

Trabajo Fin de Máster

MÁSTER DE FÍSICA Y TECNOLOGÍAS FÍSICAS

---

# EFEECTO SEEBECK DE ESPÍN EN FERRIMAGNÉTICOS AISLANTES

---

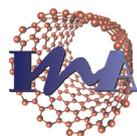
M<sup>a</sup> Pilar Jiménez Cavero

Junio 2015

Directores:

Irene Lucas del Pozo

Luis A. Morellón Alquézar



Instituto Universitario de Investigación  
en Nanociencia de Aragón  
**Universidad Zaragoza**



# Índice

<b>1. Introducción y fundamentos</b>	<b>4</b>
1.1. Corrientes de espín y detección no local (ISHE)	4
1.2. Efecto Seebeck de espín	7
1.3. Otros efectos termoespintrónicos	9
1.4. Óxidos de hierro	10
1.5. Objetivo de este trabajo	11
<b>2. Técnicas experimentales</b>	<b>12</b>
2.1. Crecimiento de películas delgadas	12
2.1.1. Deposición por láser pulsado	12
2.1.2. <i>Sputtering</i>	13
2.2. Caracterización estructural	14
2.2.1. Difracción de rayos X	14
2.2.2. Reflectividad de rayos X	15
2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión	16
2.3. Caracterización magnética	16
2.3.1. Magnetometría de muestra vibrante	16
2.3.2. Magnetometría SQUID	17
2.4. Transporte eléctrico	17
<b>3. Resultados</b>	<b>19</b>
3.1. Crecimiento y propiedades estructurales	19
3.2. Propiedades magnéticas	23
3.3. Medidas de resistividad	25
3.4. Medidas de ANE y SSE	26
<b>4. Resumen y conclusiones</b>	<b>31</b>
<b>Referencias</b>	<b>33</b>



## 1 Introducción y fundamentos

Los fenómenos termoeléctricos y termomagnéticos surgen del acoplamiento entre corrientes eléctricas (gradientes de potencial electromagnético) y corrientes de calor (gradientes de temperatura). La primera constatación de la existencia de estos efectos data de 1921, cuando T. J. Seebeck observó que calentando la unión entre dos materiales conductores eléctricos se producía una “fuerza electromotriz”.

Las corrientes de calor pueden asimismo interactuar con el grado de libertad de espín; los fenómenos resultantes están siendo objeto de intensas investigaciones en los últimos años, lo que ha dado origen a un nuevo área dentro del campo de la espintrónica: la “caloritronica de espín” (traducción literal del término inglés que se utiliza: *spin caloritronics*) o “termoespintrónica” (de *thermal spintronics*).

El gran interés que suscitan los efectos termoespintrónicos proviene del hecho de que constituyen una vía muy interesante para incrementar la eficiencia de los dispositivos termoeléctricos convencionales dedicados al aprovechamiento de calor residual para la generación de energía eléctrica. Para conseguir esto, las corrientes de espín generadas mediante un gradiente de temperatura en un material con ordenación magnética de largo alcance, lo que se conoce como **efecto Seebeck de espín** o **espín-Seebeck**, (SSE, del inglés *spin-Seebeck effect*) son convertidas en corrientes eléctricas sobre un metal de elevado número atómico  $Z$  a través del efecto Hall de espín inverso (ISHE, del inglés *inverse spin-Hall effect*). De este modo, los caminos eléctricos y térmicos se separan, permitiendo simultáneamente reducir la conductividad térmica  $\kappa$  de la región donde hay corriente térmica y reducir la resistividad  $\rho$  de la región donde hay corriente de carga eléctrica. De esta manera se incrementa el rendimiento de los dispositivos termoeléctricos [1].

Esto constituye una mejora importante respecto a los materiales termoeléctricos convencionales, en los que la ley de Wiedemann-Franz establece  $\kappa_e \rho = \text{constante}$ . Teniendo en cuenta que la conductividad térmica de los materiales metálicos está dominada por la contribución electrónica  $\kappa_e$  y para intentar superar la limitación que impone esta ley, durante las últimas décadas se emplearon materiales semiconductores en los que la principal contribución a la conductividad térmica es la de la red (fonones), mientras que la conductividad eléctrica la determinaban los portadores de carga. Sin embargo, el uso del SSE no sólo disminuye la dependencia entre ambas magnitudes, sino que las segrega completamente [2].

### 1.1 Corrientes de espín y detección no local (ISHE)

El transporte de espín o dependiente de espín es el fenómeno situado en la base de la espintrónica. La forma más general de definir una corriente de espín es la siguiente:

$$\mathbf{J}_s = \sum_{\mathbf{k}} s_{\mathbf{k}}^z v_{\mathbf{k}} \quad (1)$$

donde  $s_{\mathbf{k}}^z$  es la componente  $z$  de la densidad de espín  $s_{\mathbf{k}}$ , habiendo elegido  $z$  como dirección del eje de cuantización, y  $v_{\mathbf{k}}$  es la velocidad de las excitaciones elementales que propagan el espín.

De esta manera, el primer tipo de corriente pura de espín en que podemos pensar es en la portada por los electrones de conducción en un material metálico (fig. 1(a)). Esta corriente se generará a partir de una acumulación de espín que actúe a modo de “potencial de espín”.

