído permite, também, medidas de rotação de Kerr com resolução espacial, que servem para o estudo de transporte e hélice de spin em semicondutores, e está detalhadamente descrito em um dos capítulos desta tese. Na amostra estudada, o controle da magnetização dos íons de Mn é feito através da interação de troca com o elétron fotoexcitado no poço quântico. Os resultados obtidos das medidas de rotação de Kerr mostram uma frequência de precessão dependente do tempo, que revela a existência de dois processos com dinâmicas diferentes: uma primeira orientação do spin dos íons de Mn devido à polarização do par elétron-buraco no poço quântico, seguida por um realinhamento desses spins com o campo magnético externo, a partir do momento em que a coerência dos spins dos buracos desaparece. Esse resultado sugere que a interação entre os elétrons fotoexcitados e os íons de Mn ocorre por intermédio dos buracos fotoexcitados, ao contrário do que havia sido proposto em estudos anteriores de estruturas similares, mas de acordo com o modelo de interação *sp-d*, utilizado para explicar o ferromagnetismo do (Ga,Mn)As.

Abstract

In this thesis we analyzed two magnetic semiconductor systems: one intrinsic magnetic semiconductor crystal of EuTe and one GaAs-based heterostructure with a InGaAs/GaAs quantum well close to delta-type Mn barrier, that forms a diluted magnetic semiconductor of (Ga,Mn)As after diffusion. Our studies on both systems were focused on the possibility of optical manipulation of the magnetic order.

In EuTe pure semiconductor, the magnetization control occurs due to the formation of magnetic polarons around photo-excited electrons. To study magnetic polarons we adapted a theoretical model to build a computer simulation system based on Monte Carlo's method. This system allowed us to calculate the magnetic moment and radius of the polaron at finite temperatures far above Néel Temperature. The computational model was tested to reproduce EuTe properties without polarons (Néel Temperature and critical magnetic field) and with polarons (photoluminescence line shift). Beside the development of this computational model, that can be used to study other systems, the knowledge acquired during the studies on EuTe helped us to better understand the more complex system of the InGaAs/GaAs + δ Mn heterostructure.

The studies about the InGaAs/GaAs + δ Mn heterostructure were based on experimental measurements of time-resolved Kerr rotation. The measurement system we built also allows us to perform spatial-resolved Kerr rotation measurements to study spin transport and spin helix on semiconductors and it is described in details in one chapter of this thesis. The optical manipulation of Mn ions magnetization on the studied sample is a consequence of the exchange interaction with the photoexcited electron inside the quantum well. The results of Kerr rotation measurements show a time-dependent precession frequency that reveals the existence of two processes with distinct dynamics: the initial orientation of Mn ions spins with the photoexcited electron-hole pair, followed by the realignment of these spins with the external magnetic field, as soon as the photoexcited hole spins loose their coherence. These results indicate that the exchange interaction between the photoexcited electron inside the quantum well and the Mn ions is mediated by the photoexcited holes, in opposition to what was being proposed in previous studies of similar structures, but in agreement with the *sp-d* model, used to explain the (Ga,Mn)As ferromagnetism.

Sumário

Introdução geral	11
1 Polarons magnéticos em EuTe	13
1.1 Introdução	15
1.2 Magnetismo em semicondutores	17
1.2.1 Função hamiltoniana de Heisenberg	18
1.2.2 Campo efetivo médio	19
1.2.3 Função de Brillouin	20
1.2.4 Temperatura crítica	22
1.3 Telureto de európio	23
1.3.1 Antiferromagnetismo	25
1.3.2 Polarons magnéticos fotoinduzidos	28
1.3.3 Método variacional	31
1.4 Método de Monte Carlo	37
1.4.1 Rede cristalina	37
1.4.2 Orientação dos spins	39
1.4.3 Cálculo da energia do sistema	42
1.4.4 Magnetização escalonada	43
1.4.5 Termos de troca	44
1.5 Conclusão	49
2 Rotação de Kerr com resolução temporal e espacial	51
2.1 Introdução	53
2.2 Detalhes da montagem experimental	55
2.2.1 Cuidados com a linha de atraso	56
2.2.2 Cuidados com o sistema de resolução espacial	57
2.3 Caracterização do sistema	61
2.3.1 Divergência do feixe	61
2.3.2 Tamanho do feixe de bombeio na amostra	65
2.3.3 Tamanho do feixe de prova na amostra	67
2.4 Conclusão	71

3	Heteroestruturas InGaAs/GaAs + delta Mn	73
3.1	Introdução	75
3.2	Ferromagnetismo em (Ga,Mn)As	77
3.2.1	A estrutura do (Ga,Mn)As	77
3.2.2	Modelo de Zener de campo médio	81
3.3	Magnetização em heteroestruturas com barreira delta de Mn	83
3.3.1	Resultados	87
3.4	Conclusão	97
	Conclusão geral	99
	Referências Bibliográficas	101

Introdução geral

Enquanto a carga dos elétrons em semicondutores serviu de base para o desenvolvimento de circuitos integrados e dispositivos de alta frequência, utilizados no processamento de informação e comunicação, os dispositivos de armazenamento massivo de informação atuais (discos rígidos, fitas magnéticas, entre outros) exploram as propriedades de spin dos elétrons em materiais metálicos [1]. É bastante natural, então, que nos questionemos se não é possível unificarmos a manipulação da carga e do spin de elétrons em um único material, de forma a compactar e melhorar a performance dos dispositivos atuais, além de desenvolver novas funcionalidades. Desde a descoberta dos primeiros semicondutores magnéticos na década de 1960 [2], esta tem sido uma das principais questões na área de matéria condensada e motivou o desenvolvimento de novos materiais e a descoberta recente de alguns fenômenos físicos, fundamentais para o funcionamento de novos dispositivos eletrônicos [3].

O surgimento dos semicondutores magnéticos levantou a esperança do desenvolvimento de dispositivos que combinam a capacidade de armazenamento massivo de dados e processamento de informação. Além disso, a injeção de corrente com polarização de spin nos semicondutores, combinada com o controle do estado do spin dos portadores de carga, possibilitaria o armazenamento e operação de qubits, fator necessário para o desenvolvimento de dispositivos de spintrônica voltados para a computação quântica [4].

Este trabalho de doutorado trata da investigação de processos óticos para manipulação e leitura de spins em semicondutores magnéticos. Dois sistemas distintos foram estudados: o semicondutor magnético puro de EuTe e uma heteroestrutura composta pelo semicondutor magnético diluído de (Ga,Mn)As e um poço quântico de InGaAs/GaAs.

O estudo do semicondutor magnético de EuTe é teórico e serviu como base para uma melhor compreensão das interações de troca, responsáveis tanto pelo antiferromagnetismo do material quanto pela formação de domínios ferromagnéticos ao redor de elétrons fotoexcitados, chamados de polarons magnéticos. A partir de um modelo teórico para o polaron magnético em $T = 0$ K, eu desenvolvi um sistema computacional para simular o polaron no cristal de EuTe em temperaturas finitas, usando o método de Monte Carlo.

O estudo das heteroestruturas contendo (Ga,Mn)As, por outro lado, é experimental. Nós observamos que, excitando elétrons polarizados no poço quântico, podemos controlar a polarização dos íons magnéticos do (Ga,Mn)As. Para analisar a dinâmica dos processos

envolvidos nesse controle de magnetização, utilizamos um sistema de medidas de rotação de Kerr com resolução temporal. Minha participação nesse trabalho envolve a montagem do sistema de medição de rotação de Kerr, incluindo o desenvolvimento dos softwares de aquisição de dados; as medidas e respectivas análises da rotação de Kerr em função de temperatura, campo magnético externo e potência de bombeio; e o desenvolvimento de um modelo teórico para explicar os resultados obtidos.

Enquanto o estudo sobre o telureto de európio foi feito sob orientação do prof. Andre B. Henriques, o estudo seguinte, sobre as heteroestruturas baseadas em GaAs, foi feito sob orientação do prof. Felix G. G. Hernandez com coorientação do prof. Fernando Iikawa. Dado a distinção entre os temas e métodos de análise de cada amostra, optamos pela separação da tese em partes, organizadas de forma que cada uma contém introdução e conclusão próprias e pode ser vista como um trabalho independente, apesar do cenário comum que as une. Além disso, optamos por separar também o desenvolvimento do sistema experimental para as medidas de rotação de Kerr, uma vez que o sistema montado por mim possibilita a realização de medidas com resolução espacial, de deriva e difusão de spin, que não foram utilizadas para a análise da heteroestrutura estudada neste trabalho. Esse sistema, entretanto, já está operacional e está sendo utilizado para medir amostras que fazem parte do trabalho dos meus colegas de pós-graduação.

A organização dessa tese se dá da seguinte forma: o primeiro capítulo descreve o estudo da indução de polarons em EuTe, com foco no modelo teórico desenvolvido em temperatura nula e no modelo de Monte Carlo para temperaturas finitas; o segundo capítulo descreve a montagem experimental para medidas de rotação de Kerr com resolução temporal e espacial, incluindo os cuidados necessários para garantir o funcionamento excelente do sistema; o último capítulo descreve a análise experimental da heteroestrutura baseada em GaAs, que é formada por um poço quântico de InGaAs/GaAs ao lado de uma barreira tipo delta de manganês. Durante a redação dos capítulos, eu me esforcei para que a informação mais relevante de cada seção pudesse ser encontrada no início do texto, seguida do desenvolvimento matemático ou teórico, de forma a facilitar a consulta por colegas.

Capítulo 1

Polarons magnéticos em EuTe

1.1

Introdução

O primeiro semiconductor ferromagnético descoberto foi, provavelmente, o CrBr_3 , em 1960 [2]. Em 1961, Matthias, Bozorth, e van Vleck [5] descobriram o primeiro calcógeno de Európio, o EuO , e um ano depois, todos os outros calcogênios (EuS , EuSe e EuTe) já haviam sido sintetizados e estudados [6, 7] e esse pequeno grupo de semicondutores recebeu grande atenção por apresentarem ordem magnética intrínseca de todos os tipos fundamentais diferentes, abaixo da temperatura crítica (EuO e EuS são ferromagnéticos, EuTe é antiferromagnético tipo II e o EuSe muda de fase de acordo com a temperatura e pode ser antiferromagnético tipo I e tipo II ou ferromagnético), além de uma estrutura cristalina simples (cúbica de face centrada), um momento magnético enorme associado ao átomo de európio, que tem a camada $4f$ semi-preenchida ($S = 7/2$), e da possibilidade de controle das propriedades magneto-ópticas através de dopagem, que é própria dos semicondutores magnéticos.

A estrutura cristalina desses materiais e o momento de spin bem localizado associado a cada átomo de európio, que pode ser interpretado como um spin puro de momento $7\mu_B$, permitem explicar a origem das diferentes ordens magnéticas por meio de um modelo simples de interação entre spins vizinhos (no caso, átomos de Eu vizinhos), através da *Hamiltoniana de Heisenberg* (seção 1.2.1). Por esse motivo, os calcogênios de európio são considerados sistemas magnéticos de Heisenberg quase ideais.

Dentre todos os calcogênios, o EuTe talvez seja o que mais recebeu atenção, apesar de ser antiferromagnético — materiais ferromagnéticos são muito mais facilmente aplicáveis em dispositivos magnéticos por interagirem com campos baixos e terem magnetização total diferente de zero (a aplicação de materiais antiferromagnéticos em dispositivos é bastante recente, considerando os 55 anos da descoberta do EuTe) — porque, pouco tempo após sua fabricação, observou-se a formação de domínios ferromagnéticos ao redor de impurezas dopadas, que davam origem a efeitos nunca antes observados em nenhum outro material, como uma rotação de Faraday gigante e independente do comprimento de onda [8], ou o enorme deslocamento da linha de luminescência com o campo magnético [9].

Essas regiões ferromagnéticas receberam o nome de polarons magnéticos e são resultado da interação de troca entre os íons do európio com um elétron que pode ser bem

localizado na impureza (polaron magnético ligado), ou pouco localizado em uma camada de condução (polaron magnético fotoexcitado). Embora os polarons magnéticos fotoexcitados em EuTe puro fossem previstos teoricamente, evidências da sua existência só foram observadas após o desenvolvimento das técnicas de MBE (*molecular beam epitaxy*), que permitiram o crescimento de cristais cada vez mais puros [10].

A vantagem evidente do polaron fotoexcitado é a possibilidade de controle ótico do magnetismo, e a grande questão por trás desse tipo de polaron é que, para a formação do domínio ferromagnético, o elétron precisa reduzir a sua energia cinética, e os pesquisadores da época queriam saber se o mínimo potencial local que o próprio elétron gerava ao alinhar os spins do európio ao redor de si era o suficiente para se manter localizado (polaron magnético auto-aprisionado) ou se era necessário que o elétron estivesse preso ao buraco fotoexcitado. As discussões sobre o assunto levaram, ao longo de anos, à elaboração de um modelo bastante detalhado para polarons magnéticos em $T = 0K$ [11][12][13].

Neste trabalho, irei descrever um modelo computacional que desenvolvi, utilizando o método de Monte Carlo, para o polaron magnético fotoinduzido em EuTe, em temperatura finita, que é baseado nos modelos teóricos para $T = 0K$. O modelo elaborado reproduz as variações de energia com a temperatura e com a aplicação de campo magnético, encontradas na literatura, obtidas experimentalmente por medidas de fotoluminescência, e fornece o valor de parâmetros ajustáveis, como, por exemplo, a constante da interação de troca entre o elétron fotoexcitado e os spins do Eu. Os resultados obtidos aumentaram a nossa compreensão do que ocorre dentro do polaron, trazendo informação sobre a magnetização, a flutuação dos spins, o raio do polaron, etc., que permitiram uma análise qualitativa do polaron magnético em temperatura finita.

Uma breve introdução teórica sobre magnetismo está apresentada na segunda seção, seguida pela descrição das medidas de fotoluminescência do EuTe encontradas na literatura, na seção 3, junto com o modelo teórico do polaron em EuTe. O método de Monte Carlo e seus detalhamentos, bem como os resultados dele extraídos serão apresentados na quarta seção. A quinta e última seção apresenta um resumo dos resultados obtidos e possíveis aplicações do modelo desenvolvido.

1.2

Magnetismo em semicondutores

Quando falamos em semicondutores magnéticos, estamos nos referindo a semicondutores que, abaixo de uma certa temperatura, têm ordem magnética intrínseca, ou seja, os spins dos seus íons magnéticos são alinhados. O semicondutor é ferromagnético quando esses spins são alinhados paralelamente ou antiferromagnético quando metade dos spins aponta em um sentido e a outra metade no sentido oposto. O que determina a direção preferencial de alinhamentos dos spin de um material é a interação entre spins, chamada de interação de troca, que é consequência do princípio de exclusão de Pauli: como férmions no mesmo estado se repelem, dois elétrons próximos, no mesmo estado energético, podem minimizar sua energia se alinharem seus spins antiparalelamente. Normalmente, quanto maior for o momento magnético dos portadores de carga e quanto maior for a superposição de sua função de onda, maior a força da interação de troca entre eles e, consequentemente, maior a minimização da energia com o alinhamento dos spins. Se o ganho energético é tal que o estado alinhado é a única configuração com energia menor do que a energia de Fermi, o alinhamento ocorre espontaneamente. Assim, a temperatura limite para a qual o material mantém sua ordem magnética, chamada de temperatura crítica, é aquela a partir da qual a energia cinética dos portadores de carga é suficiente para que seja mais provável encontrar os spins em um estado desalinhado do que no estado alinhado.

Existe mais de um tipo de interação de troca: interação de troca direta, interação de troca dupla, interação de troca cinética e interação de super-troca. Porém, a interação de troca direta, que é descrita pela Hamiltoniana de Heisenberg, é suficiente para explicar o magnetismo no EuTe e, portanto, será a única descrita neste trabalho.

Para fins práticos, a interação de troca direta entre dois portadores de carga pode ser vista como a interação de cada um deles com um campo magnético efetivo gerado pelo outro. Essa simplificação permite tratar o sistema de muitos corpos interagentes como um sistema de um único spin sob a ação de um campo efetivo médio, proporcional ao seu próprio momento magnético, o que resulta na equação de Brillouin, da qual se pode extrair analiticamente a temperatura crítica do sistema.

A Hamiltoniana de Heisenberg, o campo efetivo médio da interação de troca, a função de Brillouin e o cálculo analítico da temperatura crítica serão brevemente tratados nesta seção.

Função hamiltoniana de Heisenberg

A Hamiltoniana de Heisenberg para a interação de troca entre pares de portadores de carga com momento angular de spin $\mathbf{S}_i$ e $\mathbf{S}_j$ em um conjunto de Z portadores é simplesmente

$$H_H = - \sum_{i,j}^Z J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (1.1)$$

onde J_{ij} é chamado de termo de troca. Essa Hamiltoniana pode ser demonstrada apenas para sistemas bastante simples e existe muita discussão sobre a sua validade em sistemas com muitos corpos [14]. Apesar disso, ela tem se mostrado experimentalmente aplicável para materiais com todos os níveis de complexidade, desde que obtido o valor correto para o termo de troca.

A demonstração da Hamiltoniana de Heisenberg apresentada aqui segue o raciocínio desenvolvido por Dresselhaus para esclarecer a origem do termo de troca em um sistema de um núcleo e dois elétrons. Outras demonstrações, em sistemas diferentes e seguindo outros raciocínios, como por exemplo o raciocínio de Herring (1966), podem ser encontrados em livros base de estado sólido como os das referências [14] e [15], entre outros.

A Hamiltoniana para o sistema proposto por Dresselhaus é

$$H = \frac{p_1^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_1|} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad (1.2)$$

onde o primeiro par de termos contém a energia cinética de um dos elétrons, com massa m , momento p_1 e carga e , e o potencial Coulombiano, devido a atração entre o elétron de carga e , na posição definida por $\vec{r}_1$, e o núcleo de carga Ze , no centro do sistema de coordenadas. O segundo par de termos contém as mesmas energias para o outro elétron e ambos são idênticos à Hamiltoniana do átomo de um único elétron, que tem solução analítica $H\psi = E\psi$. O termo restante é a interação Coulombiana entre os dois elétrons que será tratado como um potencial de perturbação V_{12} .

A correção de primeira ordem para a energia no sistema perturbado é

$$\Delta E = \langle \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | V_{12} | \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle \quad (1.3)$$

onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ é a função de onda para o sistema de dois elétrons. A indistinguibilidade entre os elétrons implica na seguinte relação de simetria da função de onda¹:

$$|\Psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1(\vec{r}_1)\rangle \otimes |\psi_2(\vec{r}_2)\rangle \pm |\psi_1(\vec{r}_2)\rangle \otimes |\psi_2(\vec{r}_1)\rangle). \quad (1.4)$$

¹A relação de simetria pode ser obtida através da aplicação do operador de inversão P na função de onda, que troca o elétron 1 com o elétron 2. A indistinguibilidade faz com que P seja autovetor de Ψ , com autovalor ± 1 .

A simetria da função de onda implica que a correção de primeira ordem possa ser expressada como

$$\Delta E = C_{12} \pm J_{12}, \quad (1.5)$$

onde C_{12} é o próprio termo de Coulomb:

$$C_{12} = \frac{V_{12}}{2} \langle \psi_1(\vec{r}_1) | \psi_1(\vec{r}_1) \rangle \otimes \langle \psi_2(\vec{r}_2) | \psi_2(\vec{r}_2) \rangle + \frac{V_{12}}{2} \langle \psi_1(\vec{r}_2) | \psi_1(\vec{r}_2) \rangle \otimes \langle \psi_2(\vec{r}_1) | \psi_2(\vec{r}_1) \rangle, \quad (1.6)$$

$$C_{12} = V_{12}$$

e J_{12} é a interação cruzada:

$$J_{12} = \frac{1}{2} \langle \psi_1(\vec{r}_1) | \otimes \langle \psi_2(\vec{r}_2) | V_{12} | \psi_1(\vec{r}_2) \rangle \otimes | \psi_2(\vec{r}_1) \rangle + c.c. \quad (1.7)$$

Como o sinal $\pm$ da equação 1.5 está associado diretamente à simetria do termo espacial da função de onda, ele está indiretamente associado à simetria do termo de spin da função de onda, uma vez que o princípio de exclusão de Pauli impõe que a função de onda total de um sistema composto por dois férmions idênticos tem que ser antissimétrica.

Para um sistema de dois elétrons, os estados simétricos em termos de spin são os estados de momento $s = 1$ (triplete), enquanto o estado antissimétrico tem momento $s = 0$ (singlete). É simples observar que o operador $2\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = 2S_{iz} + 2S_{jz} + S_{i+}S_{j-} + S_{i-}S_{j+}$ é auto-operador dos estados triplete, com autovalor $1/2$, e do estado singlete, com autovalor $-3/2$, de forma que podemos escrever seu valor médio como $\langle 2\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle = (-1/2 \pm 1)$. Podemos, então, reescrever a correção da energia pela perturbação V_{12} , associando o sinal do termo J_{12} diretamente com a simetria do termo de spin da função de onda:

$$\Delta E = C_{12} - \left\langle 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \frac{1}{2} \right\rangle J_{12}, \quad (1.8)$$

onde o sinal negativo deriva do fato de que a função simétrica espacialmente ($+J_{12}$) é antissimétrica em termos de spin, e, portanto, tem $\langle 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \frac{1}{2} \rangle = -\frac{1}{2}$, e vice-versa.

Como J_{12} não depende dos spins dos elétrons, a interação de troca considera apenas o termo dependente de $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ e para o caso de Z elétrons interagindo em pares, ela dá origem à Hamiltoniana de Heisenberg:

$$H_H = - \sum_{i,j}^Z J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.9)$$

Campo efetivo médio

A ideia de campo médio é considerar o efeito da interação de troca de todos os spins $\mathbf{S}_j$ sobre o spin $\mathbf{S}_i$ como um campo magnético efetivo $\mathbf{B}_{\text{ef}}$.

A Hamiltoniana de Zeeman para um spin sob a ação de um campo magnético é

$$H_Z = -g\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}, \quad (1.10)$$

onde μ_B é o magneton de Bohr e g o fator giromagnético, e a Hamiltoniana para a interação de troca entre o spin $\mathbf{S}_i$ e os spins $\mathbf{S}_j$ é

$$H_{Hi} = -2\mathbf{S}_i \cdot \sum_j^Z J_{ij} \mathbf{S}_j. \quad (1.11)$$

As Hamiltonianas são equivalentes se considerarmos um campo efetivo dado por

$$\mathbf{B}_{\text{ef}} = \frac{2}{g\mu_B} \sum_j^Z J_{ij} \mathbf{S}_j. \quad (1.12)$$

A ideia de campo efetivo médio é bastante utilizada para tratar a interação de spins com o mesmo termo de troca, que ocorre, por exemplo, em um cristal onde os portadores de spin são bem localizados. Nesse caso, se um portador tem L vizinhos idênticos e equidistantes, o campo efetivo desses vizinhos pode ser escrito como

$$\mathbf{B}_{\text{cristal}} = \frac{2J}{g\mu_B} \sum_j^L \mathbf{S}_j, \quad (1.13)$$

e, assim como com um campo magnético real, é possível somar dois campos efetivos, provenientes de dois conjuntos distintos de vizinhos.

Função de Brillouin

A função de Brillouin

$$B_s(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S}x\right), \quad (1.14)$$

com $x = g\mu_B SB/k_B T$ é conhecida por descrever o momento magnético $\mu = Ng\mu_B SB_s(x)$ de um material composto por N portadores com momento total de spin S , não interagentes entre si, sob ação de um campo uniaxial B a uma temperatura T .

O momento de dipolo magnético de um único portador é $\boldsymbol{\mu}_i = -g\mu_B \mathbf{S}_i/\hbar$ e o momento magnético total do material é a soma do momento de cada portador

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i^N \boldsymbol{\mu}_i = \frac{-g\mu_B}{\hbar} \sum_i^N \mathbf{S}_i. \quad (1.15)$$

Como os spins não interagem entre si, o momento magnético total deve ser nulo a menos

que haja um campo externo indicando uma direção preferencial de alinhamento. Nesse caso, a probabilidade de encontrar o spin alinhado com o campo é dada pelo autovalor $\hbar S_z$ do operador $\mathbf{S}_z$ e o valor médio do momento magnético na direção do campo é

$$\mu_z = \hat{S}_z \boldsymbol{\mu} = \sum_i^N \hat{S}_z \boldsymbol{\mu}_i = -N g \mu_B S_z. \quad (1.16)$$

No plano perpendicular ao campo, o valor médio do momento magnético é zero.

O valor de S_z pode ser obtido a partir da probabilidade $P(m_s)$ de encontrar o portador com energia $E(m_s)$, onde $\hbar m_s$ é o auto valor do operador $\hat{S}_z$:

$$S_z = \sum_{m_s=-S}^S m_s P(m_s), \quad (1.17)$$

onde

$$P(m_s) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-E(m_s)/k_B T}, \quad (1.18)$$

sento k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura do sistema e $\mathcal{Z}$ a função de partição, dada por

$$\mathcal{Z} = \sum_{m_s=-S}^S e^{-E(m_s)/k_B T}. \quad (1.19)$$

Como a energia que alinha os spins é dada pelo autovalor da Hamiltoniana de Zeeman, que vale

$$E_{\text{Zeeman}} = -g \mu_B m_s B, \quad (1.20)$$

é possível reescrever a função de partição como sendo

$$\mathcal{Z} = \sum_{m_s=0}^S e^{g \mu_B m_s B / k_B T} + \sum_{m_s=0}^S e^{-g \mu_B m_s B / k_B T} - 1. \quad (1.21)$$

Para resolver essa equação, deve-se utilizar o fato de que

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}, \quad (1.22)$$

sendo

$$\sum_{n=0}^N x^n = \sum_{n=0}^{\infty} x^n - \sum_{n=N+1}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} - \sum_{n=0}^{\infty} x^{n+N+1} = \frac{1-x^{N+1}}{1-x}. \quad (1.23)$$

Já, para o calculo de S_z , deve-se utilizar que

$$\sum_{n=1}^{\infty} n x^n = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (1.24)$$

sendo

$$\sum_{n=1}^N nx^n = \sum_{n=1}^{\infty} nx^n - \sum_{n=N+1}^{\infty} nx^n = \frac{x}{(1-x)^2} - \sum_{n=1}^{\infty} (n+N)x^{n+N}. \quad (1.25)$$

Portanto:

$$\sum_{n=1}^N nx^n = \frac{x - (N+1)x^{N+1} + Nx^{N+2}}{(1-x)^2}. \quad (1.26)$$

A demonstração da função de Brillouin a partir desse ponto é trabalhosa e exige uma manipulação das exponenciais para que se obtenha as funções de cotangente hiperbólica.

Temperatura crítica

A temperatura crítica T_c é a temperatura até a qual persiste a ordem magnética de um material e pode ser definida como

$$T_c \equiv \frac{2}{3} \frac{LJS(S+1)}{k_B} \quad (1.27)$$

para um cristal formado por L íons magnéticos de momento de spin S .

Ela pode ser obtida a partir da equação de Brillouin $B_s(x)$ para um campo cristalino

$$x = \frac{g\mu_B S}{k_B T} B_{\text{cristal}} = \frac{2SJ}{k_B T} \sum_j^L \mathbf{S}_j. \quad (1.28)$$

A substituição do campo efetivo médio na equação de Brillouin leva a uma situação autoconsistente, onde o campo uniaxial que alinha os spins dos íons magnéticos é o campo efetivo gerado pelo próprio alinhamento dos íons. Nesse caso, a somatória dos operadores de spin pode ser substituída por $L\langle S_z \rangle$, sendo que a equação de Brillouin nos dá

$$\langle S_z \rangle = SB_s(x). \quad (1.29)$$

Quando a temperatura é baixa, sabe-se que $B_s(x \gg 1) \approx Lg\mu_B S$. Por outro lado, quando a temperatura é maior do que a temperatura crítica e a magnetização é perdida,

$$B_s(x \ll 1) = \frac{(S+1)x}{3S} - \mathcal{O}(x^3). \quad (1.30)$$

O critério utilizado para definir a temperatura crítica é justamente a temperatura para a qual essa equação é verdadeira, desprezando o termo de ordem $\mathcal{O}(x^3)$. Assim, substituindo x na equação, chega-se a:

$$B_s(x \ll 1) = \frac{(S+1)}{3S} \frac{2SJ}{k_B T} \sum_j^L \mathbf{S}_j = \frac{(S+1)}{3S} \frac{2SJ}{k_B T_c} L S B_s(x). \quad (1.31)$$

1.3

Telureto de európio

A estrutura cristalina do telureto de európio é igual à do NaCl, formada por duas redes cúbicas de face centrada (cfc): uma contendo os átomos de Eu, outra os átomos de Te, deslocadas uma da outra por uma distância equivalente a meio parâmetro de rede ($a/2$) em todos os eixos, de forma que um átomo de Eu fica exatamente no centro do cubo de faces centradas da rede do Te e vice-versa (figura 1.1).

Figura 1.1: Representação da célula unitária de EuTe, com parâmetro de rede $a = 6,6 \text{ \AA}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A distribuição dos elétrons no Eu e no Te é:

Eu: $[\text{Xe}]4f^76s^2$

Te: $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$

Os dois elétrons do Eu no orbital externo de momento angular s são os que participam da ligação química com o Te, enquanto os sete elétrons do orbital $4f$ são fortemente ligados ao núcleo e carregam o momento magnético do Eu com momento total de spin $S = 7/2$. O európio também é responsável pela energia do GAP semiconductor em torno

de $E \approx 2.2\text{ eV}$, referente à transição do orbital de valência $4f$ do Eu^{2+} para a banda de condução formada pelos orbitais $5d$ e $6s$.

Cada átomo de Eu está ligado com seis átomos vizinhos de Te, e sofre a ação de um campo médio de simetria cúbica que quebra a degenerescência dos elétrons no orbital $5d$ em um estado duplamente degenerado e_g e um triplamente degenerado t_{2g} (figura 1.2). A interação spin-órbita abre apenas os orbitais t_{2g} e a interação de troca quebra a degenerescência de spin em outros 6 orbitais (figura 1.3). Já o estado final $4f^6$ também tem quebra de degenerescência em 7 estados devido à interação spin-órbita e à interação de troca. O resultado é uma banda larga para a transição $4f-5d$.

Figura 1.2: a representação da simetria cúbica do campo cristalino octogonal. b distribuição do momento angular do orbital $5d$. c quebra da degenerescência do orbital $5d$ devido ao campo do cristal.

Fonte: Wachter (1972) [16].

Figura 1.3: Esquema qualitativo dos estados finais $4f^6 5d$ para os calcogênios de európio. À esquerda estão indicados os níveis do estado $5d$ e à direita do multipletto $4f^6$, aproximadamente na mesma escala de energia.

Fonte: Wachter (1972) [16].

Antiferromagnetismo

Na condição de menor energia, todos os 7 elétrons da camada $4f$ do átomo de Eu apontam para a mesma direção e cada íon tem um spin $S=7/2$. A interação de troca entre íons próximos (primeiros vizinhos) é sempre ferromagnética, porém, entre segundos vizinhos, a interação de troca não é direta e os spins tendem a se alinhar antiparalelamente. Não existe nenhuma configuração possível na rede cfc que satisfaça o alinhamento paralelo com todos os primeiros vizinhos e antiparalelo com os segundos e, como a interação com os segundos vizinhos é dominante no EuTe, cada spin se alinha paralelamente com metade dos seus primeiros vizinhos e antiparalelamente com a outra metade e com todos os segundos vizinhos, formando sub-redes paralelas entre si, como pode ser visto na figura 1.4.

Na configuração do cubo de faces centradas, o íon do Eu sobre uma das arestas do cubo tem 12 primeiros vizinhos (quatro em cada plano xy , xz e yz) e seis segundos vizinhos (dois em cada eixo). Na ausência de um campo externo, a orientação dos spins faz com que o campo efetivo dos doze primeiros vizinhos seja nula e o campo efetivo sentido pelo íon é apenas resultante dos segundos vizinhos:

$$\mathbf{B}_{\text{efetivo}} = -6 \frac{2J}{g\mu_B} \mathbf{S}, \quad (1.32)$$

Figura 1.4: Representação dos planos de orientação de spin na rede cristalina do EuTe. Cada íon de Eu está alinhado paralelamente com metade dos primeiros vizinhos e antiparalelamente com a outra metade, enquanto o alinhamento com os segundos vizinhos é sempre antiparalelo

Fonte: Elaborada pelo autor.

o que faz com que a temperatura crítica do EuTe seja

$$T_c = -\frac{2}{3} \frac{6J_2 \frac{7}{2} \left(\frac{7}{2} + 1\right)}{k_B} = -\frac{63J_2}{k_B}, \quad (1.33)$$

onde J_2 é o termo da interação de troca entre segundos vizinhos, que pode ser extraído das medidas experimentais de T_c .

A temperatura crítica para materiais antiferromagnéticos recebe o nome de temperatura de Néel e, ao contrário da chamada temperatura de Curie dos ferromagnéticos, não pode ser medida diretamente devido a magnetização nula desses materiais. Porém, como veremos adiante, a energia do GAP dos semicondutores magnéticos depende da ordem magnética e a temperatura de Néel do EuTe pôde ser extraída da comparação dessa energia com e sem campo magnético aplicado [16], como sendo $T_N = 9,64K$, do qual se obteve $J_2/k_B = -0,153K$.

Abaixo de T_N , quando o EuTe é antiferromagnético, pode-se considerar que a estrutura cristalina é composta por duas sub-redes, cada uma contendo todos os spins apontando em um sentido (planos laranja e roxo da figura 1.4). Dessa maneira, a energia de spin para um único átomo de Eu com spin $\mathbf{S}_1$ pode ser escrita como a soma de: (i) a interação de troca que favorece o alinhamento ferromagnético com os primeiros vizinhos (termo de troca entre primeiros vizinhos J_1 positivo), sendo que metade faz parte da mesma sub-rede e portanto também tem spin $\mathbf{S}_1$, enquanto a outra metade tem spin $\mathbf{S}_2$, $E_{PV} = -6J_1\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_1 - 6J_1\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$; (ii) a interação de troca antiferromagnética com os segundos vizinhos ($J_2 < 0$), $E_{SV} = -6J_2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$; (iii) a interação Zeeman com o campo magnético

externo, $E_Z = -g\mu_B \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}}$.

Figura 1.5: Representação da direção de alinhamento das sub-redes de spin do EuTe, na presença de um campo magnético externo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Seja 2θ o ângulo entre as sub-redes e ϕ o ângulo complementar a θ (figura 1.5), podemos escrever a energia de spin desse átomo i de Eu como sendo

$$E_i = -6J_1S^2 + 6J_1S^2 \cos(2\phi) + 6J_2S^2 \cos(2\phi) - g\mu_B SB_{\text{ext}} \sin \phi,$$

$$E_i = -6J_1S^2 + 6(J_1 + J_2)S^2(1 - 2\sin^2 \phi) - g\mu_B SB_{\text{ext}} \sin \phi,$$

e, portanto,

$$E_i = 6J_2S^2 + 12(J_1 + J_2)S^2 \sin^2 \phi - g\mu_B SB_{\text{ext}} \sin \phi. \quad (1.34)$$

Encontrar o ângulo que minimiza essa energia pode ser feito simplesmente derivando-se a equação em função de $\sin \phi$ e igualando o resultado a zero, o que leva a:

$$\sin \phi = \frac{g\mu_B SB_{\text{ext}}}{24(J_1 + J_2)S^2}. \quad (1.35)$$

A solução obtida para ϕ em função do campo magnético é válida apenas enquanto o campo externo for menor ou igual ao campo crítico. O campo crítico, ou magnetização de saturação, é o campo magnético que é necessário aplicar no material para forçar que todos os spins apontem na mesma direção. Isso ocorre quando $\sin \phi = 1$, portanto

$$B_c = \frac{24(J_1 + J_2)S}{g\mu_B}. \quad (1.36)$$

Da mesma forma que a temperatura de Néel, o campo crítico pode ser obtido experimentalmente do deslocamento da linha de energia de GAP, que varia com a orientação dos spins justamente por conta das interações de troca e da energia de Zeeman. No EuTe, a energia do GAP varia com o campo magnético externo até $B_c = 7,6$ T. A partir desse campo, ela se torna constante pois os íons já estão completamente polarizados. Desse valor, pode-se extrair $(J_1 + J_2)/k_B = -0,121$ K e, portanto, $J_1/k_B = 0,032$ K.

Tanto a equação do campo crítico quanto a da temperatura de Néel desconsideram flutuações térmicas dos spins e, por isso, são aproximações, exceto quando $T = 0$ K.

Polarons magnéticos fotoinduzidos

Os polarons magnéticos fotoinduzidos no EuTe são regiões do cristal onde os íons de Eu são orientados na direção de um elétron devido à interação de troca, gerando uma região magnetizada (figura 1.6). Uma evidências da existência de polarons em EuTe é o fato de que a diferença em energia entre a banda de absorção e a banda de emissão (*Stoke shift*) varia com o campo magnético externo e com a temperatura.

Figura 1.6: Representação bidimensional da orientação dos spins de Eu, na presença de um campo magnético externo fraco e de um elétron fotoexcitado que forma um polaron magnético. As cores azul e vermelho representam os spins pertencentes as duas diferentes sub-redes e a região cinza representa a região sob a qual um elétron fotoexcitado exerce um campo efetivo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Um dos motivos para a existência do *Stoke shift* no EuTe é que, após o elétrons ser fotoexcitado, os spins dos átomos de európio se realinham e a energia de troca e a energia Zeeman mudam. Entretanto, se o campo magnético aplicado for acima do campo crítico, os spins de európio já estão alinhados todos paralelamente e esse alinhamento não muda com a presença do elétron fotoexcitado. Por isso o *Stoke shift* depende do campo magnético.

As primeiras medidas de fotoluminescência [10] revelavam duas bandas de emissão abaixo da banda de absorção: uma banda A em torno de 1,5eV e outra banda B em torno de 1,8eV, cerca de cem vezes menos intensa. O modelo estruturado na ideia de polaron magnéticos que explicava o *Stoke shift* da banda A [13] considerava não apenas as energias de spin, mas também uma energia de deformação da rede na presença de um elétron fotoexcitado.

Com a melhoria das técnicas de crescimento de cristais por MBE e o tratamento térmico após crescimento, a resolução das medidas de fotoluminescência dos cristais de

EuTe aumentou e foi possível perceber que a banda B era, na verdade, formada por duas linhas estreitas: MX1 e MX2 [17, 18], cuja dependência com o campo também sugere a formação de polarons magnéticos.

Pouco tempo depois, percebeu-se a existência de duas outras bandas chamadas de MX0 [19] (visível apenas com baixa potência de excitação) e HE [20] (visível apenas com alta potência de excitação). A banda MX0 é particularmente interessante para o estudo de polarons, porque ela apresenta uma estrutura composta por um conjunto de linhas igualmente espaçadas, compatível com uma distribuição de Poisson, que está associada à presença de fônons. Nesse caso, a linha de maior energia é proveniente de uma transição eletrônica direta enquanto as demais estão acopladas com um modo vibracional. A linha da transição direta é chamada de linha de zero-fônons e por estar associada a uma transição puramente eletrônica, permite uma simplificação no modelo de polaron magnético.

Sem a formação de fônons, a energia de spin E_i de um íon i de európio, na presença de um elétron fotoexcitado, contém apenas um termo extra com relação ao caso sem o elétron, referente à energia de troca entre o íon e o elétron que se alinha antiparalelamente ao campo (figura 1.7):

$$E_i = 6J_2S^2 + 12(J_1 + J_2)S^2 \sin^2 \phi_i - g\mu_B S B_{\text{ext}} \sin \phi_i + E_{\text{troca}}(\mathbf{R}_i), \quad (1.37)$$

onde R_i é a posição relativa entre o íon e o elétron. Diferentemente do caso anterior, a energia E_i na presença do elétron fotoexcitado e, conseqüentemente, o ângulo ϕ_i que os spins de Eu inclinam, depende da posição do íon com relação ao elétron. A equação acima é, portanto, uma aproximação em que se considera que os primeiros e segundos vizinhos são alinhados com o mesmo ângulo que o íon i .

Figura 1.7: Representação da direção de alinhamento das sub-redes de spin do EuTe, na presença de um campo magnético externo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A energia de troca pode ser calculada através da Hamiltoniana de Heisenberg:

$$E_{\text{troca}}(\mathbf{R}_i) = \langle \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{s}) | H_{\text{troca}} | \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \rangle, \quad (1.38)$$

$$E_{\text{troca}}(\mathbf{R}_i) = -2\langle\Phi(\mathbf{s})|\mathbf{s} \cdot \mathbf{S}_i|\Phi(\mathbf{s})\rangle \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}) J(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \psi(\mathbf{r}), \quad (1.39)$$

onde $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{s})$ é a função de onda do elétron que pode ser desacoplada em uma parte espacial $\psi(\mathbf{r})$ e uma parte de spin $\Phi(\mathbf{s})$, sendo $\mathbf{s}$ o spin do elétron que alinha antiparalelamente ao campo, e $J(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ é o termo de troca que é nulo em $\mathbf{r} \neq \mathbf{R}_i$ e J_e para $\mathbf{r} = \mathbf{R}_i$. Logo

$$E_{\text{troca}}(\mathbf{R}_i) = -J_e \frac{1}{\rho} |\psi(\mathbf{r} = \mathbf{R}_i)|^2 S \sin \phi_i, \quad (1.40)$$

onde ρ é a densidade de íons que para o EuTe é $4/a^3$, onde a é o parâmetro de rede.

A energia para cada íon de Eu é, então:

$$E_i = 6J_2S^2 + 12(J_1 + J_2)S^2 \sin^2 \phi_i - \left(g\mu_B B_{\text{ext}} + J_e \frac{a^3}{4} |\psi(\mathbf{R}_i)|^2 \right) S \sin \phi_i, \quad (1.41)$$

que pode ser convenientemente reescrita em termos de um campo efetivo médio do elétron:

$$E_i = 6J_2S^2 + 12(J_1 + J_2)S^2 \sin^2 \phi_i - g\mu_B S (B_{\text{ext}} + B_{\text{el}}(\mathbf{R}_i)) \sin \phi_i, \quad (1.42)$$

onde

$$B_{\text{el}}(\mathbf{R}_i) = \frac{J_e}{g\mu_B} \frac{a^3}{4} |\psi(\mathbf{R}_i)|^2. \quad (1.43)$$

A minimização da energia é idêntica ao caso sem o elétron fotoexcitado, substituindo o campo magnético externo pelo campo efetivo total:

$$\sin \phi_i = \frac{g\mu_B S (B_{\text{ext}} + B_{\text{el}}(\mathbf{R}_i))}{24(J_1 + J_2)S^2}. \quad (1.44)$$

e, consequentemente, o campo de saturação é diferente para cada íon, dependendo da posição com relação ao elétron.

A energia total do polaron é a soma da energia de cada spin, mais as energias cinética $\langle K \rangle$ e de Coulomb $\langle V \rangle$ do elétron fotoexcitado:

$$E_{\text{pol}} = \langle K(\psi(\mathbf{r})) \rangle + \langle V(\psi(\mathbf{r})) \rangle + \sum_i E_i \psi(\mathbf{r} = \mathbf{R}_i). \quad (1.45)$$

As energias cinética $\langle K \rangle$ e de Coulomb $\langle V \rangle$ são as mesmas de um átomo de um único elétron, que, no estado fundamental, tem a parte espacial da função de onda representada pela função de Bohr:

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_b^3}} \exp\left(-\frac{2r}{a_b}\right), \quad (1.46)$$

onde a_b é o raio de Bohr. Dessa forma, uma das maneiras de encontrar a energia do polaron é tratar a energia da rede (interações de troca e energia Zeeman) como uma perturbação no sistema de um único elétron, e utilizar o raio de Bohr como parâmetro variacional

para minimizar a energia [21]. A simetria esférica da função de Bohr simplifica o cálculo da energia de cada spin e a simplicidade do método variacional, que será discutido a seguir, permite o cálculo, sem muito esforço, de parâmetros relevantes do polaron em baixas temperaturas. Porém, o método não é autoconsistente e, além de envolver todas as aproximações já mencionadas, não tem a temperatura como um parâmetro ajustável do sistema. Uma maneira de aprimorar o método variacional é através de simulações de Monte Carlo, considerando, também, uma função de onda de Bohr. Esse método, que será discutido com detalhes na seção 1.4, permite o estudo do polaron em função tanto do campo magnético externo quanto da temperatura.

Método variacional

O método variacional nos permite encontrar uma solução analítica simples para o polaron em $T = 0\text{K}$ da qual podemos obter parâmetros relevantes, como o campo efetivo médio do elétron, o parâmetro de troca J_e e o momento magnético do polaron, para fins de comparação com os resultados da simulação de Monte Carlo.

O método consiste em escolher o parâmetro variacional a_b que minimiza a energia total da rede cristalina e, para isso, é preciso que se calcule a energia de todos os íons de Eu dentro da região do polaron. Essa região pode ser definida a partir de um raio R_{pol} , dentro do qual o campo efetivo do elétron B_{el} é maior do que o campo de *spin-flop* B_{sf} , que é o campo necessário para virar um spin [22] e é conhecido experimentalmente. Substituindo a função de Bohr (equação 1.46) em $R = R_{\text{pol}}$ na equação do campo efetivo do elétron B_{el} (1.43), obtém-se

$$R_{\text{pol}} = -\frac{a_b}{2} \ln \left(\frac{4\pi}{J_e} \frac{a_b^3}{a^3} g\mu_b B_{\text{sf}} \right). \quad (1.47)$$

A somatória sobre todos os spins pode ser substituída por uma integral de 0 (posição onde o elétron fotoexcitado se encontra) a R_{pol} e as energias ganhas com a formação de polaron devido a interação de troca entre os íons vizinhos de Eu (E_{ff}), a interação de troca com o elétron fotoexcitado (E_{xf}) e a interação Zeeman (E_Z) podem ser escritas de forma separadas para que o efeito de cada uma possa ser analisado individualmente:

$$E_{\text{ff}} = 12(J_1 + J_2)S^2 \int_0^{R_{\text{pol}}} [\sin^2 \phi(r) - \sin^2 \phi_0] \frac{16\pi}{a^3} dr, \quad (1.48)$$

$$E_{\text{xf}} = - \int_0^{R_{\text{pol}}} J_e S |\psi(r)|^2 \sin \phi(r) 4\pi dr, \quad (1.49)$$

$$E_Z = -g\mu_b S B_{\text{el}} \int_0^{R_{\text{pol}}} [\sin \phi(r) - \sin \phi_0] \frac{16\pi}{a^3} dr, \quad (1.50)$$

onde ϕ_0 é o ângulo de alinhamento dos spins de Eu quando não há o elétron fotoexcitado.

Se o campo do elétron for alto o suficiente, o polaron pode ter um núcleo de saturação, onde o campo efetivo sobre os íons de Eu é maior do que o campo crítico e os spins apontam todos para a mesma direção. Portanto, é preciso que cada uma das integrais seja separada em duas partes: uma integral de 0 a R_{ns} , onde $\sin \phi(r) = 1$ e $B_{\text{ext}} + B_{\text{el}} \geq B_c$; e uma integral de R_{ns} a R_{pol} , sendo R_{ns} o raio do núcleo saturado:

$$R_{\text{ns}} = -\frac{a_b}{2} \ln \left\{ \frac{4\pi}{J_e} \frac{a_b^3}{a^3} [24(J_1 + J_2)S + g\mu_b B_{\text{el}}] \right\}. \quad (1.51)$$

O gráfico da figura 1.8 mostra o parâmetro variacional a_b que minimiza a energia do sistema, em função do parâmetro de troca J_e , para diferentes campos magnéticos externos aplicados, enquanto o gráfico da figura 1.9 mostra o mesmo parâmetro em função do campo magnético externo para diferentes valores de J_e .

Figura 1.8: Raio de Bohr em função do parâmetro variacional para diferentes campos magnéticos.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 1.9: Variação do raio de Bohr em função do campo magnético externo aplicado.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Quanto maior o valor de J_e , maior o campo efetivo do elétron e, portanto, mais confinante é o potencial do polaron, o que reduz o raio do elétron. A energia cinética, entretanto, cresce rapidamente quando o raio se torna muito pequeno, competindo com E_{Xf} e limitando o confinamento do potencial. Quanto maior o campo magnético externo, menor o efeito do elétron sobre os spins e, ao atingirmos o campo de saturação, o potencial do polaron desaparece completamente e a Hamiltoniana do polaron se torna igual à do átomo de hidrogênio, onde o parâmetro variacional é o Rydberg, que, para a massa efetiva do elétron e a constante dielétrica do EuTe, vale $a_b \approx 2,2a$, independentemente do valor de J_e . Para os gráficos apresentados neste trabalho, o raio de Bohr foi calculado numericamente para cada valor do campo externo.

A diferença de energia entre a condição de $B_{\text{ext}} = 0 \text{ T}$ e $B_{\text{ext}} = B_c$ pode ser comparada com o deslocamento máximo da linha de zero fônons. O gráfico da figura 1.10 mostra justamente a variação total de cada uma das energias, entre essas duas condições de campo, para diferentes valores de J_e . A partir de $J_e > 0,05$, o polaron começa a reduzir o raio de Bohr e, embora o elétron oriente mais os spins de Eu, ele faz isso dentro de uma região cada vez menor, de forma que a energia de troca E_{Xf} fica constante. A energia de Rydberg ($\langle K \rangle + \langle V \rangle$), por outro lado, aumenta quando o elétron é mais confinado. Já a energia de Zeeman não contribui com o deslocamento máximo da linha de zero fônons por ser nula, tanto na condição em que o campo é nulo, quanto na condição de saturação em que a energia é a mesma com ou sem o elétron fotoexcitado. A energia total atinge o valor experimental $\Delta E = 300 \text{ meV}$ para $J_e \approx 0,103$.

Figura 1.10: Variação das energias que compõe a energia do polaron, de $B_{\text{el}} = 0 \text{ T}$ a $B_{\text{el}} = B_c$, em função do parâmetro de troca J_e , obtida pelo método variacional.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A figura 1.11 mostra a contribuição de cada energia para a energia total, em função do campo magnético, para o polaron calculado com $J_e = 0,103$.

O resultado para a energia total mostra a eficácia da solução variacional em descrever

Figura 1.11: Energias do polaron de $J_e = 0,103 \text{ eV}$ obtidas pelo método variacional.

Fonte: Elaborada pelo autor.

a variação da energia para uma temperatura abaixo da temperatura de Néel. É importante, entretanto, lembrar que a solução do método variacional não satisfaz o quesito de autoconsistência da Hamiltoniana do polaron e que, portanto, o valor obtido para o parâmetro de troca é uma primeira estimativa.

Com os resultados obtidos do método variacional é possível calcular o raio do polaron pela equação 1.47, que varia com o campo magnético desde $R_{\text{pol}} = 3.66a$ até $R_{\text{pol}} = 4.87a$ e o campo médio do elétron fotoexcitado:

$$\langle B_{\text{el}} \rangle = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R_{\text{pol}}^3} \int_{V_p} B_{\text{el}}(r) dv, \quad (1.52)$$

que varia desde $\langle B_{\text{el}} \rangle = 1,04 \text{ T}$ até $\langle B_{\text{el}} \rangle = 0,376 \text{ T}$. Além disso, a partir do momento magnético do polaron, que para $B_{\text{ext}} = 0 \text{ T}$ pode ser descrito como:

$$\mu_{\text{pol}} = (\rho V_{\text{pol}}) g_s \mu_b S \langle \cos \phi(r) \rangle, \quad (1.53)$$

extraído do método variacional, é possível estimar o momento magnético em temperaturas acima da temperatura de Néel, quando o EuTe se torna paramagnético, traçando uma curva de Brillouin, como demonstrado na figura 1.12.

As duas curvas de momento magnético da figura 1.12 mostram que o momento magnético praticamente não depende do raio de Bohr e a diferença se torna cada vez mais irrelevante quando aumentamos a temperatura.

Figura 1.12: Curva de Brillouin de um material paramagnético com mesmo spin e volume do que o polaron. O material simulado tem momento magnético de cerca de $\mu \sim 20\mu_b$ em $T = 300$ K, sugerindo que o polaron possa existir em temperatura maior do que a temperatura de Néel.

Fonte: Elaborada pelo autor.

1.4

Método de Monte Carlo

Em temperatura maior do que zero, os spins de európio começam a flutuar e o polaron sai do estado de menor energia para procurar um equilíbrio dinâmico em que a energia livre seja mínima. A quantidade quase infinita de estados possíveis que os spins podem assumir dentro do polaron, faz com que seja impossível calcular-se uma solução analítica para o problema, sem aproximações. Portanto uma maneira de se obter a energia e magnetização do sistema é através de um método numérico de Monte Carlo.

O método de Monte Carlo é um método estatístico baseado em amostragens aleatórias. O objetivo de usá-lo é simular o sistema físico do európio em temperatura não nula, introduzindo perturbações aleatórias nos spins, que podem ou não serem aceitas, dependendo da probabilidade de Boltzmann, que varia com a temperatura.

A aceitação ou rejeição da perturbação é feita da seguinte forma: se a energia for reduzida, o sistema automaticamente aceita a perturbação. Se não, calcula-se a probabilidade do sistema trocar do estado 1 para um estado 2 como $P_{1 \rightarrow 2} = p_2 / (p_1 + p_2)$, sendo $p_i = (1/Z) \exp(-E_i/k_b T)$ a probabilidade do sistema se encontrar no estado i , de energia E_i , e então gera-se, aleatoriamente, um número a no intervalo $[0, 1]$. Somente se $a < P_{1 \rightarrow 2}$ a perturbação é aceita. Esse procedimento é repetido diversas vezes, com cada spin da rede cristalina, como descrito no fluxograma da figura 1.13, até que o sistema atinja um equilíbrio térmico. Cada um dos procedimentos descritos no fluxograma exige cuidados específicos que serão discutidos detalhadamente nesta seção.

Rede cristalina

O primeiro passo para a construção de um modelo computacional do EuTe é indexar cada átomo de európio da rede cristalina, o que não é simples, dado que a rede do EuTe é cúbica de faces centradas. A maneira mais trivial de se fazer isso é utilizar uma única matriz tridimensional que contém, não apenas os átomos de Eu, mas também os de Te. Evidentemente esse método tem um custo alto em termos de memória, uma vez que os átomos de Te não interessam para a simulação. Ele requer uma matriz de $8N^3$ elementos para simular um cristal com N^3 células unitárias. Um método mais eficiente é quebrar a rede cúbica de faces centradas em quatro redes cúbicas deslocadas entre si, cada uma

Figura 1.13: Esquematização dos procedimentos computacionais para a simulação da estrutura de spins do EuTe.

Fonte: Elaborada pelo autor.

representada por uma matriz de tamanho $N \times N \times N$. Esse método não apenas reduz pela metade o gasto de memória, como também quebra a matriz em quatro partes de mesmo tamanho, o que facilita o processo de alocação de memória e, conseqüentemente, acelera os processos de leitura e armazenamento de dados.

A figura 1.14 é uma representação bidimensional na qual uma rede quadrada de faces centradas é representada por duas redes quadradas deslocadas por meio parâmetro de rede nos dois eixos que formam o plano. A rede azul contém os spins das arestas da rede quadrada “principal” enquanto a vermelha contém os spins dos centros dessa rede. No sistema tridimensional, enquanto uma matriz contém os spins das arestas da rede cúbica “principal”, cada uma das outras três matrizes contém os spins nas faces paralelas a cada um dos planos xy , xz e yz .

As matrizes estão representadas por $M_n(x, y, z)$, onde $n = 0, 1, 2, 3$ é o índice para cada uma das quatro matrizes e x , y e z são os índices de posição de cada spin dentro de sua respectiva rede cúbica. A matriz de índice $n = 0$ contém os spins das arestas da

Figura 1.14: Exemplo bidimensional da estrutura de faces centradas, formadas por duas redes deslocadas, onde a rede vermelha contém os spins do centro das faces da rede azul. Para qualquer spin na rede vermelha, os quatro primeiros vizinhos estão contidos na rede azul e os quatro segundos vizinhos na rede vermelha.

Fonte: Elaborada pelo autor.

rede “principal”, de forma que a posição do spin indexado por $M_0(i, j, k)$ é $\vec{r}_s = (i, j, k)a$, enquanto a matriz de índice $n = 1$ contém os spins centrados nas faces paralelas ao plano xy , de forma que a posição do spin indexado por $M_1(i, j, k)$ é $\vec{r}_s = (i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k)a$. As matrizes de índice $n = 2$ e $n = 3$ contêm os spins centrados nas faces paralelas a xz e yz , respectivamente. O elétron se encontra no centro da rede cristalina, na posição $\vec{r}_e = (\frac{N}{2}, \frac{N}{2}, \frac{N}{2})a$.

É importante ressaltar que, para a rede tridimensional, também vale a propriedade evidenciada na estrutura bidimensional da figura 1.14, de que todos os segundos vizinhos de um spin estão contidos na mesma matriz que ele, enquanto os primeiros vizinhos estão divididos igualmente em cada uma das outras matrizes. Também é importante lembrar que, na simetria antiferromagnética do EuTe, todos os segundos vizinhos de um íon de Eu fazem parte da sub-rede antiferromagnética oposta, ou seja têm alinhamento contrário a esse íon. Por esse motivo, como pretendemos usar uma condição de fronteira periódica para simular uma rede infinita, é necessário que o número de células unitárias N por aresta das matrizes seja par, o que também garante que a posição do elétron coincida sempre com a posição de um spin da matriz de $n=0$.

Orientação dos spins

Cada coordenada das matrizes $M_n(x, y, z)$ se refere à posição de um spin de EuTe, que tem sua direção e sentido representados por um vetor $\vec{S} = S(\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$. Muito embora esse vetor seja completamente determinado por θ e φ , optou-se por armazenar cada coordenada x , y e z , pois, apesar do custo maior em termos de memória,

ganhamos tempo no cálculo do produto escalar entre dois vetores, já que, dessa forma, evitamos a realização de inúmeras operações trigonométricas (ressaltando aqui que, apesar de serem necessárias quatro operações trigonométricas por spin, para determinar sua direção e sentido em coordenadas cartesianas, cada spin interage por troca com 18 spins vizinhos mais o elétron fotoexcitado, além da interação Zeeman com o campo magnético externo, sendo que cada uma dessas interações envolve um produto escalar).

A orientação inicial dos spins pode ser direcionada ou aleatória. No primeiro caso, a orientação é feita “manualmente”, o que pode exigir que sejamos capazes de diferenciar entre as sub-redes ferromagnéticas do EuTe. Se desejarmos, por exemplo, inicializar a rede com a orientação natural do cristal de EuTe em $T=0K$, sem elétron fotoexcitado, se metade dos spins tiver a orientação $(1, 1, -2)$, a outra metade terá $(-1, -1, 2)$; portanto, é fundamental que haja uma maneira simples de determinar qual íon pertence a qual sub-rede.

Em uma rede cúbica simples em que dois spins vizinhos sempre têm sentidos opostos, podemos determinar o sentido de um spin pela paridade da soma das coordenadas de sua posição, ou seja, um spin na posição (i, j, k) tem um sentido se $i + j + k$ for par, ou outro se a soma for ímpar. Isso deve valer individualmente para cada uma das quatro matrizes, porém, os spins na posição (i, j, k) de duas delas devem ter a mesma orientação, e das outras duas, a orientação oposta. A arbitrariedade na escolha de quais duas devem ter a mesma orientação leva às quatro possíveis orientações dos planos ferromagnéticos do EuTe (figura 1.15).

Figura 1.15: Representação dos quatro planos simétricos ($[111]$, $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$ e $[11\bar{1}]$) nos quais os spins do EuTe podem se alinhar.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Por outro lado, a orientação aleatória dos spins requer que seja possível gerar um vetor que aponte, com igual probabilidade, para qualquer ponto na superfície de uma esfera de raio S , o que também não é trivial. Partindo de uma função que gera dois números aleatórios u e v com uma distribuição $\rho(u, v)$ uniforme, queremos construir uma função que gere números aleatórios com uma distribuição $\rho(\theta, \varphi)$ uniforme sobre uma superfície esférica. Para tanto, é necessário considerar a seguinte transformação:

$$\int_0^v \int_0^u \rho(u', v') du' dv' = \int_0^\varphi \int_0^\theta \rho(\theta', \varphi') R^2 \sin \theta d\theta' d\varphi', \quad (1.54)$$

onde $\rho(u', v') = 1$ e $\rho(\theta', \varphi') = 1/4\pi R^2$, que leva a:

$$uv = \frac{(1 - \cos \theta)\varphi}{4\pi}. \quad (1.55)$$

Como u e v são números entre 0 e 1, a distribuição uniforme na superfície esférica pode ser obtida considerando

$$u = \frac{1 - \cos \theta}{2}, \quad (1.56)$$

$$v = \frac{\varphi}{2\pi}. \quad (1.57)$$

Apesar de poder parecer excessivo, sem esse cuidado os resultados das simulações de Monte Carlo não são capazes de reproduzir as características conhecidas do EuTe.

Perturbação da orientação de um spin

A perturbação de um spin já inicializado também pode ser feita de duas maneiras: substituindo o spin por um novo spin aleatório ou somando um vetor aleatório ao spin existente. Cada uma dessas técnicas tem suas vantagens e desvantagens. Evidentemente que substituir o spin por um novo spin é menos custoso, em termos de velocidade, do que somar um spin aleatório ao spin existente e renormalizá-lo, porém essa técnica tem a vantagem de que, com ela, podemos controlar o tamanho da perturbação, ajustando o módulo do spin gerado. Em baixas temperaturas, próximo da situação de equilíbrio, o sistema deve rejeitar qualquer perturbação grande, de forma que há uma economia de processos iterativos se provocarmos apenas perturbações pequenas. Para altas temperaturas, por outro lado, quando perturbações grandes podem ser aceitas, passa a ser mais vantajoso substituir o spin por um novo.

Figura 1.16: Esquema bidimensional das duas possíveis maneiras de gerar uma perturbação no spin. À esquerda, um spin representado pela seta vermelha é substituído por um spin aleatório, representado pela seta azul. À direita, o spin representado pela seta em azul aponta na mesma direção da soma do spin em vermelho com um vetor aleatório, representado pela seta laranja. Neste caso, a perturbação é sempre pequena, se o módulo do vetor em laranja for pequeno.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Cálculo da energia do sistema

No método de Monte Carlo, a energia total do sistema é calculada a partir da soma da energia de cada íon de Eu mais as energias potencial e cinética do elétron:

$$E = \sum_i E_i + \langle K \rangle + \langle V \rangle. \quad (1.58)$$

A energia de um íon i consiste na soma entre: (i) a energia de troca desse íon com cada vizinho ($E_{\text{ff}i}$), calculada diretamente do produto escalar dos vetores de cada íon; (ii) a energia de troca entre esse íon e o elétron fotoexcitado ($E_{\text{xf}i}$), e da energia de Zeeman entre esse íon e o campo magnético externo (E_{Zi}). Quando um íon recebe uma nova possível orientação, apenas essas energias mudam, mas é preciso considerar que, não apenas a energia E_{ff} do íon i é alterada, mas também a dos íons vizinhos, pelo mesmo fator. Assim, para saber a variação de energia total do sistema com a reorientação de um único íon, basta calcularmos

$$\Delta E = 2\Delta E_{\text{xf}i} + \Delta E_{\text{ff}i} + \Delta E_{Zi}, \quad (1.59)$$

onde $\Delta E_{\text{xf}i}$, $\Delta E_{\text{ff}i}$ e ΔE_{Zi} representam a variação das energias $E_{\text{ff}i}$, $E_{\text{xf}i}$ e E_{Zi} do íon alterado.

Por último, a energia do polaron é a diferença de energia entre o sistema com o elétron fotoexcitado e o sistema sem o elétron. Porém essa diferença só é levada em consideração dentro do raio do polaron, onde o campo efetivo do elétron fotoexcitado é superior ao campo de *spin flop*:

$$E = \sum_i^{\text{Rpol}} (E_i^{c/\text{el}} - E_i^{s/\text{el}}) + E_{\text{el}}. \quad (1.60)$$

Durante o processo iterativo, estamos interessados apenas na variação de energia do sistema quando um spin é reorientado, pois a probabilidade do spin aceitar uma perturbação depende da diferença da energia entre o sistema com o spin fixo e o sistema com o spin reorientado. Desenvolveu-se, portanto, funções que, dado um spin i , representado por um vetor $\vec{S}$, na posição identificada pelos índices da matriz $M_n(x, y, z)$ e um vetor $\vec{S}'$ contendo um novo possível spin, nos retornam as diferenças de energias $\Delta E_{\text{xf}i}$, $\Delta E_{\text{ff}i}$ e ΔE_{Zi} .

A variação da energia Zeeman, ΔE_{Zi} , depende unicamente da orientação dos vetores $\vec{S}$ e $\vec{S}'$ com relação ao campo magnético externo. A variação da energia de troca spin-elétron, $\Delta E_{\text{xf}i}$, depende tanto da orientação dos vetores como da distância com relação ao elétron fotoexcitado. Por último, a variação da energia de troca spin-spin, $\Delta E_{\text{ff}i}$, é a mais complicada de se calcular, uma vez que depende também da orientação dos spins vizinhos.

O cálculo de $\Delta E_{\text{ff}i}$ é separado em duas partes: primeiros e segundos vizinhos. Os primeiros vizinhos estão armazenados 4 em cada uma das três matrizes vizinhas. Para agilizar o programa, a interação de troca entre os primeiros vizinhos deve ser calculada com todos os spins de uma mesma matriz antes de passar para a matriz seguinte. É preciso tomar cuidado com a indexação dos vizinhos pois ela não é simétrica para todas as matrizes. Por exemplo, os quatro primeiros vizinhos do spin $M_1(i, j, k)$ contidos na matriz de $n = 0$ são dados por $M_0(i, j, k)$, $M_0(i, j + 1, k)$, $M_0(i + 1, j, k)$ e $M_0(i + 1, j + 1, k)$, enquanto na rede de $n = 2$ são dados por $M_2(i, j, k - 1)$, $M_2(i, j, k)$, $M_2(i, j + 1, k - 1)$ e $M_2(i, j + 1, k)$. Os segundos vizinhos são mais simples e não dependem do índice da matriz. Por exemplo, os seis segundos vizinhos do spin $M_n(i, j, k)$ são $M_n(i - 1, j, k)$, $M_n(i + 1, j, k + 1)$, $M_n(i, j - 1, k)$, $M_n(i, j + 1, k)$, $M_n(i, j, k - 1)$, $M_n(i, j, k + 1)$. A ordem apresentada nos exemplo é relevante pois é a ordem em que os dados são armazenados na memória. É preciso também levar em conta as condições periódicas de contorno caso um dos índices seja negativo ou maior do que o tamanho N da matriz.

Magnetização escalonada

Devido ao antiferromagnetismo, a magnetização total do EuTe é nula. A magnetização total é definida como

$$\mathbf{M} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{S}_j, \quad (1.61)$$

onde N é o número de spins considerados na medida da magnetização. Entretanto, os antiferromagnetos contêm sub-redes de magnetização não-nula e algumas vezes será interessante calcularmos essa magnetização durante a simulação de Monte Carlo.

A magnetização das sub-redes é chamada de magnetização escalonada (*staggered magnetization*) e é definida como:

$$\mathbf{M}_{\text{st.m}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{j}} \mathbf{S}_{\mathbf{j}} e^{i \frac{2\pi}{a} \mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{j}}}, \quad (1.62)$$

onde a é o parâmetro de rede; $\mathbf{r}_{\mathbf{j}}$ é o vetor posição do spin $\mathbf{S}_{\mathbf{j}}$ no cristal; e existem quatro possíveis vetores $\mathbf{k}_m$, cada um relacionado a um dos 4 planos simétricos de configuração antiferromagnética do EuTe (figura 1.15), sendo eles $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$.

O que a magnetização escalonada faz é somar todos os vetores de spins de uma sub-rede e subtrair o de outra. Como os spins podem se orientar em qualquer uma das quatro configurações simétricas, precisamos calcular quatro vetores de magnetização escalonada, sendo que, caso eles não estejam orientados de acordo com um determinado plano, o vetor de magnetização escalonada correspondente a ele será nulo. Dessa forma, podemos definir

o módulo da magnetização escalonada como:

$$M_{\text{st}} = \sum_{m=1}^4 |M_{\text{stm}}|. \quad (1.63)$$

Para esclarecer o funcionamento da magnetização escalonada e dos vetores de onda $\mathbf{k}_m$, imaginemos um spin localizado em $\mathbf{r} = a(n, n, n)$, sendo n um inteiro. Utilizando o vetor $\mathbf{k} = (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, teremos $\mathbf{M}_{\text{st}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{j}} \mathbf{S}_{\mathbf{j}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{j}}}$. Nesse caso, a parte imaginária da exponencial é nula e a parte real pode ser mais ou menos um, dependendo se n for ímpar ou par. Imaginemos agora um segundo vizinho desse spin, localizado na posição $\mathbf{r} = a(n+1, n, n)$. Nesse caso $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = (n-1)$ e a exponencial $e^{i(n-1)\pi}$ troca de sinal. A troca de sinal irá se repetir para todos os segundo vizinhos e essa propriedade é válida para qualquer um dos quatro vetores $\mathbf{k}_m$.

Imaginemos agora os primeiro vizinho localizado em $\mathbf{r} = a(n, n \pm 1/2, n \pm 1/2)$. Para esses casos $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = (n \pm 1)$. Ambos esses vizinhos são somados com sinal contrário aos primeiros vizinhos localizados em $\mathbf{r} = a(n, n \pm 1/2, n \mp 1/2)$, para os quais $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = n$. Os sinais dos primeiros vizinhos dependem do vetor $\mathbf{k}_m$.

Para o nosso caso, $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ será sempre um número inteiro, de forma que podemos substituir o vetor da magnetização escalonada por

$$\mathbf{M}_{\text{stm}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{j}} \mathbf{S}_{\mathbf{j}} \cos \left(\frac{2\pi}{a} \mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}_{\mathbf{j}} \right), \quad (1.64)$$

para facilitar a implementação do código.

Termos de troca

Uma vez desenvolvido o programa, é preciso ajustar alguns parâmetros para que ele seja capaz de reproduzir os resultados experimentais do EuTe, as características previstas pelo modelo teórico para o polaron em $T = 0$ K e os deslocamentos da linha de zero fônons em função da temperatura e do campo magnético externo. Os parâmetros ajustáveis para que isso seja possível são os termos de troca J_1 , J_2 e J_e .

O primeiro teste consiste em verificar se o programa reproduz a equação para a temperatura crítica em função dos parâmetros J_1 e J_2 :

$$T_c = \frac{4S(S+1)}{k_b} (2J_1 + J_2), \quad (1.65)$$

de forma a testar o funcionamento das funções de interação com spins vizinhos. Para isso, diversas simulações foram realizadas sem um elétron fotoexcitado, em temperaturas diferentes, para diferentes valores dos parâmetros de J_1 e J_2 . O resultado foi satisfatório e está apresentado no gráfico da figura 1.17.

Figura 1.17: Teste da temperatura crítica em função dos parâmetros de troca J_1 e J_2 .

Fonte: Elaborada pelo autor.

No EuTe, onde a interação antiferromagnética domina, cada um dos primeiros vizinhos aponta em um sentido diferente, e o campo médio deles deve ser nulo, de forma que a temperatura de Néel depende apenas dos segundos vizinhos:

$$T_N = \frac{63|J_2|}{k_b} = 9,48 \text{ K}, \quad (1.66)$$

que implica em $J_2/k_b = -0,150 \text{ K}$. Essa solução, entretanto, baseia-se no modelo de campo médio, que é válido estritamente para $T = 0 \text{ K}$ e pode falhar para o método de Monte Carlo, onde as flutuações dos spins com a temperatura podem fazer com que o campo efetivo gerado pelos primeiros vizinhos não seja completamente nulo, como observado por Söllinger et al. [23].

Para reproduzirmos a temperatura de Néel do EuTe, é preciso escolher cuidadosamente os valores de J_1 e J_2 . Também é preciso considerar que, para obter o campo crítico em $T = 0 \text{ K}$ do EuTe ($B_c = 7,6 \text{ T}$) é preciso que $(J_1 + J_2)/k_b = -0,121 \text{ K}$. O gráfico da figura 1.18 mostra que a simulação reproduz o campo crítico esperado do EuTe nessa condição.

Portanto, para determinar os valores de J_1 e J_2 necessários para que o programa reproduza a temperatura de Néel, deve-se variá-los mantendo a soma constante. O gráfico da figura 1.19, mostra o valor da temperaturas de Néel obtida para diferentes termos de troca. O valor que reproduz a temperatura de Néel do EuTe é $J_2/k_b = -0,293 \text{ K}$. Para construir o gráfico foi necessário simular a magnetização escalonada em função da temperatura e ajustar uma equação para a magnetização de um ferromagneto (figura 1.20), com base na lei de Curie-Weiss $M = M_{\text{sat}} (1 - T/T_c)^\beta$.

O resultado obtido para os parâmetros de troca destoam do obtido por Söllinger et al. [23] ($J_2/k_b = -0,313 \text{ K}$), primeiro porque o autor considerou uma temperatura de Néel $T_N = 9,85 \text{ K}$ e segundo porque o método utilizado por ele para extrair a temperatura de

Figura 1.18: Teste do campo crítico do EuTe ($B_c = 7,6$ T) com $(J_1 + J_2)/k_b = -0,121$ K para uma temperatura $T = 0,01$ K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 1.19: Temperatura de Néel extraída de simulações de Monte Carlo com diferentes valores de J_2 , mantendo-se constante a soma $(J_1 + J_2)/k_b = -0,121$ K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Néel é diferente. A figura 1.20 mostra como o parâmetro obtido neste trabalho $J_2/k_b = -0,293$ K ajusta bem a curva da magnetização escalonada com $T_N = 9,58$ K.

O último teste consiste em verificar se o parâmetro de troca J_e para a interação com o elétron fotoexcitado, obtido através da solução variacional do modelo teórico ($J_e = 0,103$ eV), permite à simulação reproduzir os dados experimentais do deslocamento da linha de zero fônons com relação ao campo magnético e se é compatível com o resultado do método variacional em $T = 0,0$ K. Como o cálculo para a probabilidade de perturbação dos spins pelo método de Monte Carlo considera uma divisão pela temperatura T , não é possível realizar simulações em $T = 0,0$ K. Portanto, as simulações foram feitas para $T = 0,01$ K. A comparação com o modelo teórico está apresentada no gráfico da figura 1.21 que mostra que o Método atinge os valores esperados para o deslocamento total da linha de zero fônons.

Figura 1.20: Simulação de Monte Carlo da magnetização escalonada em função da temperatura, com $J_2/k_b = -0,293$ K, ajustada pela equação $M = M_{\text{sat}} (1 - T/T_c)^\beta$ com $M_{\text{sat}} = 7/2$ e $T_c = 9,58$ K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Após a conclusão de todos os testes, foi feita a simulação do momento magnético de um polaron em função da temperatura. O resultado, apresentado na figura 1.22 é compatível com a curva de Brillouin para o polaron acima da temperatura de Néel, e indica que o polaron mantém um momento de até $100\mu_B$ em $T = 100$ K.

Figura 1.21: Variação da energia do polaron em função do campo magnético. Resultado obtido pelo método de Monte Carlo em comparação com o modelo variacional.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 1.22: Variação da energia do polaron em função do campo magnético. Resultado obtido pelo método de Monte Carlo em comparação com o modelo variacional.

Fonte: Elaborada pelo autor.

1.5

Conclusão

Nesta parte do trabalho, foi apresentado um pequeno resumo sobre o ponto atual em que se encontram as teorias sobre polarons magnéticos em EuTe. Mostrou-se uma solução variacional para o modelo teórico desenvolvido ao longo dos anos para explicar o deslocamento das linhas de luminescência em baixas temperaturas. A partir desse modelo foi desenvolvido um método computacional com simulações de Monte Carlo, para simular o polaron em temperaturas finitas. Os resultados obtidos a partir da simulação se mostram confiáveis por reproduzirem tanto as características do cristal de EuTe sem a presença do polaron, como temperatura de Néel e campo crítico, quanto o deslocamento da linha de luminescência, devido a formação de polarons.

A partir do modelo computacional, estimamos a magnetização de um polaron e sua evolução com a temperatura. Os resultados em alta temperatura coincidem com as estimativas teóricas que sugerem a existência do polaron em EuTe muito acima da temperatura de Néel.

A possibilidade de ajuste do modelo para outros cristais ou outras configurações de equilíbrio abre a porta para novos estudos sobre polarons magnéticos. Implementações no modelo, permitiriam o estudo de interações entre dois ou mais polarons, para testar resultados experimentais encontrados na literatura [24, 25] e podem, eventualmente, explicar as diferentes linhas de luminescência. O polaron em EuTe é um exemplo de como compreender melhor o papel das energias de troca é fundamental para correções dos níveis de energia de alguns materiais.

Capítulo 2

Rotação de Kerr com resolução temporal e espacial

2.1

Introdução

Rotação de Kerr é o nome dado para a rotação da polarização da luz ao ser refletida em um meio magnetizado. Quando existe uma direção preferencial para a magnetização do meio, existe uma quebra de simetria que faz com que o índice de refração na direção da polarização seja diferente do índice nas direções perpendiculares [26]. Esse efeito é chamado de birrefringência induzida. As medidas de rotação de Kerr são, portanto, uma maneira de determinar a magnetização de um meio.

Em experiências de bombeio e prova em semicondutores, a magnetização do meio é induzida pelo feixe de bombeio, que, por ter polarização circular, induz uma transição com $\delta m = \pm 1$. A medida da magnetização induzida é feita pelo feixe de prova, que tem polarização linear e sofre rotação de Kerr. No caso em que o feixe de prova incide exatamente a 90° com a superfície do semiconductor (caso específico da nossa medida), a rotação de Kerr é sensível apenas à polarização na direção normal a essa superfície. Esse efeito é chamado de rotação de Kerr polar. Quando o feixe incide em um ângulo diferente, existe, também, a rotação de Kerr transversal e longitudinal, associadas às polarizações paralelas ao plano da superfície.

No caso de haver um campo magnético externo, a direção da magnetização do semiconductor gira ao redor do campo. Por conta disso, o ângulo da rotação de Kerr depende do instante em que a medida é feita. Controlando o tempo entre o feixe de bombeio e o feixe de prova, podemos medir a rotação de Kerr com resolução temporal. Além disso, a magnetização gerada pelo feixe de bombeio é local, mas ela pode se espalhar naturalmente (difusão) ou então ser transportada, se aplicada uma corrente no material (deriva). Medidas de difusão e deriva exigem que os feixes de bombeio e prova sejam pequenos e que seja possível controlar a distância entre os pontos na amostra em que cada um deles incide. Esse tipo de medida é chamada de rotação de Kerr com resolução espacial.

Neste capítulo, descrevemos detalhadamente nossa montagem de rotação de Kerr com resolução espacial e temporal, incluindo os cuidados que tivemos que tomar para garantir um sinal limpo de ruídos e o cálculo da largura do feixe na amostra, além dos testes de funcionamento do sistema. Essa montagem faz parte de um projeto maior de estudo de hélices de spin [27], que conta com uma colaboração internacional com a Universidade de Michigan, Ann Arbor.

2.2

Detalhes da montagem experimental

A figura 2.1 mostra o esquema no qual nos baseamos para a montagem do sistema de medição de rotação de Kerr com resolução temporal e espacial.

Figura 2.1: Esquema simplificado de uma montagem de rotação de Kerr com resolução temporal e espacial a partir de um sistema de bombeio e prova. A defasagem temporal entre os lasers de bombeio e prova é controlada pela linha de atraso, enquanto o controle espacial é feito pelo espelho motorizado que altera o ponto de incidência do bombeio na amostra. O esquema ilustrado usa um sistema de dois *lock-in's* com uma modulação da polarização do feixe de bombeio, feita por um modulador fotoelástico, e uma de intensidade no feixe de prova, feita por um *chopper*.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na nossa montagem atual, os feixes de bombeio e prova chegam na mesa ótica em por fibras óticas independentes, mas ambos provém de um mesmo laser de titânio-safira pulsado, com duração de pulso de 100fs e taxa de repetição de 76MHz. A frequência de operação do laser pode variar entre aproximadamente 700nm e 980nm. A medida de rotação de Kerr é feita por meio de detecção autobalanceada do feixe de prova, sincronizada por meio de dois sistemas de travamento com uma modulação de intensidade no feixe de bombeio (*chopper*) e uma modulação da polarização do feixe de bombeio, aplicada por um modulador fotoelástico, que varia entre σ_+ e σ_- .

A resolução temporal é resultado da defasagem controlada do feixes de bombeio com relação ao feixe de prova, na dupla passagem pela linha de atraso. Já a resolução espacial é dada pelo ajuste do ângulo do espelho motorizado, que muda a posição do bombeio na amostra. A posição das duas lentes entre o espelho motorizado e o criostato é acertada para que, independentemente do ângulo do espelho motorizado, o feixe de bombeio sempre incida no centro da lente interna do criostato. Os feixes de bombeio e prova são modulados e sincronizados com a fotodetecção por dois sistemas de *lock-in*.

Cuidados com a linha de atraso

Os cuidados necessários para a execução do experimento fazem com que outros elementos, além dos presentes no esquema, sejam introduzidos. O primeiro cuidado a ser tomado é que, para uma posição escolhida do espelho da linha de atraso, bombeio e prova devem chegar ao mesmo tempo na amostra. Como ambos são gerados ao mesmo tempo, isso significa que eles precisam percorrer um caminho de mesmo tamanho. Normalmente isso é feito introduzindo uma série de espelhos para aumentar o caminho do feixe de prova, uma vez que o feixe de bombeio percorre um caminho longo dentro da linha de atraso.

Dupla passagem

A linha de atraso precisa ser alinhada de forma que, ao deslocarmos o seu espelho para frente e para trás, a posição do feixe de bombeio na amostra não mude. Por esse motivo, utilizamos o sistema de dupla passagem, exatamente como está representado na figura 2.1. Nesse sistema, o feixe entra na linha de atraso após passar por um cubo polarizador, que garante que sua polarização seja linear, horizontal. Depois de atravessar a primeira vez a linha de atraso, o feixe passa por uma lâmina de quarto de onda, ajustada com o eixo rápido a quarenta e cinco graus do eixo da horizontal, que muda a polarização do feixe de linear para circular. Ao ser refletido em um espelho a 90° , a componente horizontal da polarização circular ganha uma fase de π , o que faz com que, ao passar novamente pela lâmina de quarto de onda, a polarização do feixe se torne linear vertical. Por esse motivo, quando o feixe refletido chega novamente no cubo polarizador, ele é refletido, e não transmitido.

A grande vantagem de se utilizar o método de dupla passagem é que, como o feixe que passa pelo espelho da linha de atraso sempre volta paralelo por onde veio, basta garantirmos que depois da primeira passagem ele incida no espelho a exatos 90° , que estaremos garantindo que após a segunda passagem ele voltará exatamente para o mesmo ponto, com o mesmo ângulo. Isso é verdade mesmo que a linha de atraso esteja inclinada. Além disso, a dupla passagem nos permite dobrar o tempo máximo de defasagem entre os feixes de bombeio e prova.

Divergência

Outra questão importante que precisa ser levada em consideração, é que os feixes de bombeio e prova, provenientes de um laser de titânio-safira são, idealmente, feixes gaussianos [26] e que, portanto, divergem ao percorrer um caminho livre. A consequência disso é que o tamanho do feixe de bombeio na amostra é diferente para posições diferentes do espelho na linha de atraso, o que implica em uma diferença no sinal de Kerr medido pelo feixe de prova.

Para minimizar esse efeito é preciso, portanto minimizar a divergência do feixe de bombeio antes da linha de atraso. Isso pode ser feito com um sistema de duas lentes de focos diferentes, sendo o foco da segunda lente maior. Como, entretanto, a alta resolução temporal requer que o laser seja largo para ser bem focalizado na amostra, é importante que a divergência do feixe de bombeio seja aumentada após a linha de atraso por um segundo sistema de duas lentes, sendo, dessa vez, o foco da primeira lente maior.

Para a maior resolução, também é importante que bombeio e prova tenham aproximadamente o mesmo tamanho na amostra (a resolução é limitada pelo feixe mais largo), o que significa que são necessárias lentes para controlar o tamanho do feixe do prova.

Cuidados com o sistema de resolução espacial

O primeiro cuidado a se tomar com o sistema de resolução espacial é que o feixe de bombeio incida o mais próximo possível do centro do espelho motorizado. Isso porque o suporte desse espelho gira mantendo o centro do espelho como ponto fixo. Garantido isso, o próximo passo é se preocupar com o posicionamento das lentes.

Posição das lentes antes do criostato

As três lentes ilustradas no sistema (duas antes do criostato e uma interna) são pensadas para garantir alta resolução. Nesse sistema, a primeira lente é colocada com o foco coincidindo com o centro do espelho motorizado, de forma que, qualquer que seja o ângulo do espelho, o feixe de bombeio seja sempre paralelo ao feixe de prova. O foco da lente seguinte coincide com a posição da lente interna do criostato. Dessa forma, garantimos que todos os feixes que entram paralelos na lente externa convergem no centro da lente interna

(figura 2.2). Esse sistema garante a alta resolução devido ao foco curto ($f = 10\text{ mm}$) da lente interna.

Figura 2.2: Esquematisação do sistema de lentes para a alta resolução espacial. A lente L1 tem o foco sobre o espelho motorizado, enquanto a lente L2 tem o foco sobre a lente interna L_{int} . Dessa maneira, para qualquer ângulo do espelho motorizado, o laser sempre incide no centro da lente interna.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Novamente, a divergência dos feixes é um ponto muito importante a ser considerado. Isso porque a resolução máxima ocorre quando o tamanho do laser na amostra é o menor possível, o que significa dizer que a cintura w_0 do feixe¹ deve ocorrer exatamente sobre a superfície da amostra. Se o laser fosse uma onda plana, a cintura do feixe coincidiria com o foco da lente, mas para ondas gaussianas existe uma pequena diferença entre esses pontos. Essa diferença precisa ser corrigida movendo a amostra com relação à lente, o que, no nosso sistema, é feito através de nanodeslocadores. De acordo com os cálculos para o nosso sistema (apresentados na seção 2.3), essa diferença é de aproximadamente 1,1 mm.

As medidas realizadas para o teste do sistema, entretanto, não necessitavam de tanta resolução, e como nós ainda não instalamos a lente interna do criostato (que será fixada no porta amostras), utilizamos um sistema com uma única lente. Apesar de mais simples os cuidados a serem tomados nesse sistema são os mesmos e a diferença calculada entre o foco da lente e a cintura do feixe é de 15,2 mm. Optamos por apresentar o sistema mais complexo por que ele será instalado em breve e é fundamental para as medidas de hélice de spin, que exigem um feixe de cerca de 3mm de diâmetro na amostra.

Separação dos feixes após o criostato

A entrada do feixe de bombeio no sistema de detecção é um problema para a realização de medidas de qualidade, pois além de não ser sensível à magnetização do material, ele é normalmente bastante mais intenso do que o laser de prova, e cega os fotodetectores. Isso não chega a ser um problema quando queremos medir bombeio e prova em posições

¹A cintura do feixe se refere ao diâmetro mínimo do laser, ou seja, o diâmetro no ponto onde o laser é focado

diferentes da amostra, pois nesse caso é fácil separá-los, porém, quando há a sobreposição dos dois, a reflexão de ambos também é sobreposta. Por esse motivo, precisamos utilizar um filtro espacial, composto por duas lentes de foco curto com um *pin-hole* no centro, para bloquear o bombeio (figura 2.3).

Figura 2.3: Esquema do funcionamento de um filtro espacial. Uma primeira lente convergente colima o laser a ser filtrado dentro do buraco do *pin-hole*. Como a lente deve ter um foco apertado para que o laser passe inteiro dentro do *pin-hole*, ela aumenta o ângulo de divergência do feixe. Para evitar que o feixe continue divergindo rapidamente, deve se utilizar uma segunda lente. Um feixe que não seja completamente sobreposto ao laser principal será barrado pelo *pin-hole*.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O filtro espacial precisa ser posicionado longe da amostra, para que a separação espacial entre bombeio e prova seja a maior possível, e para que essa separação exista, precisa haver um leve desalinhamento entre os feixes de bombeio e prova (eles precisam incidir exatamente no mesmo ponto da amostra, porém com ângulos diferentes). Esse desalinhamento precisa levar em conta, também, que o ponto de cruzamento entre os feixes de bombeio e prova deve ser o mais perto possível da cintura de ambos. No caso do sistema com uma única lente, se deslocarmos o feixe de prova paralelamente ao feixe de bombeio, os dois se cruzarão no foco da lente, que destoa por mais de um centímetro do ponto onde ocorre a cintura dos feixes (figura 2.4). Para que esses pontos coincidam, os feixes não podem estar paralelos antes da lente.

Figura 2.4: Representação de dois feixes paralelos que atravessam uma lente convergente. Embora o eixo ótico de cada feixe passe pelo foco da lente, o feixe não está completamente colimado neste ponto. O fato do laser vir divergindo antes da lente faz com que o ponto da cintura do feixe ocorra após o ponto do foco da lente. A coincidência do foco com o ponto da cintura ocorre apenas quando os feixes de bombeio e prova não estão paralelos antes da lente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

2.3

Caracterização do sistema

Dados todos os cuidados necessários para construir um sistema robusto, é importante conhecermos as propriedades do sistema que montamos para garantir sua qualidade. O mais importante é, sem dúvida, o controle do tamanho dos feixes de bombeio e prova.

A seguir, descreveremos um método para calcular o tamanho do feixe em qualquer ponto da montagem experimental, através das chamadas matrizes de transferência de raio. Esse método auxilia na escolha dos conjuntos de lentes utilizados na montagem pois permite, por exemplo, calcularmos qual será a divergência do feixe de bombeio na linha de atraso e qual o tamanho dos feixes na amostra para as lentes escolhidas.

Neste mesmo capítulo, descreveremos também os métodos experimentais utilizados para medir a divergência e a largura dos feixes no meio da montagem e na amostra.

Divergência do feixe

Feixe gaussiano

A equação de onda do campo elétrico, derivada das equações de Maxwell, tem solução:

$$E = u(x, y, z)e^{i(kz - \omega t)}, \quad (2.1)$$

onde $u(x, y, z)$ é o perfil transversal do campo que se propaga em z , que representa a distribuição de amplitude do campo em x e y , para cada ponto z . Lasers têm, normalmente, um perfil transversal gaussiano, com uma largura $2w(z)$ que varia com a posição em z conforme a equação:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}, \quad (2.2)$$

como ilustrado na figura 2.5, onde $2w_0$ é a cintura do feixe e

$$z_0 = \pi w_0^2 / \lambda \quad (2.3)$$

é o comprimento de Rayleigh, definido pela distância para qual a área do feixe dobra.

Para distâncias $z \gg z_0$ a divergência se torna linear e é possível calcularmos o ângulo

de divergência a partir de

$$\tan \theta = \frac{w(z)}{z} \approx \frac{\lambda}{\pi w_0}, \quad (2.4)$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe.

Figura 2.5: Representação da divergência do feixe gaussiano com propagação no eixo z
Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma explicação bastante completa sobre o perfil gaussiano dos lasers pode ser encontrado na minha dissertação de mestrado [26], junto com a demonstração do método de matrizes de transferência de raios para calcular a propagação do feixe gaussiano através de meios lineares e elementos óticos, como lentes e espelhos.

Matriz de transferência de raio

As matrizes de transferência de raio são matrizes quadradas

$$M = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

que permitem calcular o raio complexo $q(z)$ do feixe gaussiano, após passar por um elemento ótico:

$$q_2(z) = \frac{Aq_1(z) + B}{Cq_1(z) + D}. \quad (2.6)$$

A matriz para a propagação livre do feixe por uma distância d é

$$M_{\text{pl}} = \begin{pmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

e a matriz para o feixe que atravessa uma lente de foco f é

$$M_{\text{lente}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Com essas duas matrizes, somos capazes de determinar $q(z)$, do qual extraímos $w(z)$, em qualquer parte do sistema experimental, desde que conheçamos $q(0)$. Consequentemente podemos escolher todos os focos das lentes a serem utilizadas, para obter a divergência e o tamanho do feixe desejados, na amostra ou qualquer outro ponto do sistema.

Medida da divergência

Para obter o valor de $q(0)$, nós medimos a largura $2w(z)$ do feixe de bombeio após a linha de atraso, enquanto não havia nenhuma lente na montagem experimental, como representado no esquema da figura 2.6.

Figura 2.6: Esquema da montagem experimental para medição da divergência do laser que vem da fibra ótica para o sistema de medida de rotação de Kerr. O sinal que atravessa o *chopper* é uma onda quase quadrada que é mais perto de quadrado, quanto menor for a cintura do laser.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Andando com a posição do espelho da linha de atraso, medimos o diâmetro do feixe em função da distância z e observamos um aumento linear (figura 2.7), conforme o esperado, do qual extraímos a tangente do ângulo de divergência e, consequentemente, w_0 .

Figura 2.7: Meia da largura w do feixe em função do caminho percorrido na linha de atraso

Fonte: Elaborada pelo autor.

A largura do feixe foi medida utilizando um *chopper*. O *chopper* funciona como uma janela móvel, de largura bem definida $L = \pi R_c / N$, onde R_c é o raio do centro do *chopper*

ao meio da janela e N é o número de janelas. Quando parte do feixe gaussiano é bloqueada pelo *chopper*, a intensidade transmitida é simplesmente a integral da gaussiana dentro do intervalo da janela:

$$I = \int_a^b A e^{-\frac{x^2}{2w^2}} dx = \frac{A\sqrt{\pi}}{2} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{b}{\sqrt{2}w}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{a}{\sqrt{2}w}\right) \right], \quad (2.9)$$

onde $(b - a) = L$ e $\operatorname{erf}(x)$ é a função erro definida como:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt. \quad (2.10)$$

Assim, a largura do feixe na posição do *chopper* pode ser obtida de um ajuste da equação 2.9 nas medidas de intensidade transmitida.

Cálculo teórico da divergência

A partir do valor de w_0 , escrevemos $q(0)$ e, usando as matrizes de transferência, com a ajuda de um programa de computação simbólica, calculamos e traçamos a largura do feixe em cada ponto da montagem, incluindo as lentes para colimar e divergir o laser, antes e depois da linha de atraso, e as lentes para focar o laser na amostra, tanto para o caso com duas lentes antes do criostato e uma lente interna (figura 2.8), quanto para o caso com uma única lente (figura 2.9).

Figura 2.8: Largura do laser em toda a montagem experimental (linha vermelha). As linhas pretas pontilhadas marcam a posição das lentes, sendo duas antes da linha de atraso, duas imediatamente depois e três lentes para focar o laser na amostra. A figura à direita mostra com detalhes a largura do laser após a última lente. Neste caso a cintura do laser mede $2w_0 = 5,0 \mu\text{m}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O cálculo para o efeito da lente no feixe é feito utilizando a matriz de transferência da lente:

$$q_2(z) = \frac{q_1(z)}{-\frac{1}{f}q_1(z) + 1} = \frac{-\frac{1}{f}|q_1(z)|^2 + q_1(z)}{|-\frac{1}{f}q_1(z) + 1|^2}, \quad (2.11)$$

onde z é a posição da lente com relação ao ponto onde a largura do feixe é mínima (cintura). Como $q_2(z) = z_2 + iz_{02}$, podemos extrair o novo valor de z_0 da parte imaginária

Figura 2.9: Largura do laser em toda a montagem experimental (linha vermelha). As linhas pretas pontilhadas marcam a posição das lentes, sendo duas antes da linha de atraso, duas imediatamente depois e uma lente para focar o laser na amostra. A figura à direita mostra com detalhes a largura do laser após a última lente. Neste caso a cintura do laser mede $2w_0 = 27,7 \mu\text{m}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

da equação:

$$z_{02} = \Im\{q_2(z)\} = \frac{z_{01}}{\left| -\frac{1}{f}q_1(z) + 1 \right|^2} \quad (2.12)$$

e, portanto:

$$z_{02} = \frac{z_{01}}{\left(-\frac{1}{f}z_1 + 1 \right)^2 + \left(\frac{1}{f}z_{01} \right)^2}. \quad (2.13)$$

Ao alterar z_0 , a lente consequentemente altera $w_0 = \sqrt{(\lambda/\pi)z_0}$, o que significa que, após passar pela lente, a cintura e o ponto onde a cintura ocorre são outros. Enquanto a parte imaginária da equação de $q_2(z)$ nos diz o novo valor da cintura, a parte real diz a posição da lente com relação ao ponto onde a nova cintura ocorre:

$$z_2 = \Re\{q_2(z)\} = \frac{-\frac{1}{f}(z_1^2 + z_{01}^2) + z_1}{\left(-\frac{1}{f}z_1 + 1 \right)^2 + \left(\frac{1}{f}z_{01} \right)^2}. \quad (2.14)$$

Após a propagação do feixe por uma distância d , depois de passar pela lente, temos:

$$\begin{aligned} z_3 &= z_2 + d \\ z_{03} &= z_{02} \end{aligned}, \quad (2.15)$$

como pode ser facilmente verificado pela aplicação da matriz de transferência de raio da propagação livre.

Tamanho do feixe de bombeio na amostra

Para calcular o foco e o tamanho do feixe na amostra, utilizamos uma amostra com uma microestrutura de barra Hall, como representado na figura 2.10 a., com largura $L = 200 \mu\text{m}$. Utilizando apenas o laser de bombeio, modulado por um *chopper*, medimos a intensidade da luz refletida na amostra, conforme varriamos a posição do laser ao redor

da barra com o espelho. O sinal medido, em função da posição do espelho (figura 2.10 b.) permite o mapeamento da amostra e a resolução da imagem está diretamente relacionada com o tamanho do laser na amostra.

Figura 2.10: **a.** Representação da microestrutura de barra Hall com a barra de $200\ \mu\text{m}$. **b.** Mapa bidimensional da região da microestrutura demarcada na figura a., feito a partir da intensidade da luz refletida na superfície da amostra. **c.** Mapa unidimensional da amostra, varrendo o eixo vertical do espelho, na linha marcada na figura b., com um ajuste de duas funções erro, do qual se pode extrair a largura do laser.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A montagem utilizada para o mapeamento bidimensional da amostra está esquematizado na figura 2.11. Quando movemos o feixe do laser sobre a superfície da amostra, a barra Hall atua como uma janela de reflexão (assim como a janela de transmissão do *chopper*) e a intensidade do sinal refletido pela barra é justamente o mesmo que o da equação 2.9. Portanto, é possível extrairmos o valor da largura do feixe na amostra a partir de um ajuste do mapa unidimensional sobre a barra (figura 2.10 c.). O valor obtido experimentalmente para o nosso sistema foi $2w_0 = 25,0\ \mu\text{m}$, muito próximo do resultado teórico de $2w_0 = 27,7\ \mu\text{m}$.

Figura 2.11: Esquema da montagem utilizada para a medida da largura do feixe de bombeio na amostra. O espelho motorizado controla a posição em que o laser incide na amostra. Após incidir na amostra, o laser é refletido de volta para um cubo divisor de feixes que reflete parte do laser para o sistema de medição, onde uma segunda lente direciona o laser para o centro de um fotodetector. Um sistema eletrônico mede simultaneamente a intensidade da luz no fotodetector e a posição do espelho.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para determinarmos a posição ideal da lente para que a cintura do feixe ocorra exatamente na amostra, medimos a largura do feixe variando a distância entre a lente e a amostra. Sobre os valores obtidos traçamos uma parábola cujo mínimo marca a posição ideal desejada (figura 2.12).

Figura 2.12: Largura do feixe em função da distância entre a lente e a amostra. A curva vermelha representa o ajuste de uma parábola. O valor da largura do feixe para cada distâncias foi obtido do ajuste de duas funções erros (equação 2.9) sobre a curva da intensidade de reflexão em função da posição do espelho (figura 2.10 c.).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como a varredura do laser atravessando a barra só permite o cálculo da largura do feixe em uma única direção, para verificar se o laser é circular varremos uma quina da microestrutura da amostra para comparar a largura horizontal e vertical (figura 2.13). O resultado obtido mostra uma elipticidade do laser com o comprimento horizontal 18,5% menor do que o comprimento vertical. Entretanto, essa diferença pode ser, também, por conta de uma diferença de qualidade das bordas da microestrutura que foi processada por litografia ótica seguida de corrosão química.

Tamanho do feixe de prova na amostra

Com a caracterização do feixe de bombeio completa, é hora de passarmos para o feixe de prova. Como não podemos varrer o feixe de prova como fizemos com o laser de bombeio, precisamos de outra técnica para medir o seu tamanho na amostra. O que fizemos foi medir o sinal de rotação de Kerr como função da sobreposição dos feixes de bombeio e prova.

No sistema completo de medida de rotação de Kerr com resolução espacial, o feixe de prova permanece fixo no centro da amostra e sua reflexão é direcionada para o sistema de detecção balanceada (figura 2.1). Enquanto isso, varremos o feixe de bombeio. Quando os sinais estão sobrepostos, o feixe de bombeio induz a magnetização na amostra na região

Figura 2.13: Pedaco da amostra onde temos uma referência para medir a largura do laser tanto com uma varredura horizontal quanto com uma varredura vertical.

Fonte: Elaborada pelo autor.

em que o feixe de prova se encontra. Conforme o feixe de bombeio se desloca para fora do feixe de prova, essa magnetização desaparece assim como o sinal de rotação de Kerr. Dessa maneira podemos mapear o feixe de bombeio com o feixe de prova (figura 2.14). O sinal resultante é uma convolução de dois feixes gaussianos.

Figura 2.14: Mapa bidimensional da rotação de Kerr em função da posição do feixe de bombeio.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O mapa medido mostra um sinal gaussiano com o eixo horizontal 21,0% menor do que o eixo vertical. Dada a diferença de tamanho entre os eixos vertical e horizontal do feixe de bombeio, podemos concluir que o feixe de prova tem o eixo horizontal 24,9% menor do que o eixo vertical.

Se considerarmos o sistema como unidimensional, o sinal resultante da convolução de duas gaussianas é a integral do produto das gaussianas:

$$I(d) = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-d)^2}{2w_b^2}} \times e^{-\frac{x^2}{2w_p^2}} dx = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{w_p^2(x-d)^2 - w_b^2 x^2}{2w_b^2 w_p^2}} dx, \quad (2.16)$$

onde w_b é metade da largura do feixe de bombeio e w_p do feixe de prova, e d a distância

entre os feixes. O resultado é uma gaussiana com variância $\sigma = \sqrt{w_b^2 + w_p^2}$:

$$I(d) = A' e^{-\frac{d^2}{2(w_b^2 + w_p^2)}}. \quad (2.17)$$

Dessa forma, o mapa da rotação de Kerr permite determinar a largura do feixe de prova se conhecemos a largura do feixe de bombeio, e permite também determinarmos a posição do espelho para a qual os feixes estão sobrepostos ($d = 0$).

2.4

Conclusão

Neste capítulo, descrevemos os procedimentos para a montagem de um sistema de rotação de Kerr com resolução temporal e espacial. Mostramos os cálculos para estimar o tamanho do feixe na amostra para que se possa escolher a combinação de lentes correta para atingir o tamanho desejado do laser na amostra, sem ter problemas com a divergência dos mesmos. Mostramos o funcionamento da resolução espacial através da realização de mapas bidimensionais da reflexão do laser e da rotação de Kerr. A resolução espacial atingida pelo nosso sistema condiz com os cálculos teóricos e foi o suficiente para um mapa nítido de uma microestrutura de barra Hall com largura de $200\ \mu\text{m}$. Mostramos, também, que essa resolução pode ser incrementada com o acréscimo de duas outras lentes.

Esse sistema foi utilizado para o estudo da heteroestrutura de GaAs/AlGaAs + δMn , descrito no capítulo seguinte. As medidas feitas, entretanto, utilizam apenas a resolução temporal. A rotação de Kerr com resolução espacial em medidas de deriva de spin foram recentemente realizadas em uma amostra com estrutura de Van der Pauw, demonstrando definitivamente o funcionamento completo do sistema. Os programas para aquisição de dados foram desenvolvidos por mim em LabView. Os bons resultados obtidos representam um avanço significativo do potencial de pesquisa do nosso laboratório.

Capítulo 3

Heteroestructuras InGaAs/GaAs + delta Mn

3.1

Introdução

Apesar da valiosa contribuição para o desenvolvimento do conhecimento científico na área de optomagnetismo, os calcogênios de európio, assim como outros semicondutores magnéticos puros, são caros, de difícil fabricação e não apresentam alta mobilidade de elétrons como é o caso dos semicondutores de GaAs, que tem hoje diversas aplicações tecnológicas. Por esse motivo, esses materiais perderam destaque para os semicondutores magnéticos diluídos (SMD) [1, 28].

SMD são semicondutores dos quais parte dos átomos são substituídos por íons de metais de transição ou terras-raras. A principal característica dessa classe de semicondutores magnéticos é que eles mantêm tanto propriedades óticas e de transporte do semiconductor original quanto propriedades magnéticas do íon introduzido, mas de forma que seu estado de magnetização altera as propriedades eletrônicas e vice-versa, por meio das interações de troca e da interação spin-órbita.

Atualmente, os SMD são vistos como uma fonte de descoberta e investigação de novos fenômenos físicos [29] e, muito embora não se saiba ao certo se é possível desenvolver SMD com temperatura crítica próxima da temperatura ambiente, existe grande perspectiva de que os SMD abram espaço um novo conjunto de tecnologias de memórias não voláteis, com maior capacidade de armazenamento e velocidade de processamento de informações além das possibilidades de aplicação em computação quântica.

O (Ga,Mn)As é, sem dúvida alguma, o semiconductor magnético diluído mais explorado, tanto por conta da tecnologia bastante desenvolvida de estruturas semicondutoras III-V, que atualmente são aplicadas em equipamentos eletrônicos e eletro-óticos de todos os tipos, como por conta do forte acoplamento spin-órbita do GaAs [30], responsável, por exemplo, por uma grande anisotropia na magnetorresistência do (Ga,Mn)As [31]. Mesmo assim, a origem do seu ferromagnetismo ainda é um dos tópicos de pesquisa mais controversos em física da matéria condensada, devido a uma enorme quantidade de visões contraditórias sobre diferentes resultados experimentais e teóricos [3], como, por exemplo, os resultados obtidos por primeiros princípios de que o buraco no GaAs é pouco localizado [32], em contraposição às presunções do modelo *sp-d* [33].

Nesse trabalho, investigamos uma heteroestrutura que contém uma camada estreita de Mn, formando uma barreira ao lado de um poço quântico de InGaAs/GaAs. O Mn

da barreira difunde formando uma camada de (Ga,Mn)As. Essa técnica permite uma incorporação alta do Mn no GaAs, sem causar degradação da superfície da amostra [34], como ocorre normalmente no crescimento contínuo do (Ga,Mn)As por MBE [1]. Normalmente o tratamento térmico após o crescimento ajuda a eliminar a incorporação do Mn em posições intersticiais indesejadas do cristal, aumentando a qualidade da amostra [35] e a temperatura de Curie para o ferromagnetismo [36], chegando a incrível marca de $T_c = 250$ K [37].

As mostras estudadas foram crescidas sobre substrato de GaAs(001) na Novgorod State University, na Rússia, a partir de um projeto de colaboração do grupo de ótica da Universidade Estadual de Campinas com o professor Yuri Danilov. O GaAs e o poço quântico de InGaAs foram crescidos por MOCVD em altas temperaturas ($\sim 600^\circ\text{C}$), enquanto a barreira de Mn foi crescida por um processo de ablação com um laser pulsado de YAG:Nd.

Nós observamos a indução ótica de magnetização no (Ga,Mn)As devido à interação entre os spins do Mn com o par elétron-buraco fotoexcitado no poço quântico e propusemos um modelo inédito para explicar os efeitos observados, a partir do qual conseguimos extrair o campo efetivo do Mn sobre os elétrons do poço e o campo dos buracos fotoexcitados sobre os spins do Mn. Nossos resultados trazem novas informações sobre a dinâmica das interações de troca envolvidas que podem trazer uma nova luz sobre a questão do ferromagnetismo no (Ga,Mn)As.

Na seção a seguir, descreveremos a estrutura atômica e energética do (Ga,Mn)As e apresentaremos o modelo de Zenner para explicar a origem do seu ferromagnetismo.

Na terceira seção, apresentaremos os estudos realizados e conclusões obtidas por outros grupos de pesquisa que já estudaram amostras semelhantes de InGaAs/GaAs+ δ Mn, seguido pelos nossos resultados e novos modelos propostos.

Na quarta e última seção apresentamos um breve resumo dos resultados obtidos, com nossas conclusões e perspectivas de estudos futuros.

3.2

Ferromagnetismo em (Ga,Mn)As

O entendimento da origem do ferromagnetismo no (Ga,Mn)As e em outros SMD é o ponto chave para a futura fabricação de materiais com as propriedades desejadas para a próxima geração de dispositivos de spintrônica e, não por acaso, se tornou um dos tópicos de maior destaque da década passada, em física da matéria condensada. As discussões e observações resultantes, que, a princípio, focavam na observação de magnetismo dos SMD em temperaturas cada vez mais elevadas, acabaram por aumentar nosso entendimento sobre estruturas cristalinas de semicondutores e impulsionaram uma série de descobertas relevantes para o futuro da spintrônica [29].

Neste capítulo, apresentaremos o modelo de Zener, proposto por *Dietl et al.* [33], no começo do século XXI, que é base para as discussões atuais a respeito da magnetização do (Ga,Mn)As e que nós utilizamos para explicar a magnetização fotoinduzida observada nas amostras estudadas. Para tanto começaremos descrevendo a estrutura dos cristais de GaAs e os efeitos da incorporação do Mn em sítios do Ga.

A estrutura do (Ga,Mn)As

A distribuição dos elétrons dos átomos individuais que compõe o GaAs é:

Ga: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$

As: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$

Esses átomos se combinam em uma estrutura cristalina do tipo esfalerita ou blenda de zinco, que é composta por duas sub-redes cúbicas de face centrada (uma dos átomos de Ga e outra dos átomos de As), deslocadas entre si uma distância equivalente à um quarto da aresta do cubo, em todos os eixos, de forma que cada átomo de Ga encontra-se exatamente no centro de 4 átomos de As e vice-versa (figura 3.1).

A banda de condução do GaAs tem momento angular orbital p enquanto a banda de valência tem momento angular orbital s , e a energia do GAP entre elas é de 1,42V, em temperatura ambiente, com o nível de Fermi aproximadamente no centro. O momento angular de spin é $1/2$ e a interação spin-órbita separa a banda referente ao orbital s em duas, com momentos angulares total $J = 1/2$ - chamada de banda separada (*split-off band*) e $J = 3/2$. Fora do ponto Γ , a interação spin-órbita também quebra a degenerescência

da banda de momento angular $J = 3/2$, separando os níveis com números quânticos $m_j = \pm 3/2$ dos com números quânticos $m_j = \pm 1/2$. Esses estados têm massas efetivas diferentes e por isso recebem o nome de buraco leve e buraco pesado, respectivamente. A estrutura de banda do GaAs está representada na figura 3.2

Figura 3.1: Representação de célula unitária de uma estrutura tipo esfalerita.
Fonte: Wikipedia.

Figura 3.2: Representação da estrutura de banda do GaAs, ao redor do ponto Γ .
Fonte: Elaborada pelo autor.

No poço quântico, a diferença entre o parâmetro de rede do InGaAs para o GaAs faz com que haja uma compressão da liga, que afeta a energia do sistema e quebra a degenerescência do buraco leve e buraco pesado no ponto Γ .

Ao ser incorporado ao GaAs, o manganês substitui o átomo de Ga, interagindo, da mesma forma, com quatro vizinhos de As. A distribuição de elétrons do átomo individual de Mn é:

$$\text{Mn: } [\text{Ar}]3d^54s^2$$

A ausência do elétron $4p$ faz com que, ao substituir o Ga, o Mn atue como uma impureza aceitadora, que forma um estado denominado por $A_0(d^5 + \text{buraco})$. Se a energia de Fermi for menor do que a energia desse estado A_0 , então o Mn é eletricamente neutro. Caso contrário ele irá absorver um elétron do mar de Fermi e formar um estado denominado por $A^-(d^5)$, com o buraco no mar de Fermi.

O momento angular do estado A_0 é nulo, enquanto o momento total de spin é $S = 5/2$. O buraco é fracamente ligado com energia de ligação de aproximadamente 0,1eV. No estado de menor energia, o orbital d é polarizado com todos os elétrons apontando na mesma direção.

Embora a estrutura cristalina do GaAs puro possa ser muito bem descrita por um modelo $k \cdot p$ a incorporação do Mn na posição do Ga traz uma série de complicações para a modelagem dos níveis de energia do (Ga,Mn)As, e um modelo físico compreensível exige algumas aproximações. A primeira delas envolve desacoplar o grau de liberdade dos orbitais associados ao Mn e descrevê-los por uma parte exclusivamente de spin, que interage com todo o sistema através de interações de troca, que abrem o orbital $3d$ semi-preenchido em um estado com spin positivo $3d_+$ e outro com spin negativo $3d_-$, sendo que apenas um deles fica abaixo do nível de Fermi. O mesmo tipo de interação ocorre com o orbital $4p^6$ do hospedeiro (figura 3.3(b)).

Figura 3.3: Diagrama da hibridização $p-d$ na estrutura de banda do (Cd,Mn)Te, um cristal tipo esfalerita similar ao (Ga,Mn)As, baseado em um semiconductor II-VI. (a) Níveis atômicos não polarizados, (b) abertura dos níveis de energia devido a interação de troca, (c) abertura dos níveis de energia devido ao campo efetivo do cristal sobre o Mn, (d) níveis de energia após a hibridização $p-d$.

Fonte: J. Cibert e D. Scalbert (2008) [38].

A segunda aproximação envolve considerar que o campo efetivo de simetria tetraédrica na posição do Ga não é perturbado pela substituição local de um átomo de Ga por um de Mn, o que é o mesmo que dizer que o Mn não perturba a Hamiltoniana do hospedeiro, descrita pelo modelo $k \cdot p$. Dessa forma, a Hamiltoniana do hospedeiro pode ser desacoplada do sistema e o efeito do campo efetivo pode ser tratado como uma perturbação no Mn

que abre cada uma das partes do orbital $3d$, que foi previamente separada pelas interações de troca, em dois estados (figura 3.3(c)): um duplamente degenerado e_g ($3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$) e um estado triplamente degenerado t_{2g} ($3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}$), ilustrados na figura 3.4. Essas aproximações são bastante aceitas cientificamente para o caso do (Ga,Mn)As [39].

Figura 3.4: Representação gráfica dos orbitais e_g (topo) e t_{2g} (baixo).
Fonte: T. Jungwirth (2006) [39].

Com a interação de troca e o campo efetivo do cristal desacoplados do sistema, podemos considerar uma outra interação de troca entre cada nível do orbital d , associados ao Mn, com os orbitais s e p do hospedeiro para calcular a hibridização de cada estado. A interação de troca $s-d$ é interação de troca direta, enquanto a interação $p-d$ é mais complicada e leva a hibridização dos estados. A hibridização pode ser entendida por uma figura simples de interação com um campo efetivo médio que favorece um acoplamento antiferromagnético entre os estados p e d . Essa interação afasta os níveis com mesmo spin e aproxima níveis com spins opostos (figura 3.5). Por razões de simetria, apenas o estado t_{2g} interage com o orbital p .

Figura 3.5: Representação da hibridização $p-d$ de um único íon de Mn.
Fonte: T. Jungwirth (2006) [39].

Esse efeito tem consequências para o ferromagnetismo do (Ga,Mn)As, como será explicado a seguir.

Modelo de Zener de campo médio

A proposta de *Dietl et al.* [33] para o ferromagnetismo em semicondutores magnéticos com estrutura de esfalerita, que hoje é a base para a compreensão do ferromagnetismo no (Ga,Mn)As, apesar de todas as controvérsias levantadas sobre o assunto, é a aplicação direta do modelo de Zener [40], cuja finalidade inicial era explicar a tendência de alguns materiais ao ferromagnetismo e outros ao antiferromagnetismo. O modelo de Zener difere do modelo posteriormente proposto por Ruderman, Kittel, Kasuya and Yosida (RKKY) pelo fato de não levar em consideração as oscilações quânticas de Friedel da densidade de spin [41]. Entretanto, para semicondutores, o efeito dessas oscilações tende a zero e ambos os modelos se tornam equivalentes.

A ideia do modelo de Zener é de que os spins do buraco localizado do Mn polarizam os elétrons da banda de condução do GaAs, que por sua vez polarizam os spins de outros buracos localizados. Essa interação intermediada pelos elétrons de condução permite que os spins localizados se alinhem mesmo sem uma interação direta entre eles, ou mesmo que a interação direta entre eles seja antiferromagnética.

O modelo de Zener de campo médio leva em conta três interações de troca: (i) a interação entre os orbitais d semipreenchidos dos primeiros vizinhos; (ii) a interação entre os elétrons do orbital d com elétrons de condução; (iii) e a interação dos elétrons de condução com flutuações do mar de Fermi.

A primeira interação é uma interação de troca direta exclusivamente antiferromagnética e sua magnitude depende da superposição dos orbitais d dos átomos vizinhos. Vamos considerar a variação de energia correspondente ao grau de ordenação dos spins da rede como $\frac{1}{2}\alpha S_d^2$ por átomo.

A segunda interação, entre elétrons de condução e os dos orbitais d , favorece o alinhamento dos spins e por isso será representada por $-\beta S_c S_d$ por átomo.

A terceira interação parte do pressuposto de que a energia cinética de Fermi para os elétrons de condução é mínima quando existe o mesmo número de elétrons apontando contra e a favor da direção de magnetização e, portanto, $S_c = 0$. Porém se esse sistema for desbalanceado por alguma flutuação natural, a energia cinética de Fermi deve ser par em função de S_c e pode ser escrita como γS_c^2 por átomo.

O resultado da energia de spin por átomo é

$$E_s = \frac{1}{2}\alpha S_d^2 - \beta S_c S_d + \gamma S_c^2 \quad (3.1)$$

e, se derivarmos a energia em função de S_c para calcular o mínimo, obtemos que

$$S_c = \frac{\beta}{2\gamma} S_d, \quad (3.2)$$

que resulta em

$$E_{s_{\min}} = \frac{1}{2} \left(\alpha - \frac{\beta^2}{\gamma} \right) S_d^2, \quad (3.3)$$

de forma que a relação entre α , β e γ determina qual alinhamento entre os spins é favorecido, ou seja, o tipo de magnetismo do metal em questão.

No (Ga,Mn)As, as possíveis orientações entre S_c e S_d geram a hibridização dos níveis de energia (figura 3.5) e apenas um dos níveis fica abaixo do nível de Fermi, de forma que os spins se orientam naturalmente na mesma direção.

3.3

Magnetização em heteroestruturas com barreira delta de Mn

As heteroestruturas que investigamos neste trabalho de doutorado são compostas por um poço quântico de $\text{In}_{0,16}\text{Ga}_{1-0,16}\text{As}/\text{GaAs}$ separado por uma camada de espaçamento de GaAs com espessura $d_e = 4 \text{ nm}$ de uma barreira tipo delta de Mn (figura 3.6). A difusão do Mn forma uma camada estreita de $\text{Mn}_{x_{\text{Mn}}}\text{Ga}_{1-x_{\text{Mn}}}\text{As}$ ($\sim 1 \text{ nm}$), na qual o Mn atua como impureza aceitadora, que funciona como um gás bidimensional de buracos.

Figura 3.6: Representação da amostra contendo um poço quântico de $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ separada por 4nm de uma barreira tipo delta de Mn que ao difundir forma uma camada de $(\text{Ga,Mn})\text{As}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Medidas de rotação de Kerr em uma amostra sem poço quântico demonstraram o ferromagnetismo do $(\text{Ga,Mn})\text{As}$ na monocamada de Mn com $T_c \approx 35 - 40 \text{ K}$ [42]. As medidas foram efetuadas com um único pulso, normal ao plano da amostra e paralelo ao campo magnético aplicado. O ângulo de Kerr em função do campo magnético forma uma histerese devido ao campo remanescente dos buracos introduzidos pelo Mn (figura 3.7).

O efeito do ferromagnetismo do Mn sobre os elétrons fotoexcitados no poço quântico foram observados em medidas de fotoluminescência e efeito Kerr com resolução temporal em uma amostra com a camada de espaçamento com $d_e = 10 \text{ nm}$ [43, 44]. As medidas de fotoluminescência mostraram que, ao aplicar-se um campo magnético normal ao plano da amostra, a luz emitida tem uma polarização circular destra ou sinistra, dependendo da direção do campo. As amostras utilizadas na referência 3.8 são um pouco diferente das nossas e foram feitas com energia de excitação $E = 1,44 \text{ eV}$, incidindo a luz através do substrato para eliminar efeitos do dicroísmo magnético circular do $(\text{Ga,Mn})\text{As}$ (Korenev, Nature 3 959, 2012), excitando com luz linearmente polarizada, medindo a intensidade

Figura 3.7: **a.** Sinal de rotação de Kerr feito em uma amostra com uma única camada δ de Mn, em $T = 6$ K e $T = 40$ K e energia do laser $E = 1,53$ eV. As flechas indicam a direção de magnetização e desmagnetização e a linha tracejada é uma extrapolação linear do ângulo de Kerr para campo alto, e cruza o eixo $\theta_K = 0$ aproximadamente no campo de saturação da magnetização. **b.** Dependência da magnetização de saturação com a temperatura.

Fonte: Zaitsev et al. (2016) [42].

da luminescência com polarização circular σ_+ , e σ_- e excitando com luz circularmente polarizada σ_+ , e σ_- , medindo a intensidade da luz refletida. Ambas as medidas mostram a mesma histerese de polarização (figura 3.8).

As medidas de rotação de Kerr com resolução temporal foram realizadas em geometria de Voigt (campo magnético no plano do poço quântico) e com energia de excitação $E = 1,417$ eV. A dependência da frequência de Larmor $\Omega_L = |g_e|\mu_b B/\hbar$ com o campo aplicado sugere a existência de um campo remanescente quando o campo externo tende a zero (figura 3.9 a.), cuja dependência com a temperatura se assemelha à da magnetização do Mn (figura 3.9 b.). O campo remanescente seria o campo efetivo gerado pela interação de troca dos buracos no Mn sobre os elétrons do poço. Entretanto, segundo os próprios autores, o campo obtido por esse método é uma ordem de magnitude abaixo do necessário para explicar o grau de polarização da PL.

Figura 3.8: Histerese de polarização na amostra com $d_e = 10$ nm na geometria de Faraday, medida por fotoluminescência com polarização circular e intensidade de modulação. Os círculos abertos mostram o grau de polarização $\rho_c = (I_{\sigma_+} - I_{\sigma_-})/(I_{\sigma_+} + I_{\sigma_-})$ quando o bombeio tem polarização circular σ_+ ou σ_- . Os quadrados sólidos mostram a modulação da intensidade $\eta_c = (I_{\sigma_+} - I_{\sigma_-})/(I_{\sigma_+} + I_{\sigma_-})$ quando o bombeio é linearmente polarizado e a reflexão tem polarização σ_+ ou σ_- .

Fonte: Akimov et al. (2014) [44].

Figura 3.9: a. Rotação de Kerr com resolução temporal para diferentes campos magnéticos, em geometria de Voigt, em $T = 8$ K em uma amostra com $d_e = 10$ nm. A frequência da oscilação extraída de cada curva está graficada em função do campo e a extrapolação para $B = 0$ T mostra um campo remanescente $B_{ex} \approx 78$ mT. b. Os quadrados sólidos mostram a variação da energia $\Delta E_{ex} = |g_e|\mu_b B_{ex}$ obtida pelas das medidas de rotação de Kerr em função da temperatura. Os triângulos mostram o ângulo de rotação de Kerr θ_K com campo magnético externo $B = 0, 125$ mT.

Fonte: Korenev et al. (2012) [43].

Ao contrário da ação do Mn sobre os elétrons no poço, foi demonstrado também a existência de um campo efetivo dos elétrons fotoexcitados sobre os buracos na barreira em medidas de fotoluminescência com dois pulsos [45]. O primeiro pulso, circularmente polarizado, induzia a magnetização dos elétrons no poço paralelos ou antiparalelos ao vetor de propagação do pulso pelas regras de seleção, dependendo se a luz tinha polarização σ_+ ou σ_- . O segundo pulso incidia na amostra após um intervalo de tempo Δt quando media-se o grau de polarização da fotoluminescência. O resultado revelou a existência de uma memória do Mn que era orientado pelos elétrons fotoexcitados pelo primeiro pulso e depois atuava sobre os elétrons fotoexcitados pelo segundo pulso (figura 3.10 a.). A magnetização fotoinduzida do gás de buracos foi observada a partir de $\Delta t = 0,3$ ns após a chegada do primeiro pulso e persiste por um tempo maior do que o tempo de recombinação do elétron (figura 3.10 b.).

A espectroscopia com dois pulsos da referência [45] foi realizada na mesma amostra que foram medidas nesse trabalho. Elas contém $x_{In} = 16\%$ e a concentração de Mn, estimada pelo tempo de deposição, corresponde a aproximadamente 0,3 monocamadas, o que equivale a aproximadamente a algo da ordem de 10^{14} Mn/cm², e a incorporação

de Mn no GaAs é de cerca de $x_{\text{Mn}} \approx 2 - 6\%$. A concentração de Mn no poço quântico foi obtida através de medidas de Shubnikov-de-Hass e é de cerca de $5 \times 10^{11}/\text{mc}^2$ [46]. A amostra estudada tem a espessura camada de espaçamento $d_e = 4 \text{ nm}$. Mais detalhes sobre o crescimento das amostras podem ser encontrados na referência [47].

Nós realizamos medidas de rotação de Kerr com resolução temporal com energia de excitação entre 1,375 eV e 1,445 eV, utilizando um laser de titânio-safira com pulsos de 1ps de duração e taxa de repetição de 76 MHz. A resolução temporal é feita através de um atraso entre os feixes de bombeio e prova, controlado mecanicamente por uma linha de atraso. O feixe de bombeio foi polarizado circularmente por meio de um modulador fotoelástico, enquanto o feixe de prova tinha polarização linear e foi modulado por um chopper. O ângulo de rotação de Kerr foi medido por meio de detecção homodina através de um detector autobalanceado sincronizado por dois sistemas de *lock-in* com as modulações dos feixes de bombeio e prova. O campo magnético foi aplicado na geometria de Voigt.

Figura 3.10: Grau de polarização normalizado $\Delta \text{Pol} / \Delta \text{Pol}_0$ para diferentes amostras em função do espaçamento temporal entre os pulsos, na medida de fotoluminescência com dois pulsos, onde $\Delta \text{Pol} = (I_{\sigma_+} - I_{\sigma_-}) / (I_{\sigma_+} + I_{\sigma_-})$. As amostras MN 1 (círculo sólido) e MN 2 (círculo aberto) são heteroestruturas como as estudadas neste trabalho, com $d_e = 4 \text{ nm}$ e $d_e = 8 \text{ nm}$, respectivamente.

Fonte: Balanta et al. (2016) [45].

Nossas amostras diferem das estudadas nas referências [42], [43] e [44] pela quantidade de In no poço quântico. Nossas medidas de rotação de Kerr têm máxima amplitude em torno de $E = 1,38 \text{ eV}$ (figura 3.11 à direita), que coincide com a transição do poço quântico identificada por medidas de PLE das mesmas amostras na referência [48] (figura 3.11 à esquerda). O tempo de decoerência observado da rotação de Kerr nessa energia foi muito maior do que o reportado nas referências mencionadas, o que possibilitou a observação de uma variação sutil da frequência de Larmor com o tempo, que acreditamos estar relacionada com a indução ótica de magnetização do (Ga,Mn)As. Os detalhes das medidas e as conclusões obtidas estão descritas nas seções a seguir.

Figura 3.11: Na esquerda as medidas de fotoluminescência (azul) e fotoluminescência de excitação (vermelho) da amostra estudada. Na direita, a amplitude do sinal de rotação de Kerr em função da energia dos feixes de bombeio e prova

Fonte: Balanta et al. (2014) [48].

Resultados

Magnetização ótica do Mn

Figura 3.12: Medidas experimentais de rotação de Kerr com resolução temporal (pontos pretos) e ajuste (linhas coloridas) para diferentes campos magnéticos em geometria de Voigt, para $T = 5$ K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3.13: Medidas experimentais de rotação de Kerr com resolução temporal (pontos pretos) com decaimento exponencial do buraco (linha azul) e oscilação com decaimento exponencial do elétron (linha vermelha) obtidos através de um ajuste dos dados experimentais e plotados separadamente, para $B = 0$ T (esquerda) e $B = 0,25$ T (direita). As medidas foram feitas em geometria de Voigt, para $T = 5$ K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3.14: Tempos de vida da coerência do elétron (azul) e do buraco (amarelo) extraídos dos ajustes sobre as medidas de Rotação de Kerr para diferentes campos magnéticos em geometria de Voigt, para $T = 5$ K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As medidas de rotação de Kerr, realizadas em simetria de Voigt, apresentam dois decaimentos: um rápido do buraco e um lento do elétron. O buraco é bastante localizado e tem um fator g pequeno, de forma que ele decai antes de precessionar e por isso ajustamos os dados do ângulo de rotação inicialmente pela equação

$$A_1 \exp(-t/T_1) \cos(\omega * t + \phi) + A_2 \exp(-t/T_2), \quad (3.4)$$

onde A_1 , A_2 , T_1 e T_2 são, respectivamente, as amplitudes de oscilação e os tempos de vida da coerência do elétron e do buraco, ω é a frequência de Larmor do elétron e ϕ a fase do ajuste. A figura 3.12 mostra os ajustes para diferentes valores de campo enquanto a figura 3.13 evidencia os diferentes tempos de decaimento do elétron e do buraco para campo externo $B = 0$ T e $B = 0,25$ T. Os valores de tempo de vida da coerência do buraco e do elétron em função do campo magnético para a amostra de $d_e = 4$ nm estão graficados na figura 3.14.

Analisando os gráficos da rotação de Kerr, percebemos que, embora o ajuste retorne valores confiáveis de amplitude e tempo de decoerência, ou tempo de vida da coerência, tanto para o elétron quanto para o buraco, parece haver uma imprecisão na frequência de precessão dos elétrons que interfere na obtenção do fator g . Enquanto as primeiras oscilações do ajuste coincidem com os resultados experimentais, a partir de um determinado tempo parece haver uma defasagem sutil, que não pôde ser ajustada por um batimento entre as oscilações do elétron e do buraco. A defasagem, evidenciada na figura 3.15, só se torna evidente após cerca de 0,7 ns, e por isso não aparece nas medidas das referências [42], [43] e [44]. A dependência da frequência das oscilações de Kerr com o campo magnético ($\omega_e = |g_e| \mu_b B / \hbar$) sugere que o campo efetivo ao redor do qual os elétrons precessionam acelera com o tempo, o que é uma evidência direta da indução ótica de magnetização.

A aceleração da frequência de precessão ocorre porque o pulso de bombeio orienta os elétrons do poço na direção perpendicular ao campo magnético e normal ao plano da

Figura 3.15: Medida de rotação de Kerr para $B = 1,5 \text{ T}$ em $T = 5 \text{ K}$. As linhas vermelhas coincidem com o período das primeiras oscilações mas deixam de coincidir por volta de $t \approx 0,7 \text{ ns}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

amostra que, devido à interação de troca com os buracos na barreira de manganês, tiram os spins do Mn da direção do campo magnético. Com a perda de coerência dos elétrons do poço, os spins do Mn voltam a se realinhar com o campo magnético externo, aumentando o campo efetivo sobre o qual os elétrons precessionam. Dessa forma, nossas medidas de rotação de Kerr carregam informações preciosas sobre a dinâmica do processo que dá origem à magnetização fotoinduzida do gás de buracos.

Para obter essas informações, a primeira coisa necessária é extrair a relação de dependência da frequência de Larmor com o tempo. Para tanto, extraímos das medidas de rotação de Kerr, máximos e mínimos das oscilações, ajustando uma curva Lorentziana sobre cada uma delas, como demonstrado na figura 3.16.

Figura 3.16: Ajuste de uma lorentziana sobre uma oscilação da rotação de Kerr. O ajuste foi feito para cada máximo e mínimo da oscilação para extrair o tempo t_i em que esses máximos e mínimos ocorrem.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com a informação do ponto de simetria de cada Lorentziana, pudemos extrair a distância $\Delta t = t_{i+1} - t_i$ e o ponto médio entre máximos ou mínimos consecutivos $t_m = (t_{i+1} + t_i)/2$ e plotar a frequência instantânea $\omega = 2\pi/\Delta t$ em função do tempo médio t_m (figura 3.17). O resultado revela que a frequência aumenta linearmente com o tempo o que levanta duas questões: (i) a orientação inicial dos buracos da barreira devido à interação com os elétrons fotoexcitados no poço ocorre em uma escala de tempo mais rápida do que o período de precessão dos elétrons ($\Delta t \approx 0.1$ ns). (ii) a reorientação dos buracos com o campo magnético é lenta, tem início logo após a chegada do bombeio, não demonstra relação com o comportamento exponencial da perda de coerência dos elétrons e parece persistir, sem saturar, até a perda de coerência dos elétrons.

Figura 3.17: Frequência instantânea $\omega(t_m) = 2\pi/\Delta t(t_m)$ em função do tempo médio t_m entre máximos e mínimos da rotação de Kerr.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A magnetização quase que instantânea e persistente do Mn está de acordo com os resultados obtidos por fotoluminescência de dois pulsos descritos na referência [45]. A rápida magnetização provocada pelos elétrons e o aumento linear da frequência, independente do decaimento exponencial do campo efetivo dos elétrons e com início quase que imediatamente após a chegada do bombeio, sugerem que o processo de orientação do Mn não é mediado diretamente pela interação com os elétrons, mas sim pelos buracos fotoexcitados, que perdem a coerência muito mais rápido. Ambas as questões serão discutidas em mais detalhes a partir da análise da frequência inicial ω_0 e da aceleração α que podem ser extraídas da relação linear da frequência com o tempo:

$$\omega = \omega_0 + \alpha t. \quad (3.5)$$

A correção da frequência dependente do tempo na equação de ajuste das rotações de Kerr permite escrevermos uma nova equação de ajuste da qual podemos extrair os valores de ω_0 e α para medidas em diferentes configurações de campo, potência de bombeio e

temperatura:

$$y = A_1 \cos(\omega_0 t + \alpha t^2 + \varphi) \exp(-t/T_1) + A_2 \exp(-t/T_2). \quad (3.6)$$

A figura 3.18 mostra em detalhe a melhora do ajuste com a equação que inclui a variação da frequência, a partir de 0,7 ns.

Figura 3.18: Dados experimentais (pontos preto) e ajuste (linha vermelha) com (esquerda) e sem (direita) a correção $\omega = \omega_0 + \alpha t$ da frequência de precessão dos elétrons com o tempo, com $B = 1,5$ T e $T = 5$ K, a partir de 0,7 ns.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Situação de equilíbrio: o campo efetivo médio dos buracos fotoexcitados

De acordo com o nosso modelo, os buracos fotoexcitados no poço quântico têm um campo efetivo médio sobre os spins dos buracos introduzidos pelo Mn na barreira. Esse campo decai rapidamente devido à perda de coerência dos buracos, e o Mn passa a se alinhar com o campo externo. Como o alinhamento inicial com os buracos fotoexcitados é extremamente rápido, nós assumimos que, no instante em que o pulso de bombeio chega na amostra, o sistema entra em uma condição de equilíbrio em que os spins do Mn minimizam a energia apontando para uma direção intermediária entre o campo efetivo dos buracos e o campo magnético aplicado. Nesse instante inicial, a energia de spin do sistema é composta por dois termos: (i) a interação entre o Mn e o campo externo $g_s \mu_b \vec{S}_{\text{Mn}} \cdot \vec{B}_{\text{ext}} = g_s \mu_b S_{\text{Mn}} B_{\text{ext}} \cos \theta$; (ii) a interação de troca entre o Mn e os buracos fotoexcitados $\gamma \vec{S}_{\text{Mn}} \cdot \vec{S}_b = \gamma S_{\text{Mn}} S_b \sin \theta$, onde S_{Mn} e S_b representam a magnetização do Mn e dos buracos fotoexcitados, respectivamente, e, portanto, são proporcionais ao número de spins orientados. A orientação dos vetores de magnetização e do campo externo estão representados na figura 3.19.

A energia de spin pode ser derivada em função de $\cos(\theta)$ e igualada a zero para encontrarmos o ângulo θ da situação de equilíbrio:

$$E = g_s \mu_b S_{\text{Mn}} B_{\text{ext}} \cos \theta + \gamma S_{\text{Mn}} S_b \sin \theta, \quad (3.7)$$

Figura 3.19: Esquema da direção do campo externo, dos spins do manganês e dos buracos fotoexcitados.
Fonte: Elaborada pelo autor.

$$\frac{\partial E}{\partial(\cos \theta)} = g_s \mu_b S_{\text{Mn}} B_{\text{ext}} + \gamma S_{\text{Mn}} S_b \frac{\partial}{\partial(\cos \theta)} (1 - \cos^2 \theta)^{1/2},$$

$$\frac{\partial E}{\partial(\cos \theta)} = g_s \mu_b S_{\text{Mn}} B_{\text{ext}} - \gamma S_{\text{Mn}} S_b \frac{\cos \theta}{(1 - \cos^2 \theta)^{1/2}} = g_s \mu_b S_{\text{Mn}} B_{\text{ext}} + \gamma S_{\text{Mn}} S_b \cotg(\theta) = 0.$$

Portanto,

$$\theta = \text{atg} \left(\frac{\gamma}{g_s \mu_b} \frac{S_b}{B_{\text{ext}}} \right). \quad (3.8)$$

O campo externo aplicado $\vec{B}_{\text{ext}}$ e o campo efetivo da interação de troca dos spins do Mn sobre os elétrons fotoexcitados $\vec{B}_{\text{Mn}}$ se somam e formam um campo resultante ao redor do qual os elétrons precessionam. Como as medidas de rotação de Kerr são efetuadas com o laser incidindo normal ao plano da amostra, nós medimos apenas a chamada rotação de Kerr polar, que, no caso, é justamente a componente da rotação ao redor da projeção do campo efetivo na direção de $\vec{B}_{\text{ext}}$:

$$B_{\perp} = B_{\text{ext}} + \frac{\gamma}{g_e \mu_b} S_{\text{Mn}} \cos \theta, \quad (3.9)$$

e, portanto, podemos escrever a frequência inicial de precessão como sendo

$$\omega_0 = \frac{g_e \mu B_{\text{ext}}}{\hbar} + \frac{\gamma S_{\text{Mn}}}{\hbar} \cos \left[\text{atg} \left(\frac{\gamma}{g_s \mu_b} \frac{S_b}{B_{\text{ext}}} \right) \right]. \quad (3.10)$$

Como o número de buracos fotoexcitados é igual ao número de elétrons, podemos dizer que a magnetização dos buracos S_b é proporcional à potencia de bombeio P . Dessa formaz substituímos S_b por $a_1 P$ e fizemos um ajuste sobre o gráfico da frequência ω_0 , extraída das medidas de rotação de Kerr, em função da potência de bombeio utilizada, com um campo externo fixo $B_{\text{ext}} = 1.5T$ (figura 3.20). A partir do ajuste pudemos extrair o fator g do elétron $g_e = 0,57$, o campo efetivo do Mn sobre o elétron $\gamma S_{\text{Mn}} / (g_e \mu_b) \approx 110 \text{ mT}$, e o campo efetivo dos buracos fotoexcitados sobre o Mn em função da potência de bombeio $\gamma a_1 / (g_s \mu_b) \approx 1,93 \text{ T/mW}$.

A diferença entre o campo efetivo gerado pelo Mn sobre os elétrons e o campo dos buracos fotoexcitados que o Mn sente é um primeiro indício de que a interação direta entre o Mn e os elétrons fotoexcitados é fraca e que quem realmente atua sobre o Mn

Figura 3.20: Frequência inicial das oscilações da rotação de Kerr em função da potência do laser de bombeio, com $B = 1,5$ T e $T = 5$ K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

são os buracos fotoexcitados. Além disso, o campo efetivo do Mn sobre a precessão dos elétrons, que é da mesma ordem de magnitude do obtido nas referências [42], [43] e [44], não é suficiente para explicar a polarização circular obtida experimentalmente através de medidas de fotoluminescência por uma ordem de magnitude.

Dinâmica de spin

Por fim, existe ainda uma questão crucial a ser discutida sobre o processo de orientação dos spins do Mn, que diz respeito às duas dinâmicas contraditórias observadas no experimento: a dinâmica rápida da orientação do gás de buracos com os elétrons fotoexcitados e a dinâmica lenta do alinhamento dos mesmos spins com o campo magnético externo. Nossa justificativa para esse fenômeno está relacionada ao ferromagnetismo do (Ga,Mn)As.

Como discutido nas seções anteriores, quando a incorporação do Mn pelo GaAs é suficientemente alta, o (Ga,Mn)As demonstra comportamento ferromagnético que acredita-se estar associado à interação de troca sp-d entre os buracos introduzidos pelo Mn e os elétrons na banda de condução. Esse ferromagnetismo faz com que alterar um único spin de Mn seja mais custoso em termos de energia do que orientar um conjunto de spins, assim como no caso do polaron magnético. Quando criamos os pares de elétron-buraco orientados no poço quântico, cada um desses buracos interage por sp-d com uma série de spins de Mn na proximidade e reorienta, simultaneamente, todos eles. Uma vez reorientados, cada spin do Mn tende a manter a orientação devido a interação ferromagnética com os outros, mesmo depois do desaparecimento do campo efetivo dos buracos fotoexcitados. Ou seja, o sistema passa para um estado de mínimo local de energia em que é preciso dar energia aos spins para que eles vençam uma barreira de potencial e possam se alinhar novamente com o campo externo (figura 3.21), o que faz com que esse processo seja lento.

Os valores da aceleração α da precessão dos elétrons em função da temperatura estão

de acordo com o modelo sugerido (figura 3.22). A temperatura aumenta a energia cinética do sistema, facilitando que os spins do Mn vençam a barreira da figura 3.21 e se alinhem mais rapidamente com o campo externo.

Para uma temperatura fixa $T = 5$ K, observamos que a variação de α com o campo magnético depende da potência de bombeio (figura 3.23). Quando essa potência é alta, o número de buracos fotoexcitados é grande e, portanto, muitos spins do Mn são orientados, formando a configuração de mínimo local. Nesse caso, quanto maior o campo magnético, menor será a barreira a ser vencida e maior será o ganho energético com o realinhamento. Por outro lado, com baixa potência de excitação, poucos spins de Mn são alinhados e $\vec{S}_{\text{Mn}}$ aponta praticamente na direção do campo externo, fazendo com que o valor de ω_0 seja alto (figura 3.20). Nesse caso, o sistema não atinge um estado com mínimo local de energia e os spins voltam a se alinhar com o campo, sem depender muito da intensidade do campo.

Figura 3.21: Representação da energia de acordo com o alinhamento dos spins do Mn. As setas vermelhas, quando voltadas pra cima, representam o alinhamento dos spins do Mn na direção de $\vec{S}_{\text{Mn}}(t = 0)$, e, quando voltadas para a horizontal, representam o alinhamento dos spins do Mn na direção do campo magnético externo. As quatro regiões marcadas pelas colunas brancas e cinzas representam condições diferentes de orientação de parte dos spins do Mn. A curva superior mostra a energia para os diferentes alinhamentos quando o campo efetivo dos buracos fotoexcitados está presente. Existe uma condição de menor energia quando todos os spins apontam na mesma direção e na direção do campo médio resultante da soma entre o campo efetivo dos buracos fotoexcitados e o campo magnético externo. A barreira a ser vencida para os spins do Mn se desalinharem do campo externo e se alinharem na situação de menor energia é menor quanto maior for a quantidade de buracos fotoexcitados e menor for o campo magnético externo, podendo desaparecer totalmente em alguns casos. A curva inferior mostra a energia na condição em que não existe mais o campo efetivo dos buracos. Como os spins partem de uma direção inicial de alinhamento que não coincide com a direção do campo magnético, eles criam um mínimo potencial de auto aprisionamento e precisam vencer uma barreira para se realinharem com o campo externo. Dependendo da energia térmica e da intensidade do campo, esse processo de vencer a barreira pode ser mais rápido ou mais lento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3.22: Aceleração da frequência das oscilações da rotação de Kerr em função da temperatura, com $B = 1,5$ T e potência de bombeio $P = 2,4$ mW.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 3.23: Aceleração da frequência das oscilações da rotação de Kerr em função do campo magnético externo, com $T = 5$ K.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4

Conclusão

Neste trabalho, apresentamos os resultados de medidas de rotação de Kerr com resolução temporal em uma heteroestrutura formada por um poço quântico de InGaAs/GaAs e uma barreira tipo delta de Mn, através das quais pudemos estudar a dinâmica de um processo de magnetização fotoinduzida de duas fases.

Embora trabalhos anteriores já tenham relatado efeitos de interação entre os elétrons fotoexcitados no poço quântico e os buracos introduzidos pelo manganês no GaAs, a falta de um modelo consistente para explicar os processos de interação levou a conclusões contraditórias, como é o caso do grau de polarização de medidas de fotoluminescência que não pode ser explicado pelo campo efetivo do Mn obtido de medidas de rotação de Kerr.

Devido ao tempo de vida mais longo do sinal de rotação de Kerr das nossas amostras, fomos capazes de observar uma aceleração constante da frequência de Larmor com o tempo. Esse resultado só pode ser explicado pelo aumento do campo efetivo ao redor do qual o elétron precessiona, o que indica um alinhamento dos spins do Mn com o campo externo. Esse alinhamento, porém, só pode ocorrer se os spins forem, antes, orientados em outra direção. De acordo com nosso modelo, logo após a chegada do pulso de bombeio, que tem polarização circular, os buracos fotoexcitados, através de uma interação *sp-d* com os elétrons de condução do GaAs, alinham os buracos localizados introduzidos pelo Mn. Com a perda rápida da coerência dos buracos fotoexcitados, os spins na barreira voltam a se alinhar com o campo externo, porém, o ferromagnetismo do (Ga,Mn)As na barreira age como um freio que impede que esse realinhamento ocorra rapidamente. Essa teoria é sustentada pelas medidas da aceleração da frequência de precessão dos elétrons em função do campo e da temperatura. Além disso, a diferença entre o campo efetivo médio dos buracos, que alinha os spins do manganês, e o campo dos spins do manganês sobre o qual os elétrons fotoexcitados precessionam, permite explicar as contradições entre os resultados dos experimentos anteriores. Um ajuste da frequência de precessão dos elétrons no instante $t = 0$ em função da potência de bombeio nos permite extrair a magnitude desses campos, bem como o fator g do elétron. Nossos resultados mostram que o campo efetivo dos buracos fotoexcitados é quase vinte vezes maior do que o campo do Mn sobre os elétrons no poço, quando a potência de bombeio é $P = 1$ mT.

Nossas descobertas sobre esse processo de magnetização em duas fases nos permite

agora pensar em quais efeitos podem ser estudados com mais detalhes e quais características das amostras podem ser alteradas para amplificá-los. Aumentar as interações ferromagnéticas do $(\text{Ga,Mn})\text{As}$ através de uma maior incorporação do Mn pode, por exemplo, desacelerar ainda mais a reorientação dos spins na barreira com o campo magnético, gerando um efeito de memória longo.

Por fim, acreditamos que futuras descobertas sobre os processos de magnetização nesse tipo de amostra podem levar a um maior entendimento da interação $sp-d$ e da origem do ferromagnetismo no $(\text{Ga,Mn})\text{As}$ e eventualmente ter aplicações práticas em dispositivos de spintrônica.

Conclusão geral

Neste trabalho, estudamos duas estruturas semicondutoras magnéticas diferentes, e descrevemos a montagem de um sistema experimental para medidas de transporte de spin em semicondutores. Na primeira parte do trabalho, em que foi investigado a formação de polarons em telureto de európio, mostramos que a interação de troca entre o elétron fotoexcitado e os íons magnéticos de Eu é tão forte que pode persistir até mesmo em altas temperaturas ($T = 100$ K), muito além da temperatura de Néel. Como produto final principal, demonstrou-se o funcionamento do sistema computacional para simular os polarons magnéticos em EuTe em temperatura finita, que pode ser utilizado para estudar outros sistemas, ou até mesmo a interação entre dois ou mais polarons. Além disso, o conhecimento adquirido durante o estudo sobre as interações de troca nesse sistema serviu como base para o estudo das heteroestruturas de InGaAs/GaAs + δ Mn.

Durante o estudo das heteroestruturas baseadas em GaAs, demonstramos o efeito da polarização do par elétron-buraco no poço quântico sobre os íons de Mn na barreira tipo delta e vice-versa. Nós observamos dois processos de interação com dinâmicas distintas, e o estudo sobre eles trouxe um novo ponto de vista sobre o sistema, que pode ajudar em um melhor entendimento a respeito da origem do ferromagnetismo no (Ga,Mn)As.

Além disso, descrevemos o processo de montagem e demonstramos o funcionamento de um sistema de rotação de Kerr com resolução temporal e espacial (o primeiro no Brasil), que ampliou o potencial de pesquisa do nosso laboratório, que, a partir de agora, pode realizar medidas de transporte de spin em semicondutores.

Referências Bibliográficas

- [1] H. Ohno. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science*, 281(5379):951–956, 1998. [11](#), [75](#), [76](#)
- [2] Ichiro Tsubokawa. On the magnetic properties of a CrBr₃ single crystal. *Journal of the Physical Society of Japan*, 15(9):1664–1668, 1960. [11](#), [15](#)
- [3] Tomasz Dietl. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. *Nat Mater*, 9(12):965–974, 2010. 10.1038/nmat2898. [11](#), [75](#)
- [4] Daniel Loss and David P. DiVincenzo. Quantum computation with quantum dots. *Phys. Rev. A*, 57:120–126, Jan 1998. [11](#)
- [5] B. T. Matthias, R. M. Bozorth, and J. H. Van Vleck. Ferromagnetic interaction in EuO. *Phys. Rev. Lett.*, 7:160–161, Sep 1961. [15](#)
- [6] T. R. McGuire, B. E. Argyle, M. W. Shafer, and J. S. Smart. Ferromagnetism in divalent europium salts. *Applied Physics Letters*, 1(1):17–18, 1962. [15](#)
- [7] S. Van Houten. Magnetic interaction in EuS, EuSe, and EuTe. *Physics Letters*, 2(5):215 – 216, 1962. [15](#)
- [8] J. Vitins and P. Wachter. Anomalously large faraday rotation due to magnetic resonance in doped EuTe. *Solid State Communications*, 13(8):1273 – 1277, 1973. [15](#)
- [9] G. Busch, P. Streit, and P. Wachter. Effect of magnetic ordering on the photoluminescence of EuS and EuTe. *Solid State Communications*, 8(21):1759 – 1763, 1970. [15](#)
- [10] Ryoichi Akimoto, Michihiro Kobayashi, and Takashi Suzuki. Electron-phonon interaction at magnetic exciton state in europium chalcogenides*. *Journal of the Physical Society of Japan*, 63(12):4616–4628, 1994. [16](#), [28](#)
- [11] É L Nagaev. Ferromagnetic and antiferromagnetic semiconductors. *Soviet Physics Uspekhi*, 18(11):863, 1975. [16](#)

- [12] A. Mauger and D. L. Mills. Role of conduction-electron-local-moment exchange in antiferromagnetic semiconductors: Ferrons and bound magnetic polarons. *Phys. Rev. B*, 31:8024–8033, Jun 1985. [16](#)
- [13] Masakatsu Umehara. Photoinduced localized magnetic polaron and luminescence in Eu chalcogenides, especially in EuTe. *Phys. Rev. B*, 52:8140–8149, Sep 1995. [16](#), [28](#)
- [14] J Callaway. *Quantum Theory Of The Solid State - Part A*. Academic Press, New York, 1974. [18](#)
- [15] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia, 1976. [18](#)
- [16] P. Wachter. The optical electrical and magnetic properties of the europium chalcogenides and the rare earth pnictides. *C R C Critical Reviews in Solid State Sciences*, 3(2):189–241, 1972. [24](#), [25](#), [26](#)
- [17] W. Heiss, G. Prechtel, and G. Springholz. Giant tunability of exciton photoluminescence emission in antiferromagnetic EuTe. *Phys. Rev. B*, 63:165323, Apr 2001. [29](#)
- [18] W. Heiss, R. Kirchschrager, G. Springholz, Z. Chen, M. Debnath, and Y. Oka. Magnetic polaron induced near-band-gap luminescence in epitaxial EuTe. *Phys. Rev. B*, 70:035209, Jul 2004. [29](#)
- [19] A. B. Henriques, G. D. Galgano, E. Abramof, B. Diaz, and P. H. O. Rappl. Zero-phonon emission and magnetic polaron parameters in EuTe. *Applied Physics Letters*, 99(9):–, 2011. [29](#)
- [20] E. Heredia, P. Motisuke, P. H. de Oliveira Rappl, M. J. S. P. Brasil, and F. Iikawa. High energy sideband on the magnetic polaron related luminescence in EuTe. *Applied Physics Letters*, 101(9):092108, 2012. [29](#)
- [21] A. B. Henriques, F. C. D. Moraes, G. D. Galgano, A. J. Meaney, P. C. M. Christianen, J. C. Maan, E. Abramof, and P. H. O. Rappl. Luminescence properties of magnetic polarons in EuTe: Theoretical description and experiments in magnetic fields up to 28 T. *Phys. Rev. B*, 90:165202, Oct 2014. [31](#)
- [22] J. W. Battles and Glen E. Everett. Antiferromagnetic-resonance measurements in europium telluride. *Phys. Rev. B*, 1:3021–3029, Apr 1970. [31](#)
- [23] W. Söllinger, W. Heiss, R. T. Lechner, K. Rumpf, P. Granitzer, H. Krenn, and G. Springholz. Exchange interactions in europium monochalcogenide magnetic semiconductors and their dependence on hydrostatic strain. *Phys. Rev. B*, 81:155213, Apr 2010. [45](#)

- [24] Adam C. Durst, R. N. Bhatt, and P. A. Wolff. Bound magnetic polaron interactions in insulating doped diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 65:235205, Jun 2002. [49](#)
- [25] Pan Liu and Jinke Tang. A magnetic polaron model for the enhanced curie temperature of EuO 1 x. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(12):125802, 2013. [49](#)
- [26] F. C. D. Moraes. *Construção e caracterização de um laser contínuo de titânio-safira*. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2013. [53](#), [57](#), [62](#)
- [27] M. Luengo-Kovac, F. C. D. Moraes, G. J. Ferreira, A. S. L. Ribeiro, G. M. Gusev, A. K. Bakarov, V. Sih, and F. G. G. Hernandez. Gate control of the spin mobility through the modification of the spin-orbit interaction in two-dimensional systems. *Phys. Rev. B*, 95:245315, Jun 2017. [53](#)
- [28] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, and R. Zeller. First-principles theory of dilute magnetic semiconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 82:1633–1690, May 2010. [75](#)
- [29] Hideo Ohno. A window on the future of spintronics. *Nat Mater*, 9(12):952–954, 2010. 10.1038/nmat2913. [75](#), [77](#)
- [30] K. Y. Wang, K. W. Edmonds, R. P. Campion, L. X. Zhao, C. T. Foxon, and B. L. Gallagher. Anisotropic magnetoresistance and magnetic anisotropy in high-quality (Ga,Mn)As films. *Phys. Rev. B*, 72:085201, Aug 2005. [75](#)
- [31] T. Jungwirth, Jairo Sinova, K. Y. Wang, K. W. Edmonds, R. P. Campion, B. L. Gallagher, C. T. Foxon, Qian Niu, and A. H. MacDonald. Dc-transport properties of ferromagnetic (Ga,Mn)As semiconductors. *Applied Physics Letters*, 83(2):320–322, 2003. [75](#)
- [32] Priya Mahadevan and Alex Zunger. First-principles investigation of the assumptions underlying model-hamiltonian approaches to ferromagnetism of 3d impurities in III-V semiconductors. *Phys. Rev. B*, 69:115211, Mar 2004. [75](#)
- [33] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 287(5455):1019–1022, 2000. [75](#), [77](#), [81](#)

- [34] D. DeSimone, C. E. C. Wood, and C. A. Evans Jr. Manganese incorporation behavior in molecular beam epitaxial gallium arsenide. *Journal of Applied Physics*, 53(7):4938–4942, 1982. [76](#)
- [35] Takashi Hayashi, Yoshiaki Hashimoto, Shingo Katsumoto, and Yasuhiro Iye. Effect of low-temperature annealing on transport and magnetism of diluted magnetic semiconductor (Ga,Mn)As. *Applied Physics Letters*, 78(12):1691–1693, 2001. [76](#)
- [36] M. Wang, R. P. Campion, A. W. Rushforth, K. W. Edmonds, C. T. Foxon, and B. L. Gallagher. Achieving high curie temperature in (ga,mn)as. *Applied Physics Letters*, 93(13):132103, 2008. [76](#)
- [37] A. M. Nazmul, T. Amemiya, Y. Shuto, S. Sugahara, and M. Tanaka. High temperature ferromagnetism in GaAs-based heterostructures with Mn δ doping. *Phys. Rev. Lett.*, 95:017201, Jun 2005. [76](#)
- [38] J. Cibert and D. Scalbert. *Diluted Magnetic Semiconductors: Basic Physics and Optical Properties*, pages 389–431. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008. [79](#)
- [39] T. Jungwirth, Jairo Sinova, J. Mašek, J. Kučera, and A. H. MacDonald. Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 78:809–864, Aug 2006. [80](#)
- [40] C. Zener. Interaction between the d shells in the transition metals. *Phys. Rev.*, 81:440–444, Feb 1951. [81](#)
- [41] T. Dietl, A. Haury, and Y. Merle d’Aubigné. Free carrier-induced ferromagnetism in structures of diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 55:R3347–R3350, Feb 1997. [81](#)
- [42] S. V. Zaitsev, I. A. Akimov, L. Langer, Yu. A. Danilov, M. V. Dorokhin, B. N. Zvonkov, D. R. Yakovlev, and M. Bayer. Coherent spin dynamics of carriers in ferromagnetic semiconductor heterostructures with an Mn δ layer. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 123(3):420–428, Sep 2016. [83](#), [84](#), [86](#), [88](#), [93](#)
- [43] V.L. Korenev, I.A. Akimov, S.V. Zaitsev, V.F. Sapega, L. Langer, D.R. Yakovlev, Yu. A. Danilov, and M. Bayer. Dynamic spin polarization by orientation-dependent separation in a ferromagnet–semiconductor hybrid. 3:959–, 2012. [83](#), [85](#), [86](#), [88](#), [93](#)
- [44] I. A. Akimov, V. L. Korenev, V. F. Sapega, L. Langer, S. V. Zaitsev, Yu. A. Danilov, D. R. Yakovlev, and M. Bayer. Orientation of electron spins in hybrid ferromagnet–semiconductor nanostructures. *physica status solidi (b)*, 251(9):1663–1672, 2014. [83](#), [84](#), [86](#), [88](#), [93](#)

- [45] M. A. G. Balanta, M. J. S. P. Brasil, F. Iikawa, Uilson C. Mendes, J. A. Brum, Yu. A. Danilov, M. V. Dorokhin, O. V. Vikhrova, and B. N. Zvonkov. Optically controlled spin-polarization memory effect on Mn delta-doped heterostructures. *Scientific Reports*, 6:24537–, 2016. [85](#), [86](#), [90](#)
- [46] M A G Balanta, M J S P Brasil, F Iikawa, U C Mendes, J A Brum, M Z Maialle, Yu A Danilov, O V Vikhrova, and B N Zvonkov. Compensation effect on the CW spin-polarization degree of Mn-based structures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(21):215103, 2013. [86](#)
- [47] M V Dorokhin, Yu A Danilov, P B Demina, V D Kulakovskii, O V Vikhrova, S V Zaitsev, and B N Zvonkov. Emission properties of InGaAs/GaAs heterostructures with delta Mn-doped barrier. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(24):245110, 2008. [86](#)
- [48] M. A. G. Balanta, M. J. S. P. Brasil, F. Iikawa, J. A. Brum, Uilson C. Mendes, Yu. A. Danilov, M. V. Dorokhin, Olga V. Vikhrova, and Boris N. Zvonkov. Effects of a nearby Mn delta layer on the optical properties of an InGaAs/GaAs quantum well. *Journal of Applied Physics*, 116(20):203501, 2014. [86](#), [87](#)