# ESTUDIO DE DICROISMO CIRCULAR MAGNETICO EN EL SISTEMA $${\rm Zn}_{1-x}{\rm Co}_x{\rm O}$$

Por

Adrián A. Camacho Berríos

Tesis sometida en cumplimiento parcial de los requerimientos para el grado de

# MAESTRÍA EN CIENCIAS

en

### FÍSICA

### UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGÜEZ

julio, 2011

Aprobada por:

Héctor J. Jiménez González, Ph.D Presidente, Comite Graduado

Félix E. Fernández, Ph.D Miembro, Comite Graduado

Henri A. Radovan, Ph.D Miembro, Comite Graduado

Ricky Valentín, Ph.D Representante de Estudios Graduados

Dorial Castellanos Rodríguez, Ph.D Director del Departmento Fecha

Fecha

Fecha

Fecha

Fecha

### Abstract of Dissertation Presented to the Graduate School of the University of Puerto Rico in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science

# MAGNETIC CIRCULAR DICHROISM STUDY OF THE SYSTEM $\mathrm{Zn}_{1-x}\mathrm{Co}_x\mathrm{O}$

By

Adrián A. Camacho Berríos

#### July 2011

Chair: Héctor J. Jiménez González Major Department: Physics

We studied the magnetic circular dichroism spectra (MCD) of  $ZnO_{1-x}Co_xO$ (x = 0.00, x = 0.05 and x = 0.01) thin films. No magneto-optical effect was observed in the ZnO sample, while samples of ZnO:Co 5% and ZnO:Co 10% MCD was observed in the region of  $360 < \lambda < 450$  nm which is close to the forbidden energy gap of semiconductor ZnO. In studying the MCD as a function of magnetic field curves were obtained with hysteresis loops which were modeled with the function  $A * \tanh(B * (x - C)) + D * x - E$ . With the results we approached the values of saturation level, the remanent magnetization and coercivity of the samples. As a result we find that these physical quantities tend to decrease with temperature, as expected, confirming that the MCD is observed as a function of applied magnetic field. Resumen de Disertación Presentado a Escuela Graduada de la Universidad de Puerto Rico como requisito parcial de los Requerimientos para el grado de Maestría en Ciencias

# ESTUDIO DE DICROISMO CIRCULAR MAGNETICO EN EL SISTEMA $\label{eq:constraint} \mathrm{Zn}_{1-x}\mathrm{Co}_x\mathrm{O}$

Por

Adrián A. Camacho Berríos

julio 2011

Consejero: Héctor J. Jiménez González Departamento: Física

Se estudiaron los espectros de dicroísmo circular magnético (MCD) de las películas delgadas  $ZnO_{1-x}Co_xO$  (x = 0.00, x = 0.05 y x = 0.01). No se observó efecto magneto óptico en la muestra de ZnO, mientras que en las muestras de ZnO:Co 5% y ZnO:Co 10% se observó MCD en la región de 360  $< \lambda < 450$  nm lo cual está cerca de la brecha de energía prohibida del semicondictor ZnO. Al estudiar el MCD como función del campo magnético se obtuvieron curvas con lazos de histerésis que se modelaron con la función  $A * \tanh(B * (x - C)) + D * x - E$ . Con los resultados se aproximaron los valores del nivel de saturación, la magnetización remanente y la coercividad de las muestras. Como resultado observamos que estas cantidades físicas tienden a disminuir con la temperatura, como es esperado, confirmando que lo observado es el MCD como función del campo magnético aplicado. Copyright  $\bigodot$  2011

por

Adrián A. Camacho Berríos

A Dios, por ser mi amparo y fortaleza, en todo momento. Odalys Martínez Sánchez, gracias por ayudarme cada día a cruzar con firmeza el camino de la superación, por que con tu apoyo y aliento hoy he logrado uno de mis más grandes anhelos. A mi familia, amigos y profesores, que sin esperar nada a cambio, han sido pilares en mi camino y así formar parte de este logro. A mi patria, Puerto Rico.

#### AGRADECIMIENTOS

A todos mis profesores en el Departamento de Física de la Universidad de Puerto Rico Recinto de Mayaguez, que hoy pueden ver un reflejo de lo que han formado y que sin duda han calado hondo en mi vida, permitiendome escoger esta profesión. A mi consejero el profesor Dr. Hector J. Jiménez González por toda su colaboración en el desarrollo de esta tesis y enseñarme todo lo necesario para ser un científico. A Gabrien Goenaga y Pedro Sánchez Reyes, quienes me enseñaron a utilizar el equipo de laboratorio. A Herminso Villarraga Gómez por su apoyo y colaboración en las medidas de laboratorio. Al Sr. Alfredo Moreu, Omar Vazquez, Ramón Díaz y José Pérez quienes me ayudaron grandemente en la solcuón de problemas técnicos en el laboratorio. A Javier Palomino creador de las muestras que se estudian en este trabajo. A los profesores Dr. Félix Fernández y Dr. Henri Radovan quienes son parte del comité evaluador. A mis amigos del Departamento de Física en especial a Denisse A. Ramírez Perdomo y Waleska Cruz que en todo momento me han ayudado y apoyado.

# Índice general

•
pagina

ABSTRACT		II	
RESUMEN			
AGRADECIMIENTOS		VI	
Índice de cuadros		IX	
Índice de figuras		Х	
LISTA DE ABREVIATURAS	•••	XIV	
1. INTRODUCCIÓN		1	
<ul> <li>1.1. Semiconductores</li></ul>	· · · · · ·	$     \begin{array}{r}       1 \\       2 \\       4 \\       6 \\       7 \\       7 \\       8 \\       8 \\       9 \\       9 \\       11 \\       12 \\       14 \\       15 \\     \end{array} $	
2. Teoría		27	
<ul> <li>2.1. Aspectos Macroscópicos: Radiación Electromagnética en la Materia.</li> <li>2.1.1. Paramagnetismo</li></ul>	eria • • •	27 30 31 37	
3. Experimental		45	
3.1.         Sistema Óptico            3.1.1.         Lámpara	 	45 45	

		3.1.2. Espectrómentro	46
		3.1.3. Espejos	47
		3.1.4. PEM	49
	3.2.	Sistema de Vacío	51
	3.3.	Sistema criogénico-magnético	51
	3.4.	Sistema de adquisición de datos	52
	3.5.	Procedimiento Experimental	53
		3.5.1. Medición de MCD	53
4.	Resul	tados y Análisis	57
	4.1.	Dicroismo Circular Magnético como función de la longitud de onda	57
	4.2.	Dicroismo Circular Magnético como función del campo magnético	62
5.	CON	CLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS	71

# Índice de cuadros

Tabla

## pagina

- 4–1. Dirección de la histeresis para la muestra dopada con  $5\,\%$  de cobalto. .~63
- 4–2. Dirección de la histeresis para la muestra dopada con  $10\,\%$  de cobalto.~~64

# Índice de figuras

Figura

•	
pagina	l
<u>1</u>	_

1–1. Esquema para la banda de valencia, banda de conducción y brecha de energía prohibida [1].	1
1–2. Relación entre la energía de Fermi y las bandas de valencia y conduc- ción [2]	2
1–3. Movimiento aparente de los espacios vacantes en la banda de valencia [2]	3
1–4. Enlaces covalentes para átomos de silicio. Cada átomo comparte cu- atro electrones.	4
1–5. Diagrama con los niveles de energía del átomo donante	5
1–6. Diagrama con los niveles de energía del átomo aceptor	6
1–7. Diagrama de un semiconductor dopado con iones de metales de tran- sición. Estos iones pueden contribuir con propiedades magnéticas al semiconductor anfitrión.	6
1–8. Esquema de la estructura de wurtzita y la red de Bravais para el ZnO.	8
1–9. Estructura de bandas electrónicas para el ZnO. [20]	9
1–10.Espéctro de rayos X para ZnO pura y dopadas.	10
1–11.Magnetización de las muestras dopadas. [20]	10
1–12.Los tres tipos de geometría para el efecto Kerr a) polar b) longitudinal c) transversal [3]	11
1–13.Rotación de Faraday [4]	12
1–14.Modulador Faraday [5]	14
1–15.La diferencia en amplitud entre las prolarizaciones circulares (izquier- da y derecha) produce dicroismo circular magnético	15
1–16.Espéctro de MCD a una temperatura de 5 K de las muestras estudi- adas [6]	16
1–17.Espectro de MCD de ZnO:Co bajo un campo magnético a varias tem- peraturas [6].	16

1–18. Coeficiente de absorción de ZnO: Co a 300 y 5 K [7]. $\ldots$ . $\ldots$ .	17
1–19. Espectro de MCD de ZnO: Co a 5 K [7]	18
1–20.Espectro de transmisión para las películas delgadas de ZnO:Co a 300 K [7].	18
1–21.Dicroismo Circular Magnético para las películas delgadas de ZnO:Co a 5, 100 y 300K [7]	19
1–22. Dicroismo Circular Magnético para las películas delgadas de ZnO: Co $2\%$ a 300 K [8]	20
1–23. MCD vs. B para las películas delgadas de ZnO: Co $2\%$ a 300 K [8]. $$ .	21
1–24.Dependencia del MCD respecto al a temperatura para las películas delgadas de ZnO:Co 2 % a 300 K [8].	21
1–25.Curva de histéresis medida a 300 K a) ZnO b) ZnO:Co [9]	22
1–26.MCD vs Campo Magnético para ZnO:Co en 1.9eV a 4 K [9]	22
1–27.MCD vs Campo Magnético para ZnO:Co a 10 K [10]	23
1–28.Picos de MCD vs Temperatura para ZnO:Co [10]	24
1–29.MCD para ZnO:Co con concentraciones de 2%,3%,11%,15%, a 2 K y campo magnético de 11 T [11].	25
1–30.MCD vs Campo Magnético ZnO:Co 2% cerca de 3.4 eV para las temperaturas 1.7 K,6 K,10 K,20 K,30 K y 40 K [11].	25
2–1. Estado de energía base (G) y el estado de energía exitado (X) co- mo función de la coordenada Q. $E_0$ representa la separación entre mínimos n y m son los subniveles de vibración y S es el factor de Huang-Rhys. También se muestran las transiciones de absorción (ABS) y luminicencia (PL) [12]	38
2–2. Los tres términos de MCD. $A_1$ es producto de un desplazamiento entre las energías donde ocurre la abosrción $\sigma_+$ y $\sigma$ , depende del campo magnético y el ancho de la linea. El término $B_0$ es el resultado de una mezcla entre niveles y depende del campo magnético y la distancia en energía de estos. $C_0$ depende de la temperatura y del campo magnético [12].	43
3–1. Distribución espéctral para la lámpara de Xe [13]	45
3–2. Compartimiento para la lámpara de Xe [14]	46
3–3. Vista lateral del compartimiento de la lámapra de Xe [14]	46

3–4. Diagrama del espectrómetro SPEX 1680B [15]	47
3–5. Diagrama general del sistema de espejos	47
3–6. Diagrama del sistema óptico de enfoque	48
3–7. Detalle del sistema S1	48
3–8. Modulador fotoelástico [16]	49
3–9. Efectos por compresión y ensanche. [16]	50
3–10.a) Retardación de cuarto de onda. b) Retardación en función del tiempo para un ciclo completo. [16]	51
4–1. MCD en función de la longitud de onda para ZnO a T = 5K	57
4–2. MCD en función de la longitud de onda para ZnO: Co $5\%$ a T = 5K.	58
4–3. MCD en función de la longitud de onda para ZnO: Co $10\%$ a T = 5K.	58
4–4. MCD en función de la longitud de onda para ZnO a T = 100K. $\ . \ . \ .$	59
4–5. MCD en función de la longitud de onda para ZnO: Co $5\%$ a T = 100K.	59
4–6. MCD en función de la longitud de onda para ZnO: Co $10\%$ a T = 100K.	60
4–7. MCD en función de la longitud de onda para ZnO a T = 270K. $\hfill \ldots$	61
4–8. MCD en función de la longitud de onda para ZnO: Co $5\%$ a T = 270K.	61
4–9. MCD en función de la longitud de onda para ZnO: Co $10\%$ a T = 270K.	62
4–10.MCD en función del campo magnético ZnO:Co 5% y ZnO:Co 10% en 380nm	62
4–11.MCD en función del campo magnético ZnO:Co 5% y ZnO:Co 10% en 408nm.	63
4–12.MCD en función del campo magnético ZnO:Co 5% y ZnO:Co 10% en 442nm	64
4–13. Nivel de saturación en función de la temperatura para ZnO: Co $5\%$ y ZnO: Co $10\%$ a diferentes longitudes de onda	65
4–14. Magnetización remanente en función de la temperatura para ZnO: Co $5\%$ y ZnO: Co $10\%$ a 380 nm	66
4–15. Magnetización remanente en función de la temperatura para ZnO: Co $5\%$ y ZnO: Co $10\%$ a 408 nm. $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	67

4–16. Magnetización remanente en función de la temperatura para ZnO: Co $5\%$ y ZnO: Co $10\%$ a 442nm	68
4–17. Coercividad en función de la temperatura para ZnO: Co $5~\%$ y ZnO: Co $10~\%$ a 380nm	69
4–18. Coercividad en función de la temperatura para ZnO:C o $5~\%$ y ZnO:Co $10~\%$ a 408nm	69
4–19. Coercividad en función de la temperatura para ZnO: Co $5\%$ y ZnO: Co $10\%$ a 442nm.	70

# LISTA DE ABREVIATURAS

ABS	Absorción.
AC	Señal Alterna.
DC	Señal Directa.
LIA	Lock-In Amplifier.
MCD	Dicroismo Circular Magnético.
PEM	Modulador Fotoelástico.
PL	Luminicencia.
RTA	Rapid Thermal Annealing.
SMD	Semiconductor Magnético Diluido.
SQUID	Spuerconducting Quantum Interference Device.
YIG	Yttrium Iron Garnet.

# Capítulo 1 INTRODUCCIÓN

#### 1.1. Semiconductores

Un semiconductor es un material cuya brecha de energía prohibida  $E_g$  entre la banda de conducción y la banda de valencia es del orden de 1eV [17] (figura 1–1). A T = 0 K, todos los estados en la banda de valencia están llenos y todos los estados en la banda de conducción están vacios. Esto se debe a que la distribución de Fermi-Dirac a T = 0 K, es una función de paso con una probabilidad de ocupación de 1 para todos los estados por debajo de la energía de Fermi  $E_f$ .



Figura 1–1: Esquema para la banda de valencia, banda de conducción y brecha de energía prohibida [1].

En la figura 1–2 se puede resumir la relación entre la energía de Fermi, la banda de valencia, de conduccón y la distribución de energía de los electrones.



Figura 1–2: Relación entre la energía de Fermi y las bandas de valencia y conducción [2].

Para una brecha típica de 1 eV, el valor de  $E - E_f$  es aproximadamente 0.5 eV si la energía de Fermi queda ubicada cerca del centro de la brecha prohibida, por lo tanto  $E - E_f >> kT$ , ya que a temperatura ambiente  $kT \approx 0.025$  eV. En estas condiciones la probabilidad de ocupación cerca del fondo de la banda de conducción es del orden de  $\exp(E_g/2kT) \approx 10^{-9}$ . Esto quiere decir que 1 átomo en 10<sup>9</sup> átomos contribuye un electrón a la conductividad eléctrica, muy poco comparado con los metales donde todos sus átomos contribuyen un electrón a la conductividad. Por otra parte, podemos destacar que los aislantes tienen una estructura similar a los semiconductores, pero con una brecha de energía prohibida de un orden de magnitud mayor. Esta diferencia en tamaño tiene un efecto muy grande en la probabilidad de ocupación y en la conductividad eléctrica del material.

#### 1.1.1. Semiconductores intrínsecos

Cuando aplicamos un campo eléctrico a un semiconductor, los electrones en la banda de conducción se mueven en dirección opuesta al campo y se establece una corriente eléctrica. Los electrones en la banda de valencia también se desplazan y comienzan a ocupar algunos espacios vacios. Según el campo eléctrico lleva a los electrones a concentrarse en una región, los espacios vacios se concentran en el lado opuesto. Siguiendo el movimiento de los electrones para la banda de valencia (ver figura 1–3) mientras saltan de un espacio vacante a otro, veremos un aparente movimiento de los espacios vacantes en la dirección opuesta.



Figura 1–3: Movimiento aparente de los espacios vacantes en la banda de valencia [2].

A estos espacios se les llaman huecos. La corriente eléctrica tiene ahora dos contribuciones, una debida al movimiento de cargas negativas por la banda de conducción y la otra por el movimiento de los huecos (cargas positivas) por la banda de valencia. Aunque el número de electrones en la banda de conducción es igual al número de huecos en la banda de valencia, las dos contribuciones a la corriente no son necesariamente iguales, porque los electrones en la banda de valencia, responsables del movimiento de los huecos. Al material descrito anteriormente se le conoce como semiconductor intrínseco y podemos resumir las siguientes características: el número de electrones en la banda de valencia; la energía de Fermi se encuentra en el medio de la brecha prohibida; los electrones son los mayores contribuyentes a la corriente y aproximadamente 1 átomo en  $10^9$  contribuye a la conducción eléctrica del material.

#### **1.1.2.** Semiconductores con impurezas

Fabricar semiconductores intrínsecos no es algo práctico ya que solo 1 átomo en  $10^9$  contribuye a la conducción eléctrica, por eso se pueden añadir otros átomos (impurezas) que puedan contribuir con electrones o huecos a la conducción en el semiconductor. Estas impurezas tienen propiedades conocidas y pueden ser agregadas controladamente de manera que 1 de cada  $10^6$  átomos aporte un electrón, permitiendo ser el factor dominante sobre la conducción intrínseca.

A estos materiales se les conoce como semiconductores con impurezas y al proceso de agregar estas impurezas se le conoce como dopar. Estos semiconductores se clasifican en dos variedades: aquellos cuyas impurezas contribuyen con electrones a la banda de conducción y los que tienen impurezas que contribuyen con huecos a la banda de valencia.

#### Semiconductores de tipo n

Podemos considerar un material como el silicio, que tiene cuatro electrones de valencia. Desde el punto de vista atómico la red esta construida de tal forma que cada átomo de silicio comparte un electrón con sus cuatro vecinos mas cercanos de manera que todos los electrones participan de un enlace covalente (figura 1–4). Si se reemplaza uno de los átomos de silicio por un átomo que tiene cinco electrones en la banda de valencia, tendremos un enlace covalente con cuatro electrones y un electrón adicional débilmente ligado a la impureza que facilmente puede ser excitado hacia la banda de conducción.



Figura 1–4: Enlaces covalentes para átomos de silicio. Cada átomo comparte cuatro electrones.

En un diagrama de niveles de energía (figura 1–5), las energías de los electrones débilmente ligados aparecen como niveles discretos debajo de la banda de conduccón. La energía que estos electrones necesitan para llegar a la banda de conducción es relativamente pequeña, del orden de 0.05 eV para el silicio, asi que se excita fácilmente a temperatura ambiente.



Figura 1–5: Diagrama con los niveles de energía del átomo donante

A estos niveles de energía se les conocen como estados del donante y a la impureza se le llama donante, ya que los electrones son "donados.<sup>a</sup> la banda de conducción. A los semicondutores que son dopados con impurezas donantes se les llaman semiconductores de tipo n, debido a que las cargas negativas son las que contribuyen a la conductividad.

#### Semiconductores de tipo p

Cuando un semiconductor como el silicio es dopado con una impureza que tiene tres electrones de valencia, esta reemplaza algunos átomos y forma enlaces covalente sólo con tres electrones. Las impurezas estan rodeadas de átomos de silicio con cuatro electrones permitiendo la existencia de un electrón débilmente ligado a los átomos de silicio. Este electrón puede ser fácilmente atraido para formar un enlace covalente en la red. Esto crea un hueco en la banda de valencia de los átomos de silicio, contribuyendo a la conductividad. En el diagrama de energía (figura 1-6) las impurezas forman niveles discretos por encima de la banda de valencia. A temperatura ambiente los electrones pueden ser excitados a estos niveles. A este tipo de material se le llama semiconductor de tipo p, porque la conductividad es debida a los huecos, cargas positivas.



Figura 1–6: Diagrama con los niveles de energía del átomo aceptor

#### 1.2. Semiconductores magnéticos diluidos

Los semiconductores magnéticos diluidos son compuestos que contienen propiedades de un elemento magnético como el ferromagnetismo y a su vez propiedades de un semiconductor no magnético (figura 1–7). Estos compuestos se pueden obtener cuando se incorporan iones de metales de transición, tales como Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Los SMD pueden elaborarse con impurezas magnéticas con un rango de concentración bastante amplio.



Figura 1–7: Diagrama de un semiconductor dopado con iones de metales de transición. Estos iones pueden contribuir con propiedades magnéticas al semiconductor anfitrión.

Los semiconductores magnéticos diluidos (SMD) son semiconductores donde se reemplazan una fracción de sus cationes por iones de metales de transición, [18]. Se pueden describir como una aleación entre un semiconductor y un semiconductor magnético. Chakraborti [19] expone que estos materiales se comenzaron a trabajar desde los años 60. Eran sistemas dificiles de fabricar y tenían una temperatura de Curie por debajo de la temperatura del ambiente. En los años 70 se estudiaron los compuestos II-VI. A estos se les podía dopar para variar la estructura de bandas electrónicas y su constante de red. La separación de los niveles electrónicos resultado de la interacción de intercambio sp-d entre la banda sp y la banda d llevó a comportamientos ópticos y electrónicos interesantes como la rotación de Faraday.

#### 1.3. Creación y caracterización de ZnO, ZnO:Co 5% y ZnO:Co 10%

En este trabajo se estudiaron muestras de ZnO, ZnO:Co 5% y ZnO:Co 10%. Fueron caracterizadas por Javier Palomino [20]. Las películas utilizando la deposición por laser pulsado. Del trabajo de caracterización nos interesa el estudio del espesor de la muestra, la difracción por rayos X y las medidas de magnetizaión del material.

#### 1.3.1. Estrcutura Cristalina

El ZnO es un semiconductor perteneciente a la familia II-VI y cristaliza de varias formas: wurtzita, zincblenda y sal de mesa. La wurtzita tiene una red de bravais hexgonal de empaquetamiento compacto (figura 1-8).

y pertence al grupo espacial  $P6_3$ mc, [21]. Las constantes de red son a = 3.250Åy c = 5.206 Åcon una razón de  $c/a \approx 1.6$ . En la estructura de wurtzita cada átomo de Zn esta rodeado por cuatro átomos de O y viceversa. Sus parámetros de red van a depender de la concentración de átomos dopantes, de la diferencia en el radio iónico respecto de los átomos reemplazados, del substrato, defectos puntuales como zinc intersticial, vacancias de oxígeno y dislocaciones.



Figura 1–8: Esquema de la estructura de wurtzita y la red de Bravais para el ZnO.1.3.2. Estructura de bandas electrónicas

Los niveles mas bajos de la banda de valencia pertenecen a los niveles  $3d^{10}$  de Zn. Un nivel intermedio corresponde a los estados  $2p^4$  del O y las primeras bandas de conducción son de los niveles vacios 4s del Zn, figura 1–9.

#### 1.3.3. Medidas de espesor

Las medidas fueron realizadas por un profilometro. El ZnO puro tiene un espesor de 380nm, mientras que ZnO:Co 5 % y ZnO:Co 10 % tienen un espesor de 480nm y 660nm respectivamente.

#### 1.3.4. Caracterización de la estructura por dispersión de rayos X

En la figura 1–10 se muestra el espectro de rayos X para la películas de ZnO pura y dopadas. Se observan dos picos principales, 002 y 006 que corresponden a las películas de ZnO puras y dopadas y al substrato de safiro respectivamente.

Palomino reporta que no observaron prescencia de Co metálico ni CoO. Tambien menciona que el pico 002 es característico de la estructura de wurtzita y representa un crecimiento preferencial en la dirección c, perpendicular al substrato.



Figura 1–9: Estructura de bandas electrónicas para el ZnO. [20]

#### 1.3.5. Magnetización de las películas dopadas

La magnetización de las muestras fué medida con un magnetómetro a condiciones de presión y temperatura ambientales.

En la figura 1–11 se observa que las muestras de ZnO: Co $5\,\%$ y ZnO: Co $10\,\%$  tienen comportamiento para magnético.

#### 1.4. Efectos Magneto-Opticos

El interes en estudiar como el magnetismo, la materia y la luz interaccionan nos lleva a entrar al campo de magneto-óptica. Según Antonov [3], los efectos magnetoópticos se refieren a varios cambios en el estado de polarización de la luz al esta interaccionar con materiales que poseen un momento magnético neto, como la rotación del plano de polarización de luz linealmente polarizada, y la diferencia de absorción de luz polarizada circularmente hacia la derecha y la izquierda. En el espectro



Figura 1–10: Espéctro de rayos X para ZnO pura y dopadas.



Figura 1–11: Magnetización de las muestras dopadas. [20]

visible estos efectos son el resultado de la excitación de los electrones en la banda de conducción. Estos fenómenos físicos pueden aparecer en ausencia de un campo magnético externo.

La presencia de un campo magnético externo cambia las curvas de dispersión del coeficiente de absorción y lleva a la aparición de anisotropia óptica. Un gran número de estos fenómenos magneto-ópticos son el resultado directo o indirecto de la separación de los niveles de energía en presencia de un campo magnético externo o un campo magnético espontáneo. A esta separación se le conoce como el efecto Zeeman. La anisotropía óptica de un material magnetizado también se manifiesta en la reflexión de la luz en la superficie del material. Esto se conoce como efecto Kerr y se refiere al efecto del medio magnetizado sobre la polarización de la luz reflejada.

#### 1.4.1. Efecto Kerr

En la espectroscopía magneto óptica hay que hacer una distinción entre la luz linealmente polarizada tipo s y tipo p, donde el vector de campo eléctrico es normal (s) o paralelo (p) al plano de inicidencia, ya que las cantidades físicas estudiadas dependerán de la orientación utilizada. Dependiendo de la orientación del vector de magnetización relativo a la superficie y del plano de incidencia del haz de luz, se podrá distinguir tres tipos de efectos magneto-ópticos para la reflexión: polar, longitudinal y transversal (figura 1–12).

El efecto Kerr fue descubierto en 1888 por el físico escocés John Kerr. El observó que cuando la luz con polarización plana es reflejada en la superficie de un electroimán, se polariza elípticamente, con el eje mayor de la elipse rotado respecto al plano de polarización del haz incidente.



Figura 1–12: Los tres tipos de geometría para el efecto Kerr a) polar b) longitudinal c) transversal [3]

Para el efecto polar el vector de magnetización se encuentra orientado perpendicular a la superficie y paralelo al plano de incidencia. Para el efecto longitudinal el vector de magnetización es paralelo al plano de incidencia y paralelo a la superficie reflectiva. El efecto Kerr transversal se puede observar cuando el vector de magnetización es perpendicular al plano de incidencia y paralelo a la superficie reflectiva. Para el efecto Kerr polar y longitudinal la influencia de la magnetización se manifiesta mediante la rotación del plano de polarización y la aparición de elipticidad del rayo reflejado. Para el efecto Kerr transversal se observa un cambio en la intensidad y de la fase de la luz linealmente polarizada reflejada por el medio magnetizado.

#### 1.4.2. Efecto Faraday

Michael Faraday descubrió en 1845 que se podá influir sobre la manera en la cual la luz se propagaba por un medio material al aplicarle un campo magnético externo uniforme. En particular encontró que el plano de oscilación de la luz linealmente polarizada rotaba al aplicar un campo magnético externo paralelo a la dirección de propagación de la onda (figura 1–13).



Figura 1–13: Rotación de Faraday [4]

Esto fue uno de los primeros indicadores de la interacción entre la luz y el electromagnetismo. El ángulo al cual rota el plano de vibración de la onda depende de la magnitud del campo aplicado, de la longitud del medio que atraviesa y de un factor de proporcionalidad llamado la constante de Verdet. Para un medio en particular la constante de Verdet depende de la frecuencia y la temperatura. Por convenio, una constante de Verdet positiva corresponde a un material para el cual el efecto Faraday es l-rotatorio cuando la luz se propaga paralela al campo magnético aplicado y d-rotatorio cuando se propaga antiparalela al campo.

El tratamiento teórico envuelve la teoría cuántica de dispersión, incluyendo los efectos del campo magnético en los niveles de energía atómicos o moleculares. También es posible establecer un argumento clásico como el presentado a continuación. Asumimos que la luz está circularmente polarizada y es monocromática. Un electrón elásticamente atado se moverá en una trayectoria circular debido al campo eléctrico de la onda que rota mientras se propaga. La presencia de un campo magnético perpendicular al plano de la órbita circular produce una fuerza radial sobre el electrón. Esta fuerza puede apuntar hacia adentro o hacia afuera del centro del círculo, dependiendo de la dirección del campo magnético y el sentido de rotación de la luz. La fuerza radial puede adquirir dos valores, al igual que el radio de la órbita trazada por el electrón. Consecuentemente, para un campo magnético dado habrán dos posibles valores para el momento dipolar eléctrico, la polarización, la permitividad y el índice de refracción. Debido a que los índices de refracción son diferentes, la luz circularmente polarizada a la izquierda y derecha se propagarán con velocidades diferentes. Al recombinarse luego de pasar por el material obtenemos como resultado un haz linealmente polarizado con un ángulo de polarización diferente al ángulo inicial.

Hay un gran número de aplicaciones para el efecto Faraday. Se puede utilizar para analizar mezclas de hidrocarburos, ya que cada componente tiene una rotación magnetica característica. Cuando se utiliza en espectroscopía, provee información sobre las propiedades de los estados de energía que se encuentran por encima del estado base. El efecto Faraday tambien se ha utilizado para construir moduladores ópticos.

Una versión infraroja de estos moduladores fue construida por R.C. LeCraw, utilizando un cristal magnético de yttrium-iron garnet (YIG), al cual se le añade una cantidad de galio. Un esquema del instrumento se muestra en la figura 1–14.



Figura 1–14: Modulador Faraday [5]

Un laser infrarojo polarizado linealmente entra al cristal por el lado izquierdo. Un campo magnético transversal satura la magnetización del YIG en la misma dirección del campo. El vector de magnetizacón puede variar en dirección y puede ser rotado hacia el eje del cristal por una cantidad proporcional a la corriente en el cable. Como el efecto Faraday depende del componente axial de la magnetización, entonces tenemos que la corriente controla el ángulo de rotacion. El analizador convierte la polarización modulada en amplitud modulada mediante la ley de Malus. En conclusión, la señal a ser transmitida se introduce como un voltaje modulado y como resultado el laser que emerge lleva la información en la forma de variaciones de la amplitud.

#### 1.4.3. Dicroísmo Circular Magnético

Se define el dicroismo como la absorción de fotones en función de la polarización [22]. Hay cuatro tipos principales: dicroismo lineal y circular, que dependen de como está distribuida la carga y el dicroísmo lineal magnético y circular magnético, que dependen del spin y de la distribución de la carga.

En un material magnetizado, dos ondas circularmente polarizadas viajan por el material con diferentes indices de refracción y diferentes coeficientes de absorción. Si



Figura 1–15: La diferencia en amplitud entre las prolarizaciones circulares (izquierda y derecha) produce dicroismo circular magnético

estas ondas son absorbidas de manera diferente su amplitud relativa será diferente resultando en la elipticidad de Faraday (figura 1–15) [23]. Es esta diferencia de absorción la que se conoce como dicroismo circular magnético (MCD). El MCD también se relaciona al efecto Zeemann. El MCD se utiliza para estudiar semiconductores magnéticos diluidos [SMD].

Con MCD se pueden detectar transiciones débiles las cuales estan sumergidas en transiciones más grandes o simplemente son muy débiles para ser observadas en espectros de abosrción convencionales [24]. Este fenómeno a probado ser muy efectivo en el estudio de los estados electrónicos excitados en los metales de transición que se encuentran en los SMD.

#### 1.5. Revisión Literaria

Ando et al. [6] realizaron experimentos de dicroismo circular magntico (MCD) en películas delgadas de ZnO dopadas con los metales de transición Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, y Cu. Las muestras fabricadas por la deposición por laser pulsado crecieron sobre su substrato de zafiro. En la siguiente figura 1–16 se puede apreciar el espectró de MCD a 5 K para de las muestras estudiadas.



Figura 1–16: Espéctro de MCD a una temperatura de 5 K de las muestras estudiadas [6]

Se reportó una señal diamagnética débil cerca de la brecha de energía prohibida, 3.4 eV, en la muestra de ZnO. No observaron un realzamiento en la amplitud de la señal de MCD en las muestras de ZnO dopadas con Sc, Ti, V y Cr. Pero sí observaron señales de MCD cerca de la brecha de energa prohibidia en las muestras de ZnO que contenian Mn, Co, Ni y Cu. El pico más grande lo exhibe el sistema ZnO:Co para una concentración de 1.2 %. El pico de MCD cerca de 2 eV corresponde la las trancisiones intraionicas de los iones  $Co^{2+}$ .



Figura 1–17: Espectro de MCD de ZnO:Co bajo un campo magnético a varias temperaturas [6].

En este trabajo también se muestra que la señal de MCD depende de la temperatura. En la figura 1–17 se presenta un cambio en la estructura del espectro de MCD como función de la temperatura para una muestra de ZnO:Co. A 5K aparece un pico negativo y rapidamente decrece en amplitud mientras se aumenta la temperatura. Ya a una temperatura de 270 K se observa una señal positiva.

Para el mes de abril de 2001 Ando et al. [7] publican sus resultados sobre grandes efectos magneto-ópticos en ZnO:Co. Los resultados son comparados con una muestra de ZnO:Te. Primero estudian el espectro de absorción de ZnO:Co a una temperatura de 300 K y luego a 5 K. Al comparar el espectro a estas temperaturas observan un corrimiento hacia el azul conforme disminuye la temperatura (figura 1–18).



Figura 1–18: Coeficiente de absorción de ZnO:Co a 300 y 5K [7].

A 5 K se destacan varios picos cerca de la brecha de energía prohibida. El primero es un pico en 3.4 eV. Al no estar emparejadas las película y el substrato de safiro se produce un ensanchamiento del pico. Ando et. al. mencionan que el pico debe contener contribuciones del los excitones A y B ya que la diferencia entre sus energías es de solo 12 meV. Los otros dos picos presentes en el espectro a 5 K están separados del pico exitón por 74 y 150 meV respectivamente. Ando et. al. indican que los picos se deben a las réplicas de fonones óptico-longitudinales ya que la energía del fonón óptico-longitudinal en el ZnO es de 73 meV.

18

En la figura 1–19 se muestra el espectro de MCD para ZnO:Co medido por Ando et. al. la señal que se observa en 2.0 eV es una huella de las transiciones intraiónicas de los iones de cobalto.



Figura 1–19: Espectro de MCD de ZnO:Co a 5 K [7].

En la siguiente figura, 1–20, se muestra el espectro de transmisión, que muestra las transiciones intraiónicas de los iones de cobalto para una película delgada de ZnO:Co de 600 nm de espesor.



Figura 1–20: Espectro de transmisión para las películas delgadas de ZnO: Co a 300 K [7].

La absorción óptica se puede observar alrededor de 2.0 eV. Esta banda de absorción es puntiaguda en contraste con las bandas de ZnO:Mn y CdMnTe, que son más anchas. La absorción óptica de las transiciones intraiónicas de los iones de Mn ocurren más allá de la brecha de energía prohibida, limitando el rango de la longitud de onda que se puede usar en aplicaciones (longitudes de onda mayores de 600nm). Mientras, la absorción óptica de las transiciones intraiónicas de los iones de Co son favorables para aplicaciones de longitudes de onda cortas.

Los resultados que obtienen Ando et al. en las pruebas de MCD muestran un pico negativo. Aparte de, se observa que el espectro de MCD depende de la temperatura (1-21).



Figura 1–21: Dicroismo Circular Magnético para las películas delgadas de ZnO:Co a 5, 100 y 300K [7].

La magnitud de este pico negativo decrece conforme aumenta la temperatura. A 300 K se observa un pico positivo del mismo orden del pico correspondiente a ZnO. El pico negativo proviene de las divisiones de Zeeman en las transiciones de los excitones. Ademas la dependencia de temperatura del pico negativo refleja el paramagnetismo de los iones de cobalto que se encuentran en la película delgada de ZnO:CO. Ando et. al concluyen que la polaridad del pico refleja el caracter de la interacción de intercambio p-d (esto es ferromagnética o antiferromagnetica). La polaridad del pico de la película delgada de ZnO:Co es igual a la polaridad del pico de CdMnTe. Como la interacción de intercambio p-d es antiferromagnetica esto indica que la interacción de intercambio de ZnO:Co también es antiferromagnetica. Además concluyen que el efecto magneto-óptico observado a baja temperatura desaparece conforme aumenta la temperatura. Esto se debe a que la magnetización se ausenta a temperatura ambiente.

Asimismo J.R. Neal et al. [8] publican un trabajo cuyos resultados apuntan a un posible ferromagnetismo a 300 K para ZnO:Co. Pero encontraron que la señal de MCD del substrato domina sobre la señal de MCD del ZnO puro. La señal de MCD del substrato cambia linealmente con el campo magnético y varia débilmente con la temperatura. En la figura 1–22 se puede observar el espectro del MCD a 300 K de las muestras con 2% de Co.



Figura 1–22: Dicroismo Circular Magnético para las películas delgadas de ZnO:Co $2\,\%$ a 300 K [8].

En la figura 1–23 se destaca un pico el la brecha de energía prohibida. Este resultado se obtuvo al sustraer el MCD del substrato al MCD de la muestra + substrato. Los autores también reportan un lazo de histéresis en la señal de MCD como función del campo magnético, confirmando así la naturaleza ferromagnética del material. En la figura se muestra el lazo de histéresis de la película delgada dopada con Co.

J.R. Neal et al. exponen que este resultado constituye la primera observación de lazos de histéresis magneto-ópticos a temperatura ambiente. Finalmente en este



Figura 1–23: MCD vs. B para las películas delgadas de ZnO:Co 2 % a 300K [8]. trabajo exploran la dependencia que tiene el MCD con respecto a la temperatura. En la figura 1–24 se presenta la data del MCD desde 10 K hasta 300 K.

			300K
	<u></u> ,	<u> </u>	250K
	• ••		200K
			150K
~	122.2		100K
		00 J.	50K
Co		V	10K
.5	2.5 Energy (	3.5 eV)	J.

Figura 1–24: Dependencia del MCD respecto al a temperatura para las películas delgadas de ZnO:Co 2% a 300 K [8].

Como en los trabajos anteriores, nuevamente se observa un pico negativo a bajas temperaturas y conforme estas aumentan ocurre un cambio del pico a uno con valor positivo. Concluyen que esto se debe a la naturaleza paramagnética de la muestra y a que el número de portadores aumenta, además el hecho que el MCD no muestra una dependencia del tipo 1/T por encima de 100 K eso otro indicador del origen ferromagnético de la señal.

Aún con los resultados antes mencionados no es tan contundente el origen del ferromagnetismo en ZnO:Co. Hay publicaciones que proponen que el método de fabricación de las películas delgadas puede tener una actuación importante en las características de estas. Este es el caso del trabajo realizado por Luc Huy Hoang et al. [9]. En esta investigación se fabricaron unas películas delgadas de ZnO:Co utilizando la técnica de High Voltage Pryolysis. Según los resultados de las medidas de magnetización las muestras con 5% de Co mostraron ferromagnetismo a 300 K (figura 1–25).



Figura 1–25: Curva de histéresis medida a 300 K a) ZnO b) ZnO:Co [9].

Con la medida de difracción de rayos X confirman que los iones de  $Co^{2+}$  ocupan los espacios tetrahedrales del ZnO sin cambiar la estructura de wurtzita. Pero los resultado de MCD como función del campo magnético (figura 1–26), no revelan una histerésis, confirmando así su comportamiento paramagnético.



Figura 1–26: MCD vs Campo Magnético para ZnO:Co en 1.9eV a 4 K [9].
Este resultado no concuerda con las medidas de magnetizacón. Esto indica que el ferromagnetismo observado no proviene del ferromagnetismo inducido por los portadores de carga. Es posible que este ferromagnetismo provenga de cúmulos de CoO o de Co.

Para lograr la reproducibilidad en la fabricación de las películas delgadas de ZnO:Co, de los resultados que se obtienen sobre MCD y entender el mecanismo de ferromagnetismo que se estudia, Saeki et al. [10] realizan un proceso adicional llamado rapid thermal annealing (RTA), que según los resultados es efectivo por que mejora la cristalinidad de las muestras. Luego del RTA se observó un lazo de histéresis en la medida de MCD como función del campo magnético (figura 1–27).



Figura 1–27: MCD vs Campo Magnético para ZnO:Co a 10 K [10].

En el trabajo de Saeki se informa que un corrimiento de la señal de MCD al espéctro azul es un indicativo de que el material es antiferromagnético, mientras que un corrimiento al rojo es señal de ferromagnetismo. En la gráfica que muestra los picos de MCD en función de la temperatura (figura 1–28) se observa el corrimiento sistemático al rojo.

La curva punteada representa un comportamiento paramagnético. El corrimiento al rojo ocurre por debajo de 200 K indicando que el ZnO:Co es ferromagnético y con temperatura de Curie de 200 K.



Figura 1–28: Picos de MCD vs Temperatura para ZnO:Co [10].

Pacuski et al. [11] aseguran que el origen del comportamiento ferromagnético aún es controversial. Reconocen la dificultad que existe para medir la magnetización de los semiconductores magnéticos diluidos, ya que la magnetización de las pelícuas delgadas es cubierta por la contribución diamagnética del substrato.

Por tal razón medir el MCD cerca de la brecha de energía prohibida es un método eficiente para conocer las propiedades magnéticas de los SMD. Estas propiedades magneto-ópticas reciben una contribución menor proveniente de segundas fases, comparado con las medidas de SQUID, donde las segundas fases contribuyen grandemente a la medida de magnetización de los SMD. En cada muestra el trabajo de Pacuski se analizó la dependencia del MCD respecto a la temperatura, campo magnético y al espectro (figura 1–29).

Entre 1.7 y 4eV se encontraron tres rasgos importantes de la señal de MCD.

El primero se encuentra en 3.4 eV. En las muestras que contiene 11 % de Co se observa un pico negativo que se ensancha conforme aumenta la concentración. Entre 2.9 y 3.2 eV se aprecia un pico positivo el cual se le atribuye a una transición de transferencia de carga. El tercer componente se observa entre 1.8 y 2.3 eV y



Figura 1–29: MCD para ZnO:Co con concentraciones de 2%, 3%, 11%, 15%, a 2 K y campo magnético de 11 T [11].

corresponde a las transiciones internas del Co. La intensidad de esta señal aumenta sistematicamente a mayor concentración.



Figura 1–30: MCD vs Campo Magnético ZnO:Co 2% cerca de 3.4 eV para las temperaturas 1.7 K,6 K,10 K,20 K,30 K y 40 K [11].

Pacuski concluye que la señal de MCD concuerda con el paramagnetismo de un sistema compuesto de impurezas de cobalto aisladas. Este modelo se basa en la observación de las transiciones d-d de la configuración electrónica  $3d^7$  del cobalto. En ninguna de las muestras encuentran evidencia de ferromagnetismo (figura 1–30). Aún aumentando la concentración de cobalto el MCD continúa con un comportamiento paramagnético. Tampoco se encontró un comportamiento de histerésis, esto concuerda con el estudio realizado de magnetometría. La diferencia con otros estudios recae en el proceso de annealing. Se ha sugerido que el ferromagnetismo observado en otros trabajos provienen de una banda de donantes que se forma durante el proceso de crecimiento o durante el annealing post-crecimiento.

# Capítulo 2 TEORÍA

## 2.1. Aspectos Macroscópicos: Radiación Electromagnética en la Materia

Para entender bien los fundamentos de la teoría macroscopica de la radiación electromagnética en la materia recurrimos al libro de texto de Griffith [25], donde podemos encontras los pilares de esta teoría, las ecuaciones de Maxwell. Las ecuaciones de Maxwell en su forma diferencial para la materia son,

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \qquad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \qquad (2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{B}} \qquad \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \dot{\mathbf{D}} \qquad (2.2)$$

donde,

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \qquad \qquad \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M} \tag{2.3}$$

Partiendo de las ecuaciones y asumiendo que en los semiconductores no hay cargas libres, obtenemos la ecuación

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \mu_0 \epsilon_0 \ddot{\mathbf{E}} = \mu_0 \ddot{\mathbf{P}} + \mu_0 \dot{\mathbf{j}} + \nabla \times \dot{\mathbf{B}}$$
(2.4)

Esta ecuación es la versión inhomogénea de la ecuación de onda en el vacío. Con esta ecuación vemos que un momento dipolar electríco, una densidad de corriente que varia en el tiempo o el rotacional de una magnetización que varia en el tiempo pueden ser fuente para la creación de radiación electromagnéticas en la materia. Si el material no es magnético tenemos que

$$\nabla \times \dot{\mathbf{B}} = 0 \tag{2.5}$$

Para un semiconductor intrínseco o con bajas concentraciones de dopante la densidad de portadores de carga es pequeña al igual que su conductividad, por lo tanto podemos despreciar el termino  $\mu_0 \dot{j}$ . La ecuación resultante es

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \mu_0 \epsilon_0 \ddot{\mathbf{E}} = \mu_0 \ddot{\mathbf{P}} \tag{2.6}$$

Esta ecuación establece que cada dipolo irradia una onda electromagnética. Si no conocemos la relación entre  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{D}$  y  $\mathbf{P}$  no se puede ir mas allá de esta ecuación. Una relación lineal es lo que se asume entre dos cantidades físicas cuando no se tiene mucha información precisa. Si se asume una relación lineal entre  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{E}$  de tal forma que

$$\frac{1}{\epsilon_0} \mathbf{P} = \chi \mathbf{E} \tag{2.7}$$

0

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E} = \epsilon \epsilon_0 \mathbf{E} \tag{2.8}$$

donde

$$\epsilon = 1 + \chi \tag{2.9}$$

Las funciones  $\epsilon$  y  $\chi$  dependen de la frecuencia y del vector de propagación **k**. Estas dos funciones tienen una parte real y una parte imaginaria.

$$\epsilon = \epsilon(\omega, \mathbf{k}) \tag{2.10}$$

$$\chi(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon(\omega, \mathbf{k}) - 1 \tag{2.11}$$

$$\epsilon(\omega, \mathbf{k}) = \epsilon_1(\omega, \mathbf{k}) + i\epsilon_2(\omega, \mathbf{k}) \tag{2.12}$$

En general  $\epsilon$  y  $\chi$  son tensores, pero por simplicidad se concideran escalares. Ahora la ecuación de onda se puede escribir como

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \mu_0 \epsilon_0 \ddot{\mathbf{E}} = \mu_0 \epsilon_0 \chi \ddot{\mathbf{E}}$$
(2.13)

$$\chi = \epsilon - 1 \tag{2.14}$$

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \mu_0 \epsilon_0 \ddot{\mathbf{E}} = \mu_0 \epsilon_0 (\epsilon - 1) \ddot{\mathbf{E}}$$
(2.15)

$$=\mu_0\epsilon_0\epsilon\ddot{\mathbf{E}}-\mu_0\epsilon_0\ddot{\mathbf{E}}$$
(2.16)

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \mu_0 \epsilon_0 \ddot{\mathbf{E}} = \mu_0 \epsilon_0 \epsilon \ddot{\mathbf{E}} - \mu_0 \epsilon_0 \ddot{\mathbf{E}}$$
(2.17)

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \mu_0 \epsilon_0 \epsilon(\omega) \ddot{\mathbf{E}} = 0 \tag{2.18}$$

Las soluciones a esta ecuación son funciones de la forma

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \tag{2.19}$$

Al substituir en la ecuación de onda se puede obtener la relación

$$\epsilon(\omega) = \frac{c^2 k^2}{\omega^2} \tag{2.20}$$

o se puede escribir de la forma

$$\sqrt{\epsilon(\omega)} = \frac{ck}{\omega} \tag{2.21}$$

Para la raíz cuadrada de  $\epsilon$  se define una nueva cantidad la cual se llamará índice de refracción complejo.

$$N(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}$$
(2.22)

 $n(\omega)$  describe la propagación espacial de la luz en la materia y se le llama indice de refracción. Mientras que  $\kappa(\omega)$  representa el amortiguamiento de la onda en la dirección de propagación, a este efecto se le llama absorción.

### 2.1.1. Paramagnetismo

Esta sección está dedicada a entender el magnetismo en algunos materiales, en especial aquellos que manifiestan paramagnestismo. El paramagnetismo es la tendencia de los momentos magnéticos en un material a alinearse con un campo magnético externo provocando una magnetización neta en la substancia. La teoría presentada a continuación se obtuvo del libro de texto de Kittel, [26].

El momento magentico de una particula esta dado por;

$$\mu = \gamma \hbar \mathbf{J} = -g\mu_B \mathbf{J} \tag{2.23}$$

donde el momentum angular total **J** es la suma del momentum angular orbital  $\hbar \mathbf{L}$ y el momentum angular de espín  $\hbar \mathbf{S}$ . La constante  $\gamma$  es la razón entre el momento magnético y el momentum angular. El parámetro g está defino por;

$$g\mu_B = -\gamma\hbar \tag{2.24}$$

para el espín del electrón g = 2.0023 o  $g \approx 2$ . Para los átomos el factor g está definido por la ecuación de Landé;

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$
(2.25)

El magnetón de Bohr,  $\mu_B$ , se define como,  $e\hbar/2m$  y su valor es bien cercano al momento magnético del espín del electrón libre.

En presencia de un campo magnético un sistema tiene niveles de energía;

$$\mathbf{U} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = m_J g \mu_B B \tag{2.26}$$

 $m_J$  es el número cuántico azimutal y toma los valores de  $J, J - 1, \dots, -J$ . Para el momentum angular de espín,  $m_J = \pm 1/2$  y g = 2 por lo tanto  $U = \pm \mu_B B$ 

Si un sistema solo tiene 2 niveles, las poblaciónes en cada nivel en equilibrio termal) se definen como;

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp(\mu_B B/k_B T)}{\exp(\mu_B B/k_B T) + \exp(-\mu_B B/k_B T)}$$
(2.27)

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp(-\mu_B B/k_B T)}{\exp(\mu_B B/k_B T) + \exp(-\mu_B B/k_B T)}$$
(2.28)

 $N_1$  y  $N_2$  son las poblaciones en los niveles superior e inferior respectivamente y  $N = N_1 + N_2$  es el número total de átomos. La magnetización resultante para N átomos por unidad de volumen es;

$$M = (N_1 - N_2)\mu = N\mu \cdot \frac{\exp(\mu_B B/k_B T) - \exp(-\mu_B B/k_B T)}{\exp(\mu_B B/k_B T) + \exp(-\mu_B B/k_B T)}$$
(2.29)

$$M = N\mu \tanh(\mu_B B/k_B T) \tag{2.30}$$

#### 2.1.2. Propagación de la luz en materiales magnetizados.

La propagación de la luz en un material magnetizado se puede describir utilizando la ecuaciones de Maxwell y la ecuación del material que contiene sus propiedades macroscópicas. El efecto del tensor de permeabilidad magnética en los fenómenos ópticos es pequeño. Por eso las propiedades macroscópicas son descritas por el tensor de permitividad eléctrica.

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \mathbf{E} \tag{2.31}$$

Por simplicidad, consideramos un material con una estructura cúbica con una magnetización  $\mathbf{M}$  en la dirección de z. Por encima de la temperatura de Curie, donde la magnetización es cero, el cristal tiene una simetría cúbica y  $\epsilon(\omega) = \epsilon \cdot I$ ,  $\epsilon$  es la permitividad del material y I es un tensor unitario. La propagación de la luz bajo estas condiciones es igual a la de un medio isotrópico. Pero si hay una magnetizacón ( $T < T_c$ ) la simetría cambia y se puede desmostrar que  $\epsilon(\omega)$  se puede escribir como [27]

$$\epsilon(\mathbf{M},\omega) = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & 0\\ -\epsilon_{xy} & \epsilon_{xx} & 0\\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}$$
(2.32)

En la matriz (2.32) todos los componentes pueden ser complejos,  $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}'' + i\epsilon_{ij}''$ . Estos componentes dependen de la magnetización y satisfacen la siguiente relación, [28].

$$\epsilon_{ij}(-\mathbf{M},\omega) = \epsilon_{ji}(\mathbf{M},\omega) \tag{2.33}$$

Esta relación nos dice que los componentes diagonales del tensor dieléctrico son funciones pares de  $\mathbf{M}$ , mientras que los componentes no diagonales son funciones impares de  $\mathbf{M}$ . Vemos como la magnetización induce una anisotropía óptica en los ferromagnetos.

Para entender lo que está ocurriendo consideramos las siguentes ecuaciones de Maxwell:

$$\nabla \times \mathbf{E} = \mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \tag{2.34}$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \epsilon_0 \epsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \tag{2.35}$$

A  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{H}$  los representamos como ondas planas de la forma

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp[-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})]$$
(2.36)

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 \exp[-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})]$$
(2.37)

donde  $\omega$  es la frecuencia y **k** es el vector de onda de la luz. Se puede demostrar que  $\nabla \times \mathbf{E} = i\mathbf{k} \times \mathbf{E}, \ \nabla \times \mathbf{B} = i\mathbf{k} \times \mathbf{H}, \ \partial \mathbf{E}/\partial t = -i\omega\mathbf{E} \ \mathbf{y} \ \partial \mathbf{H}/\partial t = -i\omega\mathbf{H}$  de manera que podemos escribir las ecuaciones (2.26) y (2.27) como

$$\mathbf{k} \times \mathbf{E} = \omega \mu_0 \mathbf{H} \tag{2.38}$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{H} = -\omega \epsilon_0 \epsilon \cdot \mathbf{E} \tag{2.39}$$

eliminando  ${\bf H}$  tenemos

$$\mathbf{H} = \mathbf{k} \times \mathbf{E} / \omega \mu_0 \tag{2.40}$$

$$\mathbf{k} \times \frac{\mathbf{k} \times \mathbf{E}}{\omega \mu_0} = -\omega \epsilon_0 \epsilon \cdot \mathbf{E}$$
(2.41)

$$\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{E}) = -\omega^2 \mu_0 \epsilon_0 \epsilon \cdot \mathbf{E}$$
 (2.42)

utilizando la identidad $A\times (A\times B) = A(A\cdot B) - A^2B$  escribimos

$$\mathbf{k} \times (\mathbf{k} \times \mathbf{E}) = \mathbf{k} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) - \mathbf{k}^2 \mathbf{E}$$
(2.43)

ahora tenemos

$$\mathbf{k}(\mathbf{E}\cdot\mathbf{E}) - \mathbf{k}^2\mathbf{E} = -\omega^2\mu_0\epsilon_0\epsilon\cdot\mathbf{E}$$
(2.44)

Si  $k_0 = \epsilon_0 \mu_0 \omega^2$ ,  $N = \mathbf{k}/k_0$  y aprove chando que  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$  obtenemos la ecuación

$$N^2 \mathbf{E} - \epsilon \mathbf{E} = 0 \tag{2.45}$$

en forma de matriz tenemos,

$$N^{2} \begin{pmatrix} E_{x} \\ E_{y} \\ E_{z} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & 0 \\ -\epsilon_{xy} & \epsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{x} \\ E_{y} \\ E_{z} \end{pmatrix} = 0$$
(2.46)

simplificando,

$$\begin{pmatrix} N^2 - \epsilon_{xx} & -\epsilon_{xy} & 0\\ \epsilon_{xy} & N^2 - \epsilon_{xx} & 0\\ 0 & 0 & N^2 - \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x\\ E_y\\ E_z \end{pmatrix} = 0$$
(2.47)

Ahora se toma en cuenta el caso donde  $\mathbf{N}$  es paralelo a  $\mathbf{M}$ , luz propagandose paralelo al eje de z,  $\mathbf{N} = (0, 0, N)$ . Entonces  $D_z = \epsilon_{zz} E_z = 0$  ya que  $E_z = 0$ . La ecuación 2.47 ahora queda como,

$$(N^2 - \epsilon_{xx})E_x - \epsilon_{xy}E_y = 0 \tag{2.48}$$

$$\epsilon_{xy}E_x + (N^2 - \epsilon_{xx})E_y = 0 \tag{2.49}$$

$$\begin{pmatrix} N^2 - \epsilon_{xx} & -\epsilon_{xy} \\ \epsilon_{xy} & N^2 - \epsilon_{xx} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = 0$$
(2.50)

las soluciones a este sistema son de la forma,

$$N^2 \pm = \epsilon_{xx} \pm i\epsilon_{xy} \tag{2.51}$$

Substituyendo la ecuación 2.51 en 2.50 podemos obtener la relación,

$$\pm iE_x = E_y \tag{2.52}$$

Esto significa que los modos normales de la luz son,

$$D_{+} = \epsilon_0 N_{+}^2 (E_x + iE_y) \tag{2.53}$$

$$D_{-} = \epsilon_0 N_{-}^2 (E_x - iE_y) \tag{2.54}$$

Estas son dos ondas polarizadas circularmente (hacia la derecha e izquierda) cada una con un índice de refracción complejo  $N_+$  y  $N_-$ .

Hemos visto que luz polarizada linealmente y que viaja por un medio puede descomponerse en dos ondas de luz con polarización circular y con igual amplitud. En un medio, estas dos ondas polarizadas viajan con diferentes velocidades (diferente índice de refracción) produciendose un desfase dado por [27],

$$\frac{\omega l}{c}(n_+ - n_-) \tag{2.55}$$

donde c es la velocidad de la luz, l el grosor de la muestra y  $n_+$  y  $n_-$  son los indices de refracción de cada onda. Al final del recorrido por la muestra estas ondas se recombinan formando una onda polarizada linealmente, pero con un ángulo de polarización diferente al ángulo de polarizacón inicial. Esta rotación de ángulo por unidad de longitud o Rotación de Faraday se define como,

$$\theta_F(\omega) = \frac{\omega}{2c}(n_+ - n_-) \tag{2.56}$$

En adición estas dos ondas pueden atenuarse (ser absorbidas) a diferentes razones, así que luego de viajar por el medio su amplitud cambia. Quiere decir que las ondas al salir del material y volverse a recombinar quedan elipticamente polarizadas. La elipticidad de estas ondas queda definida como,

$$\eta_F(\omega) = -\frac{\omega}{2c}(\kappa_+ - \kappa_-) \tag{2.57}$$

donde  $\kappa_+$  y  $\kappa_-$  son los coeficientes de extinción de las ondas polarizadas circularmente. Esta elipticidad está relacionada al MCD mediante la ecuación [27],

$$\Delta \alpha(\omega) = \alpha_{+}(\omega) - \alpha_{-}(\omega) = \frac{-4\eta_{F}(\omega)}{l}$$
(2.58)

Se puede expresar  $\theta_F(\omega)$  y  $\eta_F(\omega)$  en terminos de los componentes del tensor dieléctrico.

$$\theta_F(\omega) = \frac{\omega}{2c} \frac{k\epsilon'_{xy} - n\epsilon''_{xy}}{n^2 + k^2}$$
(2.59)

$$\eta_F(\omega) = -\frac{\omega}{2c} \frac{n\epsilon'_{xy} + k\epsilon''_{xy}}{n^2 + k^2}$$
(2.60)

Para un ferromagneto transparente se puede establecer k = 0, simplificando las ecuaciones a,

$$\theta_F(\omega) = -\frac{\omega}{2c} \frac{\epsilon_{xy}''}{n} \tag{2.61}$$

$$\eta_F(\omega) = -\frac{\omega}{2c} \frac{\epsilon'_{xy}}{n} \tag{2.62}$$

Esto significa que la Rotación de Faraday y la Elipticidad de Faraday son proporcionales a la parte real e imaginaria de los componentes no diagonales del tensor dieléctrico, además son proporcionales a la magnetización del material [27].

#### 2.2. Aspectos Microscópicos: Espectro de absorción

El prosposito de esta sección es demostrar como funcionan los términos,  $A_1$ ,  $B_0$  y  $C_0$  que describen el MCD. Primero se analiza el espectro de absorción en ausencia de un campo magnético. Aquí no hay diferencia entre la polarización circular izquierda y la polarización circular derecha. Luego se aplica un campo magnético al sistema y vemos como cambia la absorción entre las dos polarizaciones.

En la figura 2–1 se muestran los estados electrónicos y de vibración de un sistema en general. Primero se dibuja la energía del sistema en función de una coordenada Q. Esta coordenada puede ser cualquier combinación de las coordenadas espaciales, por ejemplo en una configuración tetrahedral puede ser la posición de los cuatro átomos con respecto al átomo del centro, en este caso Q representa la distancia relativa al átomo central. En la figura 2–1 tenemos dos estados electrónicos, las dos parábolas. Cada una tiene un valor diferente de Q en el mínimo. Esto indica que los sistemas en diferentes niveles electrónicos se relajan en diferentes posiciones nucleares, por ejemplo una configuración donde los átomos están más separados. En cada parábola

Dos tipos de transiciones ópticas se pueden ver en la figura 2–1, que van desde el estado base hasta el estado exitado y vice-versa. La primera transición requiere de energía y a esta se le llama absorción. En el otro tipo de transición ocurre lo opuesto, cuando el sistema se relaja al estado base energía es liberada en forma de fotón y se detecta en forma de luminicencia. Para continuar con la descripción de estas transiciones ópticas se hacen dos aproximaciones, Born-Oppenheimer y Franck-Condon.

La aproximación Born-Oppenheimer establece que las funciones de onda se pueden expresar como el producto de las funciones de onda de los estados electrónicos y las funciones de onda de los estados de vibración,  $\psi(r, R) = \phi(r, R)\chi(r, R)$ .En la



Figura 2–1: Estado de energía base (G) y el estado de energía exitado (X) como función de la coordenada Q.  $E_0$  representa la separación entre mínimos n y m son los subniveles de vibración y S es el factor de Huang-Rhys. También se muestran las transiciones de absorción (ABS) y luminicencia (PL) [12].

aproximación de Franck-Condon se asume que las transiciones ópticas ocurren con la posición de los átomos fija. Esto significa que en la figura 2–1 las transiciones son verticales, en ese caso la energía de la transición es,

$$E = h\nu = E_0 - m\hbar\omega_G + n\hbar\omega_X \tag{2.63}$$

donde h es la constante de planck,  $\nu$  es la frecuencia del fotón,  $E_0$  la separación de los estados electrónicos, m y n los números cuánticos de los estados de vibración y  $\hbar\omega$  la energía de vibración donde G indica estado base y X estado exitado.

Por otro lado el factor de Huang-Rhys nos provee información sobre el desplazamiento del estado exitado relativo al estado base. En otras palabras, es una medida de la relajación de los átomos en estos dos estados [12].

$$S = \frac{k\Delta Q^2}{2\hbar\nu} \tag{2.64}$$

Un valor de S grande quiere decir un cambio significativo en posición de los átomos luego de una exitación óptica, mientras S = 0, o parábolas alineadas, es cuando los átomos no cambian de posición. En la ecuación (2.64), k es la constante del resorte o curvatura de la parábola,  $\Delta Q^2$  es la diferencia de la coordenada Q para las dos parábolas y  $\hbar\omega$  es un cuanto de energía. Como se puede ver en la figura 2–1 un valor grande de S representa un corrimiento de la absorción hacia altas energías, mientras que el corriemiento de la fotoluminicencias es hacia bajas energías. Esto se llama corrimiento de Stoke. Si S = 0 el corrimiento de Stoke tambien es cero, entonces la absorción y fotoluminicencia coinciden en la misma energía. Para S = 0 solo hay una linea en los espectros de absorción y fotoluminicencia por que la probabilidad de transición entre los estados n y m es cero cuando  $n \neq m$  ya que estos estados son ortogonales. Para ver por que estos estados son ortogonales refiramonos a la figura 2–1 nuevamente, si S = 0 la parábola del estado base es igual a la parábola del estado exitado, por tal razón los niveles de vibración en el estado base son iguales a los del estado exitado. En el estado base (o exitado) estos niveles son ortogonales por que son autofunciones, por eso la intensidad desde el nivel n hasta el nivel exitado m es cero a menos que n sea igual a m. Si el factor de Huang-Rhys es distinto de cero las transiciones  $n \neq m$  pueden contribuir a la absorción y fotoluminicencia.

Luego de establecer estas aproximaciones procedemos a describir el MCD. Para hacer esto primero se debe hablar de la absorción bajo la ausencia de una campo magnítico. La abosorción se obtiene al calcular todos los niveles de vibración que se encuentran en el estado base y el estado exitado, esto significa ver una banda de absorción. El operador de dipolo eléctrico,  $\epsilon$  ( $\epsilon^+$  y  $\epsilon^-$  para  $\sigma^+$  y  $\sigma^-$  respectivamente) provoca una transición entre  $|G_g\rangle$  y  $|X_{\chi}\rangle$  (letra mayúscula denota estado electronico y la minúscula denota estado de vibración). La transición inducida por el operador de dipolo eléctrico tiene una probabilidad de transición de

$$P_{G_g \to X_\chi} \to \left| \langle X_\chi | \, \epsilon_\pm \, | G_g \rangle \right|^2 \tag{2.65}$$

Si ahora le añadimos a la linea de absorción A todas las contribuciones hechas por todas las transiciones tenemos,

$$A \pm (E) = \hbar \nu n_d n_{G_g} (1 - n_{X_{\chi}}) |\langle X_{\chi}| \epsilon \pm |G_g\rangle|^2 \,\delta(E - E_0 - (e_{\chi} - e_g))$$
(2.66)

donde  $n_d$  es la densidad de los defectos,  $n_{G_g}$  y  $n_{X_{\chi}}$  la ocupación del estado base y exitado y  $\delta$  la delta de kronecker.

Ya vimos que en la aproximación Born-Oppenheimer las funciones de onda se pueden descomponer en dos partes,  $|G_g\rangle = |G\rangle |g\rangle |\chi\rangle = |X\rangle |\chi\rangle$ . Además la aproximación de Franck-Condon nos dice que el operador de dipolo de eléctrico no actúa sobre los niveles de vibración.

$$\langle \chi | \langle X | \epsilon \pm | G \rangle | g \rangle = \langle X | \epsilon \pm | G \rangle \langle \chi | g \rangle$$
(2.67)

Hay que señalar que aunque los niveles de vibración son ortonormales,  $\langle g_1 | g_2 \rangle = \delta(g_1, g_2)$  no necesariamente son ortogonales con los niveles del estado exitado  $\langle \chi | g \rangle \neq 0$ . Las verdaderas lineas de absorción se ensanchan por diferentes efectos, por tanto, las funciones  $\delta$  deben ser remplazadas por funciones de linea f(E). A bajas temperaturas el estado exitado está completamente vacío  $(n_{X_{\chi}} = 0)$ , pero existe una distribución en los niveles de vibración del estado base,  $n_{G_g} = d_G/n_g \neq 0$ , donde  $d_g$  es la degeneración del estado base. Por último los niveles electrónicos pueden ser degenerados. Esto es escencial para el MCD,  $\gamma$  y x representan esa degeneración. Tomando encuenta las observaciones anteriores se puede escribir la ecuación (2.66) de la forma,

$$A \pm (E)/\hbar\nu = n_d |\langle X_{\chi}| \epsilon \pm |G_g\rangle|^2 \left[\frac{n_g}{d_G}| \langle x|g\rangle|^2 f(E - E_0 - (e_{\chi} - e_g))\right]$$
(2.68)

Para obtener el espéctro completo sumamos (la suma se hace sobre los indices x y  $\gamma$ ) todas las posibles transiciones en la banda  $G \to X$ ,

$$A \pm (E)/\hbar\nu = \frac{1}{d_G} n_d \sum |\langle X_x| \,\epsilon \pm |G_\gamma\rangle|^2 \sum [n_g |\langle x|g\rangle|^2 f(E - E_0 - (e_\chi - e_g))] \quad (2.69)$$

Hasta ahora hemos visto la absorción para la luz no polarizada, donde  $1/2(\epsilon_+ + \epsilon_-)$ . Para MCD medimos la diferencia entre la polarización circular hacia la izquierda y la polarización circular hacia la derecha, por eso debemos usar  $\epsilon_{MCD} = 1/2(\epsilon_+ - \epsilon_-)$ .  $\epsilon_+$  y  $\epsilon_-$  se pueden escribir como operadores de polarización  $\epsilon_+ = \epsilon_x + i\epsilon_y$  $\epsilon_+ = \epsilon_x - i\epsilon_y$ . Al substituir tenemos,

$$\epsilon_{MCD} = 1/2(\epsilon_x + i\epsilon_y - (\epsilon_x - i\epsilon_y)) \tag{2.70}$$

$$= 1/2(\epsilon_x + i\epsilon_y - \epsilon_x + i\epsilon_y) \tag{2.71}$$

$$= 1/2(2i\epsilon_y) \tag{2.72}$$

$$\epsilon_{MCD} = i\epsilon_y \tag{2.73}$$

Inmediatamente se puede ver que sin campo magnético no hay señal de MCD. Esto por que todas las funciones de onda son reales (por que son funciones del hamiltoniano real) y  $\epsilon$  es un operador real.

Al introducir en los cálculos el campo magnético, se producirán tres efectos. Primero, el estado base y exitado estarán degenerados. Segundo cambiará la población de los niveles y habrá una nueva distribución de Boltzmann. Tercero los estados G y X se mezclaran con otros estados electrónicos. El primero efecto está relacionado a la energía,  $-\mu \cdot B$  ganada por el sistema, donde B es el vector de campo magnético y  $\mu$  es el dipolo magnético,  $\mu = B[L+gS]$  o  $\mu = \mu_B g_J J$ , J es el momentun angular total,  $g_J$  el factor de Landé y  $\mu_B$  el magnetón de Bohr. Este es un efecto puramente energético, solo cambia la posición de la función f(E).

$$f' = f(E + \Delta E) \tag{2.74}$$

El segundo efecto nos habla de un cambio en la distribución de la población de los subniveles de vibración. Si la energía de Zeemann es menor que la energía termal, la distribución de Boltzmann se puede expandir en una serie de Taylor, si tomamos los términos de cero y primer orden quedaría,

$$n'_{G_{\gamma}g} = n^{0}_{G_{\gamma}g} [1 + \langle G_{\gamma} | \mu_{z} | X_{x} \rangle^{0} \frac{B}{kT}]$$
(2.75)

Por último la mezcla de los niveles puede cambiar la función de onda. Se puede ser descrito con teoría de perturbación de primer orden para calcular las nuevas funciones de onda.

$$|G_{\gamma}\rangle = |G_{\gamma}\rangle - \sum |K_{\lambda}\rangle \frac{\langle K_{\lambda}|\mu_{z}|G_{\gamma}\rangle B}{E_{K} - E_{G}}$$
(2.76)

$$|X_x\rangle = |X_\gamma\rangle - \sum |K_\lambda\rangle \frac{\langle K_\lambda | \mu_z | X_x \rangle B}{E_K - E_G}$$
(2.77)

Tomando en consideración estos efectos, la diferencia en absorción ahora tendrá una forma como,

$$\frac{\Delta A}{\hbar\nu} = \frac{A_+ - A_-}{\hbar\nu} = (A_1 + B_0 + C_0)B \tag{2.78}$$

donde los terminos,  $A_1$ ,  $B_0$  y  $C_0$  contienen todos los efectos y simplificaciones hechas anteriormente.

La degeneración es importante para algunos niveles de los terminos  $A_1$ ,  $B_0$  y  $C_0$ . Para el término  $C_0$  el estado base debe estar magnéticamente degenerado, de manera tal que el operador  $\mu_z$  produce un resultado diferente de cero cuando se promedia la función de onda  $\langle G_{\gamma} | \mu_z | G_{\gamma} \rangle \neq 0$ , [12]. De la misma manera se puede demostrar que para el término  $A_1$  el estado base o el estado exitado debe estar degenerado. Para el término  $B_0$ ,  $\mu_z$  produce una mezcla entre un estado degenerado y el estado base (exitado). De los tres términos solo  $C_0$  es función de la temperatura. La figura 2–2 muestra las fuentes para  $A_0$ ,  $B_0$  y  $C_0$ .



Figura 2–2: Los tres términos de MCD.  $A_1$  es producto de un desplazamiento entre las energías donde ocurre la abosrción  $\sigma_+$  y  $\sigma_-$ , depende del campo magnético y el ancho de la linea. El término  $B_0$  es el resultado de una mezcla entre niveles y depende del campo magnético y la distancia en energía de estos.  $C_0$  depende de la temperatura y del campo magnético [12].

 $A_0$  es causado por el hecho de que  $\sigma_+$  y  $\sigma_-$  ocurre a diferentes energías. Por otra parte aunque en  $C_0$  las probabilidades de transición para  $\sigma_+$  y  $\sigma_-$  son las mismas, el número de sistemas disponibles en el estádo apropiado  $(n_+ y n_-)$  no es el mismo.

$$MCD \propto n_{-}\sigma_{-} - n_{+}\sigma_{+} \propto n_{-} - n_{+}$$
 (2.79)

la población de los niveles sigue una distribución de Boltzmann.

$$\frac{n_{-}}{n_{+}} = \exp(-g_{J}\mu_{B}B) \tag{2.80}$$

$$MCD \propto \frac{n_{-} - n_{+}}{n_{-} + n_{+}} = \tanh(g_{J}\mu_{B}B/2kT)$$
 (2.81)

Para que exista una separación en los niveles del estado base, este debe estar degenerado antes de aplicar un campo magnético.  $B_0$  recoge como el campo magnético mezcla el estado base (exitado) envuelto en una transición óptica con otros estados electrónicos de mayores energías. De esta manera la degeneración de estos estados formaría parte de G o X. El término  $B_0$  también podría producirce de la mezcla entre G y X siempre y cuando uno esté degenerado.

# Capítulo 3 EXPERIMENTAL

En el laboratorio de magneto-óptica del departamento de Física de la Universidad de Puerto Rico en Mayaguez contamos con un equipo de mediciones que está compuesto de un sistema óptico, el sistema de vacío, sistema criogénico-magnético y el sistema para la adquisición de datos. Estos nos permiten estudiar el comportamiento de las propiedades del material de interés. El sistema óptico se encarga de dirigir un haz de luz para que pase por la muestra y luego se recoge la respuesta con el sistema de adquisición de datos. El sistema de vacío se utiliza para eliminar las moléculas de aire y H2O en el sistema criogénico. El sistema criogénico se encarga

## 3.1. Sistema Óptico

## 3.1.1. Lámpara

Una lámpara de Xenón modelo L2273 de la compañia Hammamatsu Photonics es utilizada como fuente de radiación para los experimentos. La distribución del espéctro va desde los 185nm hasta las 2000nm como se muestra en la figura 3–1.



Figura 3–1: Distribución espéctral para la lámpara de Xe [13]

El compartimiento E7537 de la lámpara incorpora un espejo y unas lentes de enfoque (figura 3-2).



Figura 3–2: Compartimiento para la lámpara de Xe [14]

El espejo recoge luz para obtener una salida 1.5 veces mayor. Las lentes de enfoque se utiliza para colimar el haz de luz. Estas lentes se pueden mover para ajustar el flujo de luz de salida (figura 3–3).



Figura 3–3: Vista lateral del compartimiento de la lámapra de Xe [14]

## 3.1.2. Espectrómentro

El espectrómetro de doble rejilla modelo SPEX 1680B se encarga de pasar la luz a través de unas rejillas de difracción para descomponer el haz en sus diferentes largos de onda. De esta manera obtenemos un espectro para exitar la muestra.

Como se presenta en la figura 3–4, la luz que incide en la apertura de entrada es dirigida por un espejo a 45 grados (M1) hacia un segundo espejo colimador (M2). La luz reflejada por el espejo (M2) es esparcida por la rejilla (G1) hacia un tercer



Figura 3–4: Diagrama del espectrómetro SPEX 1680B [15]

espejo (M3). En este punto solo una pequeña banda de longitud de onda pasará hacia la otra mitad del espectrómetro donde es esparcida y purificada nuevamente por una segunda rejilla (G2) antes de que la longitud de onda seleccionada salga por la apertura de salida. Para variar la longitud de onda las rejillas rotan simultaneamente en la misma dirección. Este acoplamiento es responsable de la alta resolución del espectrómetro.

## 3.1.3. Espejos

Un sistema de espejos es utilizado para dirigir la radiación hacia la muestra y luego ser recogida por un detector que forma parte del sistema de adquisición de datos. En la figura 3–5 se muestra un diagrama general del sistema de espejos utilizados en el laboratorio.



Figura 3–5: Diagrama general del sistema de espejos

En la primera parte del sistema de espejos tenemos un espejo plano que dirige la radiación hacia un espejo concavo y este a su vez la dirige hacia el espectrómetro (figura 3–6).



Figura 3-6: Diagrama del sistema óptico de enfoque

A la salida del espectrómetro tenemos el modulador fotoelástico modelo PEM-100 Photoelastic Modulator de la compañia Hinds Instruments. Este se utiliza para alternar la polarización circular de la luz a una frecuencia de 50 kHz. El haz de luz luego de ser polarizado pasa a un espejo plano el cual lo lleva a un segundo espejo cóncavo cuya función es enfocar la radiacón sobre un beam splitter. Para el espectro ultravioleta se utiliza el BSW21 y para el espectro visible se utiliza el BSW17 ambos de la compañia Thorlabs y se usan a un ángulo se 45 grados con respecto al paso de luz. El beam splitter transmite el 50 % y refleja el 50 %. El haz de luz es reflejado verticalmente hacia la muestra pasando por dos ventanas ópticas de ZnSe (figura 3–7). Una vez el haz es reflejado por la muestra es recogido por un sistema de 3 espejos (dos planos y uno cóncavo) y llevado al detector.



Figura 3–7: Detalle del sistema S1

## 3.1.4. PEM

El modulador fotoelástico(PEM en inglés) es un instrumento de la compañia Hinds Instruments que es utilizado para modular (manteniedo la frecuencia fija) el estado de polarización de la luz. El principio de operación del PEM esta basado en el efecto fotoelástico. Mecánicamente se produce un estrés sobre un cristal de manera que exiba birrefringencia, esto es cuando un rayo es desdoblado y convertido en dos rayos de luz polarizados linealmente perpendiculares entre sí debido a la diferencia de índices de refracción en el material. Como consecuencia estos rayos se propagaran con diferentes velocidades. En su forma simple el PEM consiste en una barra rectangular hecha de un material transparente atada a un transductor piezoeléctrico. La barra vibra a lo largo de su dimensión más grande (figura 3–8) a una frecuencia determinada por el largo de la barra y la velocidad de una onda longitudinal en el elemento de material óptico.



Figura 3–8: Modulador fotoelástico [16]

El transductor es sincronizado a la misma frecuencia y es impulsado por un circuito que a su vez controla la amplitud de la vibración.

## Efecto de retardación por compresión y ensanche

Tenemos un rayo de luz monocromática polarizado linealmente. El plano de polarización se encuentra a 45° respecto al eje del modulador. Si el elemento óptico está relajado (figura 3–9) la luz pasa por el modulador sin cambiar su polarización.



Figura 3–9: Efectos por compresión y ensanche. [16]

Si el elemento óptico es comprimido, el componente de polarizaión paralelo al eje del modulador viaja un poco más rápido que el componente vertical (figura 3–9) b. Si el elemento óptico es estirado el componente horizontal se retrasa respecto al componente vertical, figura 3–9 c. La diferencia de fase entre los dos componentes en cualquier instante de tiempo se llama retardación. La retardación se puede escribir en terminos del grosor del crital y en la diferencia entre los indices de refracción en cada instante de tiempo. Las unidades de la retardación suelen estar en términos de distancia (micrones, nanometros), ondas (media onda, cuarto de onda) y ángulo de fase (grados, radianes).

### Retardación por un cuarto de onda

Es de interés la retardación por cuarto de onda ya que cuando esto ocurre el PEM actúa como una placa de cuarto de onda. Esto hace que el vector de polarización trace una espiral diestra alrededor del eje óptico. A esta se le llama polarización circular derecha. En la figura 3–10 b se muestra la retardación en funcion del tiempo. Para un ciclo completo (figura 3–10), la polarización oscila entre polarización circular derecha y circular izquierda. El ciclo tambien tiene estados intermedios de polarización lineal y elíptica.



Figura 3–10: a) Retardación de cuarto de onda. b) Retardación en función del tiempo para un ciclo completo. [16]

## 3.2. Sistema de Vacío

Con el sistema de vacío podemos eliminar aire, impurezas y humedad en el sistema que pueda afectar la medición que se realice. Este sistema es esencial para poder conseguir el enfriamiento máximo. Este sistema se compone de una bomba mecánica Varian DS102 y una bomba turbo molecular Varian V70. El sistema puede alcanzar una presión aproximada de  $10^{-5}$  Torr, presión necesaria para poder trabajar con el sistema de enfriamiento criogénico.

#### 3.3. Sistema criogénico-magnético

El sistema de enfriamiento utiliza un ciclo mecánico de refrigeración para enfriar por conducción la muestra y un imán superconductor que genera campos magnéticos de -4 a 4 Teslas y que opera a temperaturas no mayores de 4.2 K. Para lograr tan bajas temperaturas se utiliza un sistema criogénico Sumitomo modelo CSW-71D. Este modelo consta de un compresor y una cabeza de enfriamiento. El compresor es refrigerado con agua y está conectado a la cabeza de enfriamiento mediante dos mangueras flexibles que transportan un gas inerte (helio) utilizado para la refrigeración. El helio como gas de intercambio circula por las mangueras en un ciclo de dos etapas llamado ciclo Gifford-McMahon. El imán super conductor, se encuentra dentro de un tanque cilíndrico modelo 4LT-VT25-4KCCR y se alimenta con una fuente de poder modelo CS4 de Cryomagnetics Inc. Un termómetro está colocado en el imán superconductor para monitorear su temperatura y que no exceda del valor crítico que el embobinado pueda soportar. En caso de que aumente la temperatura un relé de protección se encarga de desactivar la fuente que alimenta al imán para forzar su descarga.

La muestra se coloca sobre una montura la cual queda dentro de una columna que forma parte del tanque y se llena con helio para crear una presión de 1 atmósfera, la presión es examinada mediante dos medidores de presión colocados en el sistema. Un calentador y un termómetro están colocados en la montura de la muestra para controlar la temperatura de la muestra que puede variar desde los 4K hasta temperatura ambiente.

#### 3.4. Sistema de adquisición de datos

Este tercer sistema está compuesto por un foto detector, el Lock-in Amplifier y el computador con el programa de LabVIEW. El foto detector utilizado en los experimentos es el H9556-04 de la compañia Hammamatsu Photonics, especial para el espéctro ultravioleta, este se encarga de recoger la señal reflejada por la muestra y llevada hasta el Lock-in Amplifier.

En los experimentos lo que se hace es excitar a la muestra con una señal con frecuencia fija a la cual se le denomina frecuencia de referencia, el Lock-in Amplifier modelo SR850 de Stanford Research Systems se encarga de descartar los ruidos con frecuencias diferentes a la frecuencia de referencia y así no afecta la medición.

La salida del Lock-in es conectada a una entrada análoga de la tarjeta de adquisición de data BNC 2002 de National Instruments y es llevada como dato de entrada a un programa preparado en LabVIEW. Varios programas se encargan de capturar, procesar y almacenar los datos obtenidos en cada medición.

#### **3.5.** Procedimiento Experimental

### 3.5.1. Medición de MCD

A continuación un extracto del manual A Practical Guide to Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy, [?]. Aquí se describe matemáticamente la relación entre el MCD y los parámetro medidos por el detector y el Lock-in Amplifier. La intesidad de la luz que llega al detector se puede expresar como;

$$I_{det} = \left(\frac{I_0}{2}\right) \left[ (1 - \sin(\delta)) 10^{-A_L} + (1 - \sin(\delta)) 10^{-A_R} \right]$$
(3.1)

 $I_0$  representa la intensidad de la luz linealmente polarizada, mientras que  $A_L$  y  $A_R$  representan la absorbancia de la luz circularmente polarizada hacia la izquierda y derecha respectivamente.  $I_0$  se puede escribir como la suma de dos componentes circularmente polarizados.

$$I_0 = \frac{1}{2}(I_L - I_R) \tag{3.2}$$

En la ecuación (3.1),  $\delta$  es la retardación por un cuarto de onda producida por el PEM y varia en el tiempo como una función seno;

$$\delta = \delta_0 \sin(\omega t) \tag{3.3}$$

 $\delta_0$  es la retardación máxima y  $\omega$  es la frecuencia del PEM. En un periodo el modulador produce polarización circular hacia la derecha e izquierda de manera alterna.

La fotocorrriente que se genera en el detector es convertida en voltaje. Este voltaje es conformado por dos componentes, un componente  $V_{dc}$  que es proporcional a la intensidad de luz que pasa por la muestra y un componente  $V_{ac}$ , a la frecuencia del modulador, que se genera si hay una diferencia en la absorción entre la polarización circular hacia la derecha e izquierda por parte de la muestra.

$$V_{det} = V_{dc} + V_{ac} = eQGI_{det} \tag{3.4}$$

Q es la eficiencia de fotocátodo, e es la carga del electrón, G contiene la ganancia del detector y el factor de amplificación del voltaje. El voltaje ahora se puede escribir como;

$$V_{det} = \left(\frac{eQGI_0}{2}\right)\left[\left(10^{-A_L} + 10^{-A_R}\right) + \left(10^{-A_R} - 10^{-A_L}\right)\sin(\delta)\right]$$
(3.5)

 ${\rm donde}$ 

$$V_{dc} = \left(\frac{eQGI_0}{2}\right)\left(10^{-A_L} + 10^{-A_R}\right) \tag{3.6}$$

$$V_{ac} = \left(\frac{eQGI_0}{2}\right)\left[\left(10^{-A_R} - 10^{-A_L}\right)\sin(\delta)\right]$$
(3.7)

La razón entre estas dos cantidades es independiente de  $\frac{eQGI_0}{2}$  y se puede demostrar que es proporcional al MCD  $\Delta A = A_L - A_R$ , cuando se escribe  $10^{-A_R}$  y  $10^{-A_L}$  en terminos de exponenciales de e.

$$\frac{V_{ac}}{V_{dc}} = \frac{\left[\exp(\frac{2,303\Delta A}{2}) - \exp(\frac{-2,303\Delta A}{2})\right]\sin(\delta)}{\exp(\frac{2,303\Delta A}{2}) + \exp(\frac{-2,303\Delta A}{2})}$$
(3.8)

$$\tanh(\frac{2,303\Delta A}{2})\sin(\delta) = \tanh(1,1515\Delta A)\sin(\delta) \tag{3.9}$$

Si  $\delta A < 0.1$  la razón se puede apróximar como;

$$\frac{V_{ac}}{V_{dc}} \approx 1,1515\delta A \sin(\delta_0 \sin(\omega t)) \tag{3.10}$$

La función seno se puede expandir en una serie de Fourier;

$$\sin(\delta_0 \sin(\omega t)) = 2J_1(\delta_0)\sin(\omega t) + 2J_3(\delta_0)\sin(3\omega t) + \dots$$
(3.11)

donde  $J_i$  son las funciónes de Bessel de orden i. El primer termino de la serie está dado por  $J_1(\delta_0) = \delta_0/2$  de manera que obtenemos;

$$\sin(\delta_0 \sin(\omega t)) \approx 2\delta_0 / 2\sin(\omega t) = \delta_0 \sin(\omega t)$$
(3.12)

Si las medidas se hacen bajo condiciones donde  $V_{dc}$  se mantiene constante podemos escribir;

$$V_{ac} = 1,1515V_{dc}\delta_0\Delta A\sin(\omega t) \tag{3.13}$$

o en terminos de  $\Delta A$  obtenemos;

$$\Delta A = V_{ac}/(1,1515V_{dc}\delta_0\sin(\omega t)) \tag{3.14}$$

Vemos que  $\Delta A$  es proporcional a la señal  $V_{ac}$  con frecuencia  $\omega$ . Esta señal puede ser detectada por el Lock-in Amplifier (LIA) cuando este se ecuentra sintonizado a la frecuencia de referencia del modulador  $\omega_{ref}$ . El Lock-in Amplifier toma el producto entre la senãl  $V_{ac}$  y una señal de referencia ac constante,  $V_{ref}$  y que se encuentra a la frecuencia de referencia del PEM  $\omega_{ref}$ .

$$V_{psd} = V_{ac} \sin(\omega t + \theta) \sin(\omega_{ref} t + \theta_{ref})$$
  
= (1/2) $V_{ac}V_{ref} \cos[(\omega - \omega_{ref})t + \theta - \theta_{ref}]$   
-  $V_{ac}V_{ref} \cos[(\omega + \omega_{ref})t + \theta + \theta_{ref}]$  (3.15)

 $\theta$  es la fase variable de la señal  $V_{ac}$  y  $\theta_{ref}$  es la fase constante de  $V_{ref}$ . Si  $\omega$  y  $\omega_{ref}$  son iguales, entonces un filtro pasa baja se encarga de filtrar la señal y elimina el termino que contiene la suma de las frecuencias, de esta manera se obtiene;

$$V_{LIA} = V_{ac} V_{ref} \cos(\theta - \theta_{ref}) \tag{3.16}$$

Mientras el Lock-In Amplifier detecta la señal  $V_{ac}$ , simultaneamente la computadora va registrando la data relacionada a la señal  $V_{dc}$ . La data es suavizada y luego se procede a tomar la razón entre la señal  $V_{ac}$  y la señal  $V_{dc}$  ya que esta es proporcional al valor de MCD;

$$MCD = \frac{T(\sigma^+) - T(\sigma^-)}{T(\sigma^-) + T(\sigma^+)} \approx \frac{V_{ac}}{V_{dc}}$$
(3.17)

donde  $T(\sigma^{\pm})$  es la intensidad de transmisión para las polarizaciones circulares correspondientes.

# Capítulo 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

## 4.1. Dicroismo Circular Magnético como función de la longitud de onda

Luego de tomar la razón entre la señal  $V_{ac}$  y la señal  $V_{dc}$ , nuestros resultados se obtuvieron restando el dicroismo circular magnético del substrato y el dicroismo circular magnético de la muestra más el substrato.



Figura 4–1: MCD en función de la longitud de onda para ZnO a T = 5K.

En las figuras 4–1,4–2 y 4–3 se enseña el espéctro de MCD a T = 5 K para las muestras de ZnO, Zno:Co 5 % y ZnO:Co 10 %, respectivamente y campos magnéticos de B = 0 T, B = 4 T y B = -4 T. Cuando observamos la gráfica correspondiente a ZnO, no se aprecia una diferencia entre las curvas de B = 0 T, B = 4 T y B = -4 T para  $\lambda > 350$  nm. Esto nos sugiere que el ZnO tiene poca o ninguna respuesta



Figura 4–2: MCD en función de la longitud de onda para ZnO: Co $5\,\%$  a T = 5K.



Figura 4–3: MCD en función de la longitud de onda para ZnO:Co 10 % a T = 5K. al campo magnético, de manera que no se produce una diferencia en la abosrción entre las polarizaciones circulares. Para  $\lambda < 350$  nm y  $\lambda > 550$  nm la variación es produto de un error aleatorio. Al comparar con las muestras dopadas con 5 % y 10 % de cobalto, podemos ver una diferencia entre las curvas de B = 0 T, B = 4T y B = -4 T. Esto indica una posible interacción de las muestras con el campo magnético debido a las propiedades magnéticas de los iones de cobalto. Motivados por los resultados en la literatura y los resultados de este trabajo, nos enfocaremos en la región entre 360 <  $\lambda$  < 450 nm. En las gráficas de ZnO:Co 5 % y ZnO:Co 10 %
vemos en esta zona una diferencia entre las curvas de MCD para B = 0 y  $B = \pm 4$ T.



Figura 4–4: MCD en función de la longitud de onda para ZnO a T = 100K.



Figura 4–5: MCD en función de la longitud de onda para ZnO: Co $5\,\%$  <br/>a T = 100K.

Igualmente se estudió el espéctro de MCD a T = 100 K. Las figuras 4–4, 4–5 y 4– 6 muestran el espéctro de MCD a T = 100 K para ZnO, ZnO:Co 5 % y ZnO:Co 10 %. A esta temperatura no observamos una señal que nos indique que la muestra de ZnO exhiba una preferencia en la absorción de alguna de las polarizaciones circulares.



Figura 4–6: MCD en función de la longitud de onda para ZnO:Co 10 % a T = 100K. Pero, ante la presencia de un campo magnético vemos que las muestras dopadas con cobalto interaccionan con el campo. Para ambas muestras esta interacción la observamos apoximadamente entre 360 <  $\lambda$  < 390 nm, 400 <  $\lambda$  < 420 nm y 430 <  $\lambda$  < 450 nm donde las curvas B = 0 T y  $B = \pm 4$  T son diferentes.

Al estudiar el MCD a T = 270 K no observamos señal significativa para la muestra de ZnO (figura 4–7) pero sí se observa señal de MCD para las muestras dopadas con iones de cobalto (figuras 4–8, 4–9. En la figura 4–8 el error en el región de  $\lambda < 360$  nm es muy grande, lo que dificulta la observación del MCD, pero observamos que las curvas de  $B = \pm 4$  T son diferentes respecto a la curva B = 0 T aproximadamente en las regiones  $360 < \lambda < 390$  nm,  $400 < \lambda < 420$ nm y  $430 < \lambda < 450$  nm, aunque al comparar con las temperaturas anteriores esta diferencia es más peña. Por otro lado, en la figura 4–9 tambien encontramos problemas en medir la señal de MCD en la región de  $\lambda < 360$  nm por que el error en las curvas es muy grande. Sí observamos una diferencia entre las curvas, aunque tambien pequeña, en las regiones  $360 < \lambda < 390$  nm,  $400 < \lambda < 420$  nm y  $430 < \lambda < 450$  nm como en los casos anteriores. Esta diferencia pequeña que observamos a T = 270 K sugiere una señal de MCD debil.



Figura 4–7: MCD en función de la longitud de onda para ZnO a T = 270K.



Figura 4–8: MCD en función de la longitud de onda para ZnO: Co $5\,\%$  <br/>a T = 270K.

En las figuras antes mencionadas se destaca que la señal es negativa en la región,360  $< \lambda < 450$  nm, esto indica una preferencia en la absorción de la polarización circular derecha. Según [6], la polaridad del pico refleja el caracter de la interacción de intercambio p-d (esto es ferromagnetismo o antiferromagnetismo)



Figura 4–9: MCD en función de la longitud de onda para ZnO: Co10~% <br/>a T = 270K.

4.2. Dicroismo Circular Magnético como función del campo magnético



Figura 4–10: MCD en función del campo magnético ZnO: Co $5\,\%$ y ZnO: Co<br/>  $10\,\%$  en 380nm.

Las figuras 4–10, 4–11 y 4–12 corresponden al MCD en función del campo magnético a varias temperaturas y longitudes de onda de las muestras Zn:Co $5\,\%$ 



Figura 4–11: MCD en función del campo magnético ZnO: Co $5\,\%$ y ZnO: Co<br/>  $10\,\%$  en 408nm.

y ZnO:Co 10%. Observamos que el camino recorrido por las curvas desde H = 4 a H = -4 es diferente al camino recorrido desde H = -4 a H = 4, indicando comportamiento de histeresis. Según [8] un lazo de histeresis en la señal de MCD como función del campo magnético, confirma la naturaleza ferromagnética del material. Pero hay que mencionar que el camino recorrido por las curvas, 4–10, 4–11 y 4–12 es en sentido horario, ver cuadros 4–1 y 4–2, indicando un comportamiento como;

$$y = M_0 \tanh(b(h+h_0)) - M_0 \tanh(b2h_0)$$
(4.1)

donde  $M_0 \tanh(b(h+h_0))$  es un termino proporcional a la magnetización de las muestras.

Cuadro 4–1: Dirección de la histeresis para la muestra dopada con 5% de cobalto.

Muestra $5\%$	T = 5K	T = 100K	T = 270K
380nm	CW	CW	CW
408nm	CW	CW	CW
442nm	CW	CW	CW



Figura 4–12: MCD en función del campo magnético ZnO: Co $5\,\%$ y ZnO: Co<br/>  $10\,\%$  en 442nm.

$\bigcirc$ Uadro 4–2: Direction de la nisteresis para	. la muestra do	pada con	10 % (	de cobalto.
---	-----------------	----------	--------	-------------

Muestra 10 %	T = 5K	T = 100K	T = 270K
380nm	CW	CW	CW
408nm	CW	CW	CW
442nm	CW	CW	CW

Para validar nuestros resultados aprovechamos la relación de proporcionalidad directa que existe entre MCD y la magnetizacón. Partiendo de la data se puede aproximar el nivel de saturación del material, la magnetización remanente y la coercividad. Para esto ajustamos las curvas superior e inferior de la data con la función;

$$M = A * \tanh(B * (H - C)) + D * H + E$$
(4.2)

Esta se puede dividir en dos partes, un componente irreversible, A\*tanh(B\*(H-C)), que representa la energía disipada al magnetizar el material y un termino reversible, D\*H+E, termino ideal que representa la no perdida de energía. El nivel de saturación (A), es la magnetizaón donde todos los dominios de los momentos magnéticos apuntan en la derección paralela al campo aplicado H. La magnetización remanente se define como la cantidad de magnetismo que queda cuando el campo magnético H es apagado. Estos son los puntos donde la curva pasa por el eje de x (H = 0). La coercividad es el campo magnético externo necesario para llevar el magnetismo del material a cero o los puntos donde la curva pasa por el eje de y (M = 0). Dado que las curvas de M vs. H se obtienen alrededor del origen del sistema coordenado y nuestras curvas estan desplazadas, tomaremos el valor A de nuestra función como positivo y restaremos E para centrar nuestras curvas en el origen, para poder apróximar los valores de la remanencia y la coercividad.



Figura 4–13: Nivel de saturación en función de la temperatura para ZnO:Co $5\,\%$ y ZnO:Co $10\,\%$ a diferentes longitudes de onda.

En las gráficas 4–13 se muestran los valores de saturación para ZnO:Co 5% y ZnO:Co 10% como función de la temperatura a varias longitudes de onda. De acuerdo a 2.30, el nivel de saturación del material debe disminuir con la temperatura. Este comportamiento es observado en ambas muestras a 380nm, a excepción de un punto en T = 5 K de la muestra de 10%. Para las otras longitudes de onda se pueden identificar regiones donde sí observamos una disminución del nivel de saturación con

la temperatura. A 408nm el nivel de saturación de ZnO:Co 5% disminuye entre T = 5 K y T = 100 K y para la muestra ZnO:Co 10% el nivel de saturación disminuye entre T = 100 K y T = 270 K. A 442nm el nivel de saturación de ambas muestras disminuye entre T = 5 K y T = 100 K.



Figura 4–14: Magnetización remanente en función de la temperatura para ZnO:Co $5\,\%$ y ZnO:Co $10\,\%$ a 380nm.

La figura 4-14 muestra la magnetización remanente en función de la temperatura para ZnO:Co 5 % y ZnO:Co 10 % a 380nm. Para ambas muestras la magnetización remanente tiende a disminuir conforme aumenta la temperatura. El efecto de orientación de los momentos magnéticos es superado por la agitación termal, como resultado a elevadas temperaturas obtenemos un valor menor en la magnetización remanente.

Al examinar la magnetización remanente en 408nm, 4–15, notamos que para ambas muestras hay una disminución entre T = 100 K y T = 270 K, aunque no observamos esa tendencia entre T = 5 K y T = 100 K.



Figura 4–15: Magnetización remanente en función de la temperatura para ZnO:Co $5\,\%$ y ZnO:Co $10\,\%$ a 408nm.

El la figura, 4–16, la reducción es evidente para la muestra con 5 % pero no para la de 10 % donde identificamos un decrecimiento entre T = 5 K y T = 100 K pero no es muy evidente entre T = 100 K y T = 270 K.

En general podemos decir que la magnetización remanente en las diferentes longitudes de onda tiende a valores pequeños cuando aumenta la temperatura.

El último parámetro que queremos examinar es la coercividad de las muestras. Mencionamos que la coercividad es el campo magnetic necesario para llevar la magnetización de las muestras a cero. Ya que a mayores temperaturas la energía térmica domina sobre los efectos magneticos, esperamos que a mayor temperatura se requiera una coercividad menor por que es menor el número de momentos magnéticos que quedan alineados con el campo magnético externo.

Los resultados que se muestran en la figura, 4–17, concuerdan con lo mencionado anteriormente. El resultado se repite en 408nm, 4–18, para la muestra de 5% pero no para la de 10% por que entre T = 5 K y T = 100 K aumenta el valor de la



Figura 4–16: Magnetización remanente en función de la temperatura para ZnO:Co $5\,\%$ y ZnO:Co $10\,\%$ a 442nm.

coercividad y entre T = 100 K y T = 270 K disminuye la coercividad, por lo que no concuerda con lo mencionado anteriormente.

Para completar, los resultados observados para la muestra de ZnO:Co 5% (figura ref5y10H442T muestran un aumento en la coercividad entre T = 5 K y T = 100 K, luego una disminución de este parámetro entre T = 100 K y T = 270 K. Para la muestra de ZnO:Co 10% la coercividad disminuye entre T = 5 K y T = 100 K y aumente un poco entre T = 100 K y T = 270 K.

Finalmente, esperabamos que el nivel de saturación, la magnetización remanente y la coercividad disminuyeran de manera continua como función de la temperatura, pero no fue así para todos los casos. Creemos que esto se debe a que la seãl de MCD es pequeña y a que se pierde parte del espéctro de luz por ineficiencias del equipo de laboratorio, contribuyendo con un error aleatorio mayor en las medidas.



Figura 4–17: Coercividad en función de la temperatura para ZnO:Co $5\,\%$ y ZnO:Co $10\,\%$ a 380nm.



Figura 4–18: Coercividad en función de la temperatura para ZnO:Co $5\,\%$ y ZnO:Co $10\,\%$ a 408nm.



Figura 4–19: Coercividad en función de la temperatura para ZnO:Co $5\,\%$ y ZnO:Co $10\,\%$ a 442nm.

## Capítulo 5 CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

No se observó dicroismo circular magnético en la muestra de ZnO. Con las muestras de ZnO:Co 5 % y ZnO:Co 10 % se observó un debil dicroismo circular magnético cerca de 380nm, 408nm y 442nm, mostrando una interacción de las muestras con el campo magnético, debido a las propiedades magnéticas de los iones de cobalto. Los valores negativos del dicroismo circular magnético en las muestras indica que hay una mayor abosrción de la luz polarizada circularmente hacia la izquierda.

Al estudiar el dicroismo circular magnético como función del campo magnético en las muestras de ZnO:Co 5% y ZnO:Co 10% ajustamos la data con el modelo  $y = A * \tanh(B(x - C)) + D * x + E$ , que se utiliza para describir el comportamiento paramagnético de los materiales. Aprovechando la la relación directa entre el MCD y la magnetización y partiendo de este modelos aproximamos los valores de el nivel de saturación del material, la magnetización remanente y la coercividad. Los resultados obtenidos del nivel de saturación del material tienden a disminuir al aumentar la temperatura. Para los valores de la magnetización remanente notamos que son del orden de magnitud reportados en la literatura, pero nuestros resultador aunque tienen fluctuaciones tambien exhiben una tendencia a disminuir a mayores temperaturas. Los resultados obtenidos para la coercividad de las muestras, son simétricos con respecto al eje del campo magnético y se encunetran dentro del intervalo [-4,4] T. Aunque hay variaciones en estos valores al aumentar la temperatura estos tienden a valores pequeños. En conclusión, el dicroismo circular magnético es una herramienta alterna que nos permite aproximar valores que describen las características magneticas de los materiales. Utilisando esta técnica, obtuvimos pistas que muestran que las películas delgadas de ZnO:Co 5 % y ZnO:Co 10 % a bajas temperaturas exhiben un ordenamiento en los momentos magnéticos, donde estos se alinean con el campo magnético externo. Un resultado importante que apoya el ordenamiento magnético en las muestras es le lazo de histeresis observado en las curvas de dicroismo circular magnético como función del campo magnético. La meta es encontrar estos lazos de histeresis a temperatura ambiente, ya que esto permitiría aprovechar las propiedades magnéticas a temperatura ambiente sin que la agitación termal afecte el ordenamiento magnético.

Como trabajo futuro se recomienda realizar medidas de MCD con muestras de ZnO:Co con una mayor variedad de concentraciones de cobalto y otros metales de transición, para establecer una relación con estos. Al estudiar el MCD como función del campo magnético se puede hacer una representación fenomenológica con la función de Langevin para aproximar los valores del nivel de saturación, la magnetización remanente y la coercividad en los materiales.

## Bibliografía

- [1] Halliday. Fundamentals of Physics. Wiley, eigth edition, 2008.
- [2] Serway. *Modern Physics*. Thomson, third edition, 2005.
- [3] Victor Antonov. Electronic Structure and Magneto Optical Properties of Solids.
   Kluwer Academics Publishers, first edition, 2004.
- [4] Frank Pedrotti and Leno Pedrotti. Introduction to Optics. Prentice Hall International, second edition, 1993.
- [5] Eugene Hecht. Optics. Addison Wesley, fourth edition, 2002.
- [6] K. Ando. Magneto optical properties of zno based diluted magnetic semiconductors. Journal of Applied Physics, 89:7284–7286, 2001.
- [7] K. Ando. Large magneto optical effect in a oxide diluted magnetic semiconductor  $zno_{1-x}co_xo$ . Applied Physics Lettes, 78:2700–2702, 2001.
- [8] R.J. Neal. Room temperature magneto optics of ferromagnetic transition metal doped zno thin films.
- [9] Luc Huy Hoang. Magneto optical properties of zno:co nanocrystalline films. Journal of the Korean Physical Society, 52:1621–1624, 2008.
- [10] H. Saeki. Transparent magnetic semiconductors based on zno. Journal of Physics Condensed Matter, 89:5533–5540, 2004.
- [11] W. Pacuski. Effect of the s, p-d exchange interaction on the excitons in zno:co epilayers. *Physical Review*, 73:035214 1 – 035214 13, 2006.
- [12] MCD for dummies.
- [13] Long Life Xenon Lamp Series.
- [14] High Precision Lamp Housing E7536.
- [15] Spex 1680B Manual.

- [16] PEM 100 Photoelastic Modulator Manual.
- [17] Kenneth Krane. Modern Physics. Wiley, first edition, 1983.
- [18] Mukesh Jain. Diluted Magnetic Semiconductors. World Scientific, 1991.
- [19] Deepayan Chakraborti. Novel diluted magnetic semiconductor materials based on zinc oxide. *Tesis Doctoral*, 2007, North Carolina State University.
- [20] Javier Palomino. Fabricación y Caracterización de Películas de oxido de zinc dopado con elementos Magnéticos. *Tesis de Maestria*, 2009, Universidad de Puerto Rico, Mayaguez.
- [21] Hadis Morkoc. Zinc Oxide Fundamentals and Device Technology. Wiley, 2009.
- [22] J. Stohr and H.C Siegmann. Magnetism From Fundamentals to Nanoscale Dynamics. Springer Verlag, first edition, 2006.
- [23] Robert E. Newnham. Properties of Materials. Oxford University Press, first edition, 2005.
- [24] Laurence Barron. Molecular Light Scattering and Optical Activity. Cambridge University Press, second edition, 2004.
- [25] David Griffiths. Introduction to Electrodynamics. Prentice Hall, 1999.
- [26] Charles Kittel. Introduction to Solid State Physics. John Wiley, 1996.
- [27] N. Kojima S. Sugano. *Magneto Optics*. Springer Verlag, 2000.
- [28] Stefan Visnovsky. Optics in Magnetic Multilayers and Nanostructures. Taylor and Francis, 2006.