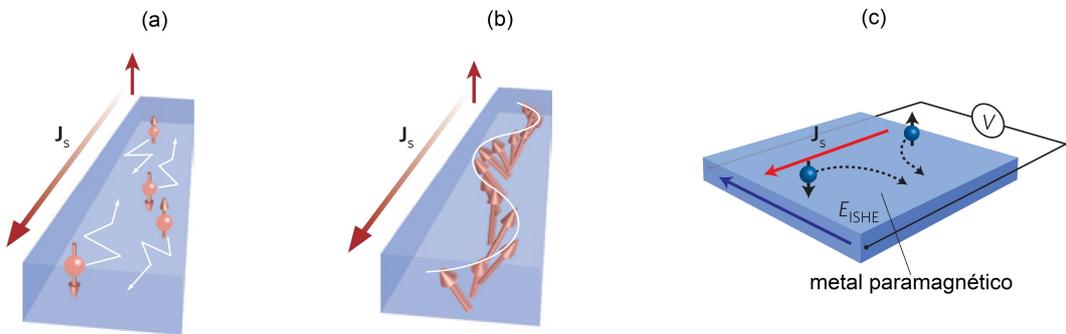
$$\mathbf{J}_s^{\text{c-el}} = \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \left( \langle c_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger c_{\mathbf{k},\uparrow} \rangle - \langle c_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger c_{\mathbf{k},\downarrow} \rangle \right) \quad (2)$$

donde  $c_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger$  con  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  es el operador de creación de electrones de conducción con momento  $\mathbf{k}$  y proyección de espín  $\uparrow, \downarrow$  sobre el eje de cuantización. Esta corriente será *puramente de espín* (es decir, no involucrará una corriente de carga y no podrá ser detectada mediante una diferencia de potencial eléctrica) si el mismo número de portadores de carga se mueve en direcciones opuestas, de acuerdo con el signo del espín. Sin embargo, en un material con polarización neta de espín, una corriente de carga involucrará una corriente de espín (y viceversa).

Existe una segunda vía para generar corrientes puras de espín en materiales con ordenamiento magnético de largo alcance: las corrientes de espín por excitación de magnones, o corrientes de espín magnónicas (*magnon spin currents*). Los magnones u ondas de espín son las excitaciones elementales de un ferromagnético (el equivalente a los fonones en una red cristalina). Se trata de fluctuaciones transversales del momento magnético (fig. 1(b)), de tal forma que la densidad de espín en este caso viene dada por:

$$s_{\mathbf{k}}^z = S_0 - \langle b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} \rangle \quad (3)$$

donde  $b_{\mathbf{k}}^\dagger$  es el operador de creación de magnones con momento  $\mathbf{k}$ . Así, el descenso en el momento magnético de la red es compartido por varios espines mediante desviaciones transversales de su máxima proyección de espín (fig. 2). De esta manera, el aumento de energía respecto del estado fundamental (espines totalmente alineados en el caso de un ferromagneto) es mucho menor que el que se produciría al invertir un único espín de la red; por ello los magnones son las excitaciones de más baja energía de un ferromagneto.



**Figura 1:** Corriente de espín portada por electrones de conducción (a) y magnones (b). Detección de una corriente de espín mediante el efecto ISHE (c) (figura adaptada de [5]).

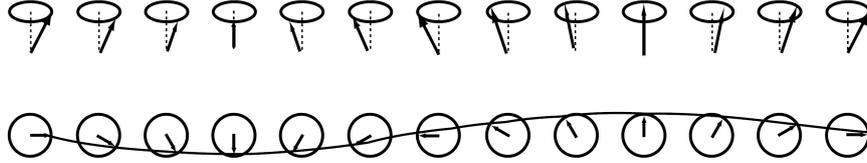
Esta excitación rebaja en una unidad ( $\hbar$ ) el espín total en la dirección  $z$ ; por tanto los magnones se comportan como bosones.

Puesto que la propagación de ondas de espín no involucra a los electrones de conducción, es posible producir corrientes puras de espín en materiales aislantes. La corriente de espín portada por magnones transporta momento magnético de signo opuesto al de la imanación del ferromagneto.

La expresión para la corriente de espín por excitación de magnones queda [4]:

$$\mathbf{J}_s^{\text{mag}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \left( \langle b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} \rangle - \langle b_{-\mathbf{k}}^\dagger b_{-\mathbf{k}} \rangle \right) \quad (4)$$

En la búsqueda de posibles aplicaciones en dispositivos espintrónicos, las corrientes de espín por magnones poseen una ventaja frente a las portadas por los electrones de conducción, además de no estar asociadas a corrientes de carga: la diferencia entre las longitudes de decaimiento. Mientras que las corrientes  $\mathbf{J}_s^{\text{c-el}}$  decaen en metales tras unos 100 o 150 nm de su producción (dependiendo de la intensidad de la interacción espín-órbita), las corrientes magnónicas se pueden propagar hasta una longitud del orden del milímetro [4].



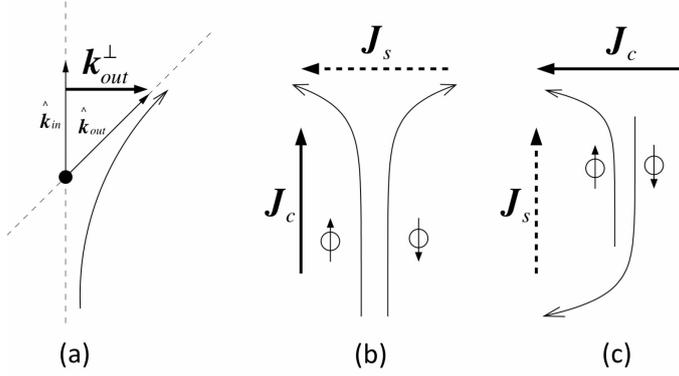
**Figura 2:** Representación de una onda de espín en una cadena lineal de espines: la reducción del espín total en la dirección  $z$  es asumida colectivamente por varios espines individuales, mediante desviaciones transversales. Esto hace que el coste energético sea mucho menor (figura extraída de la referencia [3])

Las corrientes puras de espín no van acompañadas de una corriente de carga. Por tanto, ¿cómo detectarlas? Uno de los métodos más ampliamente utilizados es la detección no local mediante el efecto Hall de espín inverso.

Fenómenos como el efecto Hall anómalo (la producción de un voltaje transversal en un material ferromagnético al circular una corriente eléctrica por él) y el efecto Hall de espín (SHE) tienen su origen en la interacción espín-órbita, que provoca el acoplamiento entre corrientes de espín y de carga. Este acoplamiento puede transformar unas en otras valiéndose de distintos mecanismos relacionados con la dispersión de los electrones.

En el fondo, el SHE es un fenómeno similar el AHE (efecto Hall anómalo, del inglés *anomalous Hall effect*) detectado en un material ferromagnético imanado, con la diferencia de que en este caso se define sobre un material no magnético, que no presenta polarización de espín, y por lo tanto no se mide un voltaje eléctrico transversal neto.

El fenómeno es el siguiente: los electrones moviéndose en un material conductor en presencia de interacción espín-órbita adquieren al sufrir un proceso de *scattering* una



**Figura 3:** (a) Definición de  $\hat{\mathbf{k}}_{in}$ ,  $\hat{\mathbf{k}}_{out}$  y  $\mathbf{k}_{out}^\perp$  en un proceso de *scattering*. (b) Esquema del SHE. (c) Esquema del ISHE (Figura extraída de [4]).

momento del electrón tras sufrir el *scattering*, según se indica en la fig. 3. Multiplicando ambos lados de la ecuación por  $\hat{\mathbf{k}}_{in}$ , obtenemos que la componente perpendicular del vector dispersado es  $\mathbf{k}_{out}^\perp \propto \hat{\sigma} \times \hat{\mathbf{k}}_{in}$ ; es decir, que el signo del vector dispersado depende del signo del espín del electrón al incidir. Macroscópicamente, el SHE se expresa como:

velocidad transversal en sentidos opuestos para orientaciones de espín opuestas. La polarización neta adquirida por los electrones en el proceso de *scattering* es :

$$\hat{\sigma} \propto \hat{\mathbf{k}}_{in} \times \hat{\mathbf{k}}_{out} \quad (5)$$

$$\tilde{\mathbf{J}}_s = \theta_{SH} \hat{\sigma} \times \mathbf{J}_c \quad (6)$$

donde  $\tilde{\mathbf{J}}_s = e\mathbf{J}_s$ ,  $\mathbf{J}_c$  es la densidad de corriente de carga y  $\theta_{SH}$  es un coeficiente (llamado ángulo espín-Hall) que representa la efectividad de la conversión de corriente de carga en corriente de espín, y depende del número atómico  $Z$ . Multiplicando por  $\hat{\sigma}$  obtenemos el efecto recíproco, el ISHE:

$$\mathbf{J}_c = \theta_{SH} \hat{\mathbf{J}}_s \times \hat{\sigma} \quad (7)$$

Así, una corriente de espín puede detectarse mediante la medida del voltaje eléctrico transversal a la misma resultado del ISHE (fig. 1(c)).

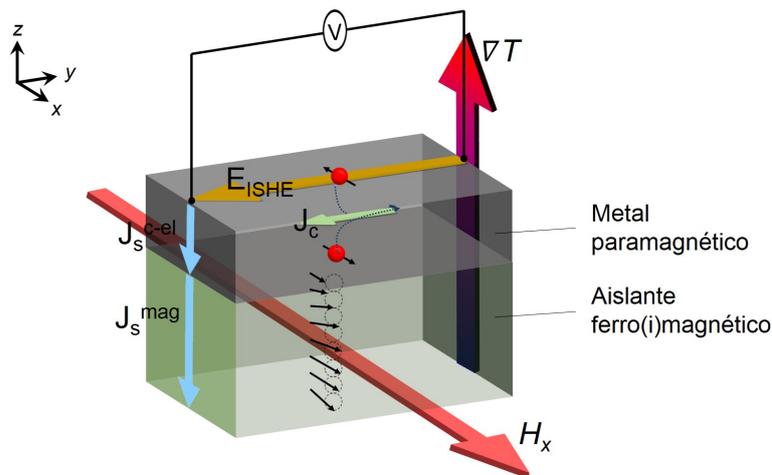
El SHE fue predicho en 1971 por D'yakonov y Perel [6]. En 1999, Hirsch publicó un famoso artículo en el que daba nombre al fenómeno a la vez que proponía la posibilidad de detectarlo mediante el efecto inverso (ISHE) [7]. En la actualidad se atribuye el origen del SHE a diversos mecanismos con origen en la interacción espín-órbita, que se clasifican en (i) intrínsecos (*entre* sucesos de *scattering*) o (ii) extrínsecos (*durante* sucesos de *scattering*, si bien las fuentes de *scattering* pueden ser de origen extrínseco, como impurezas, o intrínseco, como *scattering* por fonones) [8].

## 1.2 Efecto Seebeck de espín

El efecto Seebeck de espín (SSE) es la generación de una corriente de espín en un material con ordenamiento magnético de largo alcance que está sometido a un gradiente térmico. El SSE se ha medido en dos configuraciones distintas: (i) transversal, en la que la corriente de espín es perpendicular al gradiente de temperatura y (ii) longitudinal, en la que ambas son paralelas (ver fig. 4), si bien se atribuyen mecanismos distintos al origen de la corriente de

espín en cada caso. La configuración longitudinal (LSSE, del inglés *longitudinal spin Seebeck effect*) es más sencilla de implementar experimentalmente, pero tiene la desventaja de que es la misma configuración empleada en la medida del efecto Nernst anómalo (ANE, del inglés *anomalous Nernst effect*) en materiales magnéticos conductores, y por lo tanto en principio sólo puede utilizarse para medir LSSE en materiales en los que el ANE no resulte significativo en comparación con el SSE (materiales con resistividad alta).

Los primeros experimentos en los que se midió SSE fueron realizados por Uchida *et al* en el año 2008 [9]. Todavía no hay un desarrollo teórico consolidado que dé cuenta del SSE; en un primer momento, se definió como la inyección térmica de corriente de espín generada en la intercara de un ferromagneto con un material metálico no magnético [4]. La medida del SSE en un material aislante permitió descartar que la corriente de espín fuera portada por electrones de conducción, y establecer que se trataba de una corriente debida a excitaciones magnónicas [10]. Más adelante, Rezende *et al* propusieron un modelo basado en la creación de una corriente de espín magnónica en el material ferromagnético (es decir, no sólo en la intercara, sino en todo el espesor del FM) por la diferencia térmica [11].



**Figura 4:** Esquema de la configuración empleada para medir LSSE y de los fenómenos presentes.

En cualquier caso, la capa de material no magnética (NM) es necesaria, puesto que la detección de esta corriente de espín generada térmicamente en el ferro(i)magnético (FM) se realiza a través de su conversión mediante el ISHE en un voltaje transversal en una película metálica no magnética (NM). Se suele escoger el platino por ser un material con elevado número atómico  $Z$ , y por tanto elevada interacción espín-órbita (elevado valor de  $\theta_{SH}$ ) [12].

Los magnones se comportan como bosones, y siguen por tanto la distribución de Bose-Einstein en una situación de equilibrio térmico. Sin embargo, la diferencia térmica provoca

que haya un exceso de magnones fuera del equilibrio, dando lugar a una acumulación espacial que actúa a modo de potencial para la corriente de espín de la forma:

$$\delta n_k = n_k - n_k^0 = n_k - \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/k_B T} - 1} \quad (8)$$

En la fig. 4 se esquematiza la configuración experimental utilizada en las medidas de LSSE. En estas condiciones, teniendo en cuenta  $\mathbf{E} = \sigma \mathbf{J}_C \Leftrightarrow V = I \cdot R$ , el voltaje transversal debido al ISHE queda:

$$\mathbf{E}_{ISHE} = \frac{\theta_{SH}\rho}{L_x L_y} \left( \frac{2e}{\hbar} \right) \mathbf{J}_s \times \sigma \Leftrightarrow V_{ISHE} = \frac{\theta_{SH}\rho}{L_x} \left( \frac{2e}{\hbar} \right) I_s \quad (9)$$

### 1.3 Otros efectos termoespintrónicos

En el desarrollo de este trabajo, habrá que tener en cuenta la posible presencia de otros efectos termoespintrónicos en nuestro sistema: el **efecto Seebeck dependiente de espín** o **magneto-Seebeck** y el **efecto Nernst Anómalo** (ANE).

El efecto Seebeck dependiente de espín o magneto-Seebeck se explica extendiendo los conceptos clásicos de termoelectricidad al “modelo de dos canales” para electrones independientes: se considera que existen dos canales de conducción en paralelo, uno por cada valor del espín del electrón. En un metal magnético, cada uno de los canales tendrá diferente tasa de *scattering* y densidad de portadores; en consecuencia, el valor de las conductividades térmica y eléctrica dependerá del signo del espín. El valor del coeficiente Seebeck será distinto asimismo para cada canal: de manera efectiva puede considerarse que hay dos conductores en paralelo presentes en el ferromagneto; el flujo de portadores en cada canal (proyección de espín) será distinto y, de acuerdo con la expresión 2, se generará una corriente de espín.

$$J_{\uparrow,\downarrow} = \sigma_{\uparrow,\downarrow} \left( \frac{1}{e} \nabla \mu_{\uparrow,\downarrow} + S_{\uparrow,\downarrow} \nabla T \right) \quad (10)$$

Por su parte, el efecto Nernst Anómalo se refiere a la generación de un voltaje eléctrico en un ferromagnético con imanación  $\mathbf{M}$  al aplicar un gradiente de temperatura  $\nabla T$ , de la siguiente forma:

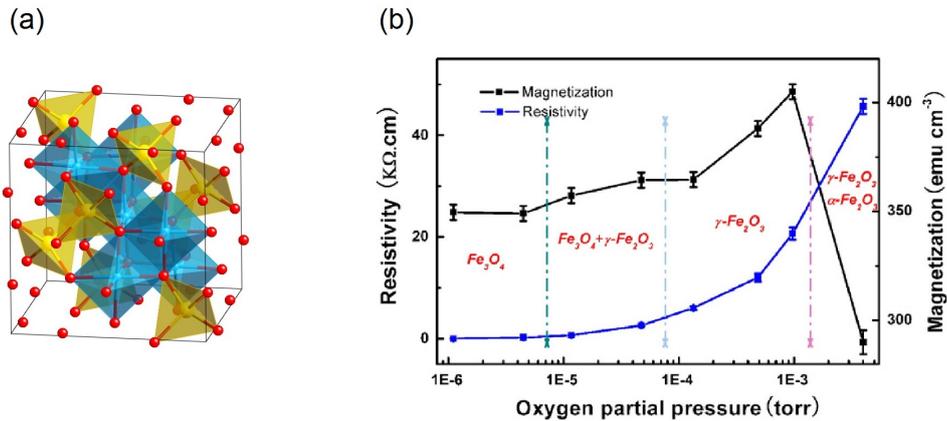
$$\nabla V_{ANE} \propto \mathbf{M} \times \nabla T \quad (11)$$

De acuerdo con esta expresión, el montaje adecuado para medir este efecto es idéntico al utilizado en LSSE (ver fig. 4). Por lo tanto, la configuración longitudinal de SSE resulta conveniente para materiales magnéticos aislantes; en caso contrario, será necesario discriminar ambos efectos. El ANE es el equivalente termoelectrico del AHE; los mecanismos que lo generan son los mismos, con la particularidad de que en el ANE el gradiente térmico es el responsable del voltaje.

## 1.4 Óxidos de hierro

Existen cuatro óxidos de hierro que pueden ser encontrados en la naturaleza. Entre ellos, el más célebre es la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), conocida desde la antigüedad por sus propiedades magnéticas. Además de la magnetita, encontramos la wüstita ( $\text{FeO}$ ), la maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

La magnetita es un ferrimagnético con una temperatura de Néel  $T_N = 858$  K. Su estructura cristalográfica es cúbica: se trata de una espinela invertida, con fórmula general  $\text{AB}_2\text{C}_4$ , siendo A un ión divalente y B un ión trivalente. Desde el punto de vista de los iones, la fórmula de la magnetita puede escribirse  $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{tetr}}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{\text{oct}}\text{O}_4^{2-}$ . En la fig. 5 se han representado los sitios tetraédricos en color amarillo y los octaédricos en azul. La magnetita presenta una transición de metal a aislante a  $T_V \sim 125$  K denominada *transición de Verwey*, cuyo mecanismo no es aún totalmente comprendido. En cualquier caso, por encima de  $T_V$  la magnetita es conductora, por lo que conviene bajar la temperatura por debajo de  $T_V$  para realizar experimentos de LSSE. Sin embargo, pensando en posibles aplicaciones, es deseable que el efecto pueda operarse a temperatura ambiente. Es por ello que buscamos materiales ferro(i)magnéticos aislantes alternativos.



**Figura 5:** (a) Estructura de espinela: los sitios tetraédricos están representados en amarillo, los octaédricos en azul y los iones de oxígeno en rojo. (b) Resistencia e imanación de los distintos óxidos de hierro en función de la presión de  $\text{O}_2$  en el crecimiento (imagen extraída de [13]).

La maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) puede obtenerse por oxidación de los cationes  $\text{Fe}^{2+}$  de la magnetita a  $\text{Fe}^{3+}$ , y la creación de vacantes de hierro en un tercio de los sitios octaédricos. Preserva el comportamiento ferrimagnético ( $T_N \sim 950$  K) y la estructura de espinela invertida, pero es un aislante con un gap  $\sim 2$  eV. Aunque se ha usado desde la década de 1940 en memorias magnéticas, el crecimiento de películas delgadas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  no resulta sencillo, puesto que se trata de un compuesto metaestable que requiere unas condiciones precisas de presión y temperatura. Es fácil que en el proceso de recocido de la magnetita se obtenga la estructura más estable de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , de naturaleza antiferromagnética y estructura romboédrica. Es posible

obtener películas delgadas de maghemita de buena calidad a partir del recocido de películas de magnetita crecidas sobre un sustrato de MgO, de estructura cristalina cúbica y parámetro de red que sólo difiere un 0.3% del de la maghemita ( $a = 8.352 \text{ \AA}$ ) [14].

### 1.5 Objetivo de este trabajo

El objetivo de este Trabajo Final de Máster será, de manera global, el crecimiento y caracterización de muestras de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y la medida del SSE en ellas, para obtener finalmente el valor de su coeficiente Seebeck de espín en función de la temperatura.

Para ello, se hará uso de la técnica de deposición por láser pulsado (PLD, del inglés *Pulsed Laser Deposition*) para obtener cuatro películas delgadas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de alrededor de 40 nm de espesor crecidas sobre sustratos de MgO (001) de  $5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ . Tres de estas muestras se someterán a un proceso de recocido en aire a una temperatura de  $150^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, 1 hora y 1 hora y 30 minutos respectivamente.

Se llevará a cabo un estudio de las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas antes y después del recocido mediante las técnicas de difracción de rayos X, reflectividad de rayos X, magnetometría por muestra vibrante, magnetometría SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Con la información extraída, se tratará de determinar la fase de óxido de hierro presente.

El siguiente paso será la cuantificación del efecto ANE sobre las tres muestras. Esto se hará a temperatura ambiente, de tal forma que sea posible establecer una cota superior a la contribución de este efecto en las medidas posteriores. A continuación, se depositará una capa de unos pocos nanómetros ( $\sim 7 \text{ nm}$ ) de platino por la técnica de pulverización catódica o *sputtering* sobre las muestras para, finalmente, detectar el efecto espín Seebeck en ellas mediante el voltaje debido al ISHE. La medida del SSE se efectuará sometiendo las muestras a distintos gradientes térmicos bajo diferentes valores de temperatura. Los detalles experimentales de todos los procesos se especifican en la sección 2. Será necesario determinar la contaminación de la medida observada por el efecto ANE, si bien es de esperar que la diferencia de resistencia con la película de platino, que no es magnético, haga que la contribución en la superficie, donde se toman las medidas de  $V_{ISHE}$ , al voltaje transversal por el efecto ANE sea despreciable en comparación a la contribución del LSSE.

## 2 Técnicas experimentales

En esta sección se describen las técnicas experimentales utilizadas para el crecimiento y caracterización de las muestras, así como para las medidas de transporte eléctrico.

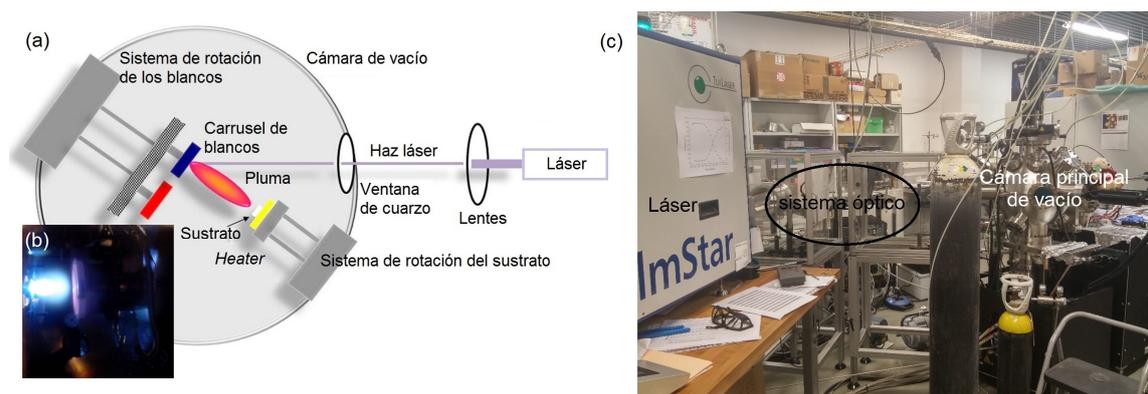
### 2.1 Crecimiento de películas delgadas

Las dos técnicas empleadas en el crecimiento de las películas de magnetita y de platino fueron la deposición por láser pulsado (PLD, del inglés *pulsed laser deposition*) y la pulverización catódica o *sputtering*, respectivamente. Ambas se encuadran dentro de las técnicas de deposición física en fase vapor.

#### 2.1.1 Deposición por láser pulsado

La técnica de PLD se ha revelado como una de las más exitosas para producir películas delgadas de una elevada calidad cristalina. El fundamento de su funcionamiento es sencillo: un haz láser pulsado de alta fluencia es orientado por medio de lentes y espejos hacia el interior de una cámara de muy-alto vacío, donde incide sobre un blanco del material que se desea depositar. La interacción por medio del proceso de ablación produce la instantánea evaporación y formación de un plasma del material (la *pluma*), que condensa en el sustrato enfrente al blanco formando la película. En la fig. 6(a) se esquematiza el proceso.

Las principales ventajas de la técnica de PLD sobre otros sistemas de deposición es la conservación de la estequiometría del blanco, debido al complejo proceso de interacción láser-blanco, instantáneo y alejado del equilibrio, que hace que la pluma de material ablacionado mantenga la estequiometría del blanco y la transfiera así a la muestra. Esto hace del PLD una herramienta muy versátil, que permite crecer películas delgadas de compuestos complejos.



**Figura 6:** (a) Esquema de un sistema PLD. (b) Fotografía de la pluma producida durante una deposición. (c) Fotografía del equipo del INA.

Por otra parte, el hecho de que la fuente de energía se encuentre en el exterior de la cámara de vacío aumenta la versatilidad de la técnica, permitiendo un rango muy amplio de presiones

en el interior, y que una única fuente pueda ser aprovechada para realizar crecimientos en diversas cámaras.

Dos desventajas son comúnmente atribuidas al PLD: por una parte, la alta direccionalidad de la pluma: la distribución angular de la pluma va con  $\cos^n \theta$ , con  $4 < n < 14$  [15]; esto implica que el crecimiento sea homogéneo sólo sobre una pequeña área del sustrato (en nuestro sistema se considera un área máxima de  $1/2'' \times 1/2''$ ). La segunda desventaja es la posibilidad de que se produzca *splashing*, es decir, eyección de partículas de tamaño considerable que pueden terminar en el sustrato.

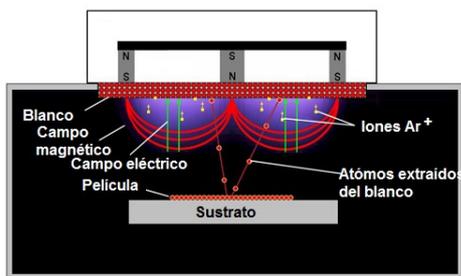
En un PLD, se pueden modificar numerosos parámetros para optimizar el crecimiento: fluencia y frecuencia del pulso láser, presión base en la cámara, atmósfera reactiva (por ejemplo, de oxígeno o nitrógeno) durante el crecimiento, temperatura del *heater* del sustrato (hasta  $850^\circ\text{C}$  en el equipo utilizado), rotación del sustrato y del blanco, parámetro de red del sustrato, etc. En esto, precisamente, reside la versatilidad pero también la complejidad del crecimiento de películas delgadas por PLD.

El equipo PLD usado en este trabajo es un sistema fabricado por la empresa *Neocera* y se encuentra en el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA). Las bombas responsables del vacío en la cámara principal son una turbomolecular y una criobomba asistidas por una primaria rotatoria. Con ellas puede llegar a alcanzarse un vacío de hasta  $10^{-9}$  Torr. El láser utilizado es un láser de KrF ( $\lambda = 248\text{ nm}$ ) de la casa *TuiLaser* (actualmente *Coherent Inc.*), que puede alcanzar una energía máxima de unos 250 mJ por pulso con una tasa de repetición de entre 1 y 10 Hz. En la fig. 6b se muestra una imagen del equipo.

Se ha utilizado un blanco de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) para crecer las cuatro películas delgadas preparadas durante este trabajo.

### 2.1.2 Sputtering

La pulverización catódica o *sputtering* es una técnica ampliamente utilizada para depositar películas delgadas sobre un sustrato. En ella, un gas noble (en este caso, argón) presente en



**Figura 7:** Esquema de un equipo *sputtering* magnetrón.

la cámara principal de vacío es ionizado mediante electrones; estos iones de argón son acelerados y bombardean un cátodo blanco del material a depositar. Si la energía es suficiente (supera la energía de enlace), se extraerán átomos del blanco por intercambio de momento lineal.

Para optimizar la técnica, trabajando con presiones menores de Ar y aumentando el ritmo de deposición, se emplea el *sputtering* de magnetrón: en este modo, un campo magnético perpendicular al eléctrico en la superficie del blanco confina los electrones en trayectorias helicoidales alrededor de éste. De esta manera, aumenta el número

de iones de  $\text{Ar}^+$  en torno al blanco (y con él, la probabilidad de colisión, aumentando la eficacia del proceso) y, del mismo modo, disminuyen las colisiones de los electrones con el sustrato, evitando daños estructurales del mismo. En la fig. 7 se esquematiza el funcionamiento de un *sputtering* de magnetrón.

Una vez que se alcanza la presión deseada de Ar, se aplica un voltaje DC al blanco (RF en el caso de materiales aislantes) con el que se sustenta el plasma. El ritmo de crecimiento es controlado mediante la presión de argón en la cámara y la potencia aplicada en el blanco del material.

En este trabajo, se ha empleado el *sputtering* para depositar la película de platino con la que detectar la corriente de espín. Se utilizó una presión de argón de  $5 \times 10^{-5}$  Torr. El equipo utilizado, también de la casa *Neocera*, comparte la cámara de vacío con el PLD descrito en la sección anterior.

## 2.2 Caracterización estructural

La caracterización estructural de las muestras se ha llevado a cabo mediante las técnicas de difracción de rayos X de alta resolución, reflectividad de rayos X y microscopía electrónica de transmisión.

### 2.2.1 Difracción de rayos X

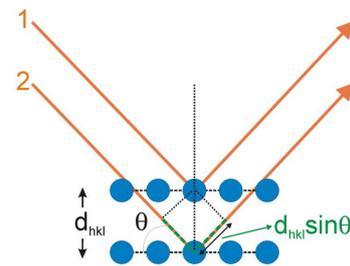
La difracción de rayos X (XRD, por *X-ray diffraction*) es una técnica no destructiva y muy poderosa de caracterización estructural del material, que se basa en el patrón de interferencia de un haz de luz monocromático que interacciona con un sistema periódico (de iones dispuestos en planos atómicos). A partir de ella es posible obtener información del parámetro de red dentro y fuera del plano de la estructura cristalina, las distintas fases cristalinas presentes, las tensiones epitaxiales, la presencia de defectos o el tamaño de grano.

En XRD, se hace incidir un haz de rayos X colimado sobre la muestra que se quiere analizar. Un detector formando un ángulo  $2\theta$  con el haz incidente recogerá los rayos difractados por una familia de planos ( $hkl$ ) que estén en interferencia constructiva, es decir, que en ese ángulo cumplen la condición de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (12)$$

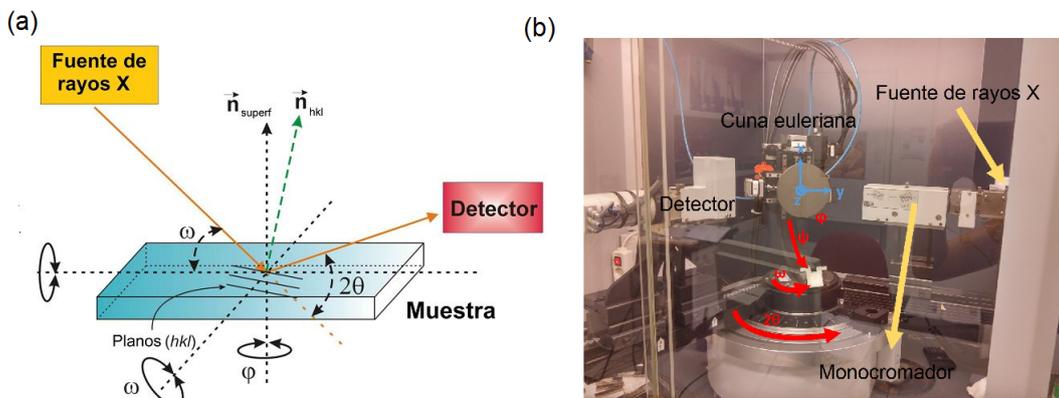
donde  $d_{hkl}$  es la distancia entre los planos de esa familia,  $\theta$  el ángulo entre el haz incidente y los planos atómicos de la familia,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente; en nuestro caso  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , la línea  $K_{\alpha 1}$  del Cu.

La configuración de rayos X de alta resolución (HRXRD) empleada en este trabajo posee un ánodo de cobre que emite los rayos X; a continuación, un monocromador de Germanio



**Figura 8:** Interferencia constructiva del haz monocromático on una familia de planos atómicos ( $hkl$ ).

selecciona la longitud de onda  $K_{\alpha 1}$  del cobre. El haz es dispersado por la muestra, situada en la llamada “cuna euleriana” y llegan al detector. En la cuna euleriana se controla la posición de la muestra respecto al haz y el detector a través de diversos ángulos (tal y como se definen en la fig. 9(a)). Esto posibilita efectuar diversos tipos de barridos. En este trabajo, se han realizado barridos  $2\theta/\omega$  simétricos, es decir, en los que con el detector y el portamuestras mecánicamente acoplados se van barriendo simultáneamente los ángulos  $\theta$  y  $\omega$  manteniendo  $\theta = \omega$  (y por tanto  $h = k = 0$ ). Es decir, los haces detectados provienen de la difracción con las familias de planos paralelos a la superficie. Estos barridos permiten obtener información acerca del parámetro de red fuera del plano del cristal, a través de la ley de Bragg (ec. 12).



**Figura 9:** (a) Ángulos que se pueden barrer en la cuna euleriana. (b) Equipo HRXRD utilizado.

El equipo utilizado es un *Brukers D8 Advance HRXRD* situado en el INA.

### 2.2.2 Reflectividad de rayos X

En la reflectividad de rayos X (XRR, por *X-ray reflectivity*) se emplea un haz colimado de rayos X que incide a bajo ángulo sobre la muestra, de tal forma que será reflejado si este ángulo de incidencia es menor que el ángulo límite de transmisión. Este ángulo crítico dependerá de los cambios en el índice de refracción de la muestra, y por tanto el haz reflejado también. En una heteroestructura multicapa como las nuestras (siempre tenemos al menos el sustrato y como mínimo una película delgada sobre él), tiene lugar un cambio del índice de refracción en las intercaras. Como consecuencia, este cambio se plasmará en el perfil de XRR, donde se observará la interferencia entre los haces de rayos X difractados por cada capa, lo que nos permitirá detectar el espesor de las mismas así como su densidad y la rugosidad de las intercaras.

Los experimentos de XRR se llevan a cabo en el mismo equipo de rayos X que los de XRD, descrito en el apartado anterior.

### 2.2.3 Microscopía electrónica de transmisión

En la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se hace incidir un haz de electrones altamente acelerados (mediante voltajes entre 60 y 300 kV) sobre una muestra muy fina. La señal generada por las interacciones de los electrones transmitidos (pueden ser electrones no dispersados, elásticamente dispersados o inelásticamente dispersados) puede utilizarse para determinar la estructura, composición y enlaces químicos presentes. Existen varias técnicas de caracterización que pueden emplearse en un microscopio TEM: las más relevantes en este trabajo han sido la difracción de electrones y la obtención de imagen por medio de STEM-HAADF.

Si la detección que se realiza es de los electrones directamente transmitidos sin sufrir *scattering*, hablamos de detección de campo brillante o *bright field* (BF) ya que en ausencia de muestra se observaría un fondo brillante. Si se realiza de los electrones que han sufrido *scattering* elástico, la técnica se denomina de campo oscuro o *dark field* (DF) porque la detección de un electrón sólo mostrará las zonas en las que el electrón ha interactuado: posiciones atómicas brillantes sobre fondo oscuro. Los detectores DF se disponen muchas veces en forma de anillo, y en este caso se habla de *Annular Dark Field* (ADF). La detección anular puede realizarse a alto ángulo (*High Angle Annular Dark Detection*, HAADF) con lo que se consigue contraste *Z*: la intensidad del haz dispersado es proporcional al cuadrado del número atómico  $Z^2$ , lo que permite una sencilla interpretación de las imágenes obtenidas. La técnica empleada para la obtención de imágenes en este trabajo se denomina STEM en modo contraste *Z*. En la técnica STEM se realiza un barrido con el haz de electrones (de en torno a 1 Å) sobre la muestra; es habitual usarla en contraste *Z*.

Los equipos utilizados en este TFM son un FEI TITAN 60-300 STEM, equipado con un corrector de aberraciones que permite una resolución espacial de hasta 0.8 nm en el modo STEM-HAADF, y un Tecnai F30. Las imágenes han sido tomadas por la Dra. Myriam Aguirre.

## 2.3 Caracterización magnética

El estudio de las propiedades magnéticas se ha llevado a cabo mediante dos técnicas: la magnetometría de muestra vibrante (VSM, *vibrating sample magnetometer*) y un Sistema de Medida de Propiedades Magnéticas con sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*).

### 2.3.1 Magnetometría de muestra vibrante

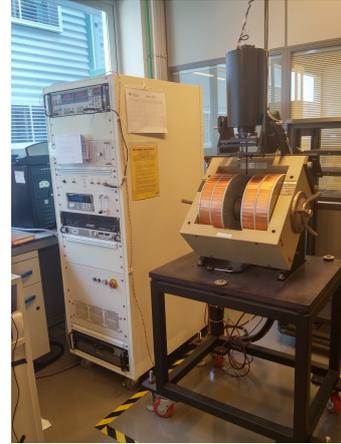
Un VSM es un magnetómetro que se basa en un método de inducción, es decir, mide la fuerza electromotriz generada en un circuito eléctrico por la variación de un flujo magnético. Para ello, se crea un campo magnético uniforme (mediante un electroimán en este caso) entre dos (pares de) bobinas de detección. Entre ambas bobinas se coloca la muestra en el seno del campo magnético uniforme. Se hace vibrar la muestra, de forma que

el momento magnético oscilante induce un voltaje eléctrico en las bobinas de detección:

$$V = -NS \frac{d(B_{unif} + rtm)}{dt} = -M \sin \omega t \quad (13)$$

donde  $r(t) = A \cos \omega t$  es la posición de la muestra. Para determinar la constante de proporcionalidad entre el momento magnético de la muestra y el voltaje, es necesario calibrar el equipo con una muestra de Ni de momento magnético conocido.

El equipo utilizado en este trabajo se muestra en la imagen 10.



**Figura 10:** Equipo VSM de *AD Technologies* utilizado en este trabajo.

### 2.3.2 Magnetometría SQUID

El magnetómetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) se basa también en un método de inducción, y es una de las técnicas de medida de campos magnéticos más sensibles que existen. Su funcionamiento se basa en el efecto Josephson (flujo de corriente electrones a través de una barrera aislante entre los superconductores) entre dos superconductores con uniones Josephson paralelas. La fase relativa de la densidad de corriente que las atraviesa es proporcional a la variación de flujo magnético.

Así, moviendo la muestra en vertical en el interior de cuatro bobinas superconductoras acopladas inductivamente a las uniones Josephson (que conforman el sensor SQUID en sí), es posible medir su imanación: en las bobinas se crea una corriente debido a la variación del flujo magnético causada por el movimiento de la muestra, y ésta se transmite a las uniones Josephson que traducen esta corriente en *fluxones* o cuantos de variación de flujo magnético, a partir del cambio en el periodo de la corriente. Utilizando un detector *lock-in* de la frecuencia del movimiento, es posible detectar señales muy pequeñas, de hasta  $10^{-8}$  emu.

El magnetómetro utilizado en este trabajo es un MPMS (de sus siglas en inglés *Magnetic Property Measurement System*) modelo XL, de la compañía Quantum Design, perteneciente al servicio de medidas físicas de la Universidad de Zaragoza.

## 2.4 Transporte eléctrico

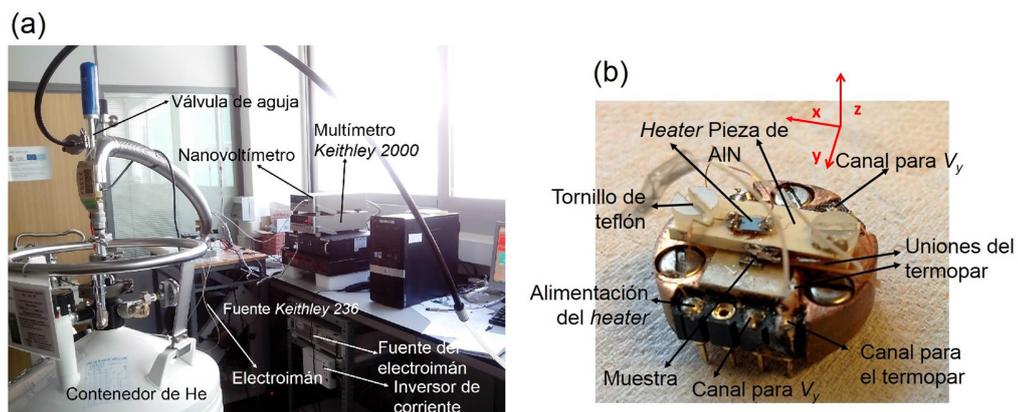
Las medidas de transporte eléctrico, en presencia o no de gradiente térmico, se efectuaron en un sistema desarrollado en el INA (ver imagen en fig. 11(a)). Este sistema consiste en una serie de dispositivos conectados entre sí y controlados por ordenador mediante *Labview*. Los componentes del sistema son:

- Nanovoltímetro *Keithley 200*.
- Fuente-medidor *Keithley 236*. Capaz de inyectar corriente desde 100 fA hasta 100 mA.

- Multímetro *Keithley 2000* de 6 1/2 dígitos. Resistencia de entrada de hasta  $10\text{ G}\Omega$ , dependiendo del rango de voltaje.
- Criostato de flujo continuo *Oxford*. Permite hacer medidas a temperaturas entre 4 y 400 K.
- Electroimán serie HV-4V alimentado por una fuente *TDK-Lambda*. Puede alcanzar un campos de hasta 1 T.

Para las medidas de resistividad eléctrica, se utilizó el *Keithley 236* como fuente para inyectar corriente, y el *Keithley 2000* para medir la caída de tensión.

En el caso de las medidas de ANE y SSE, se utiliza un portamuestras (ver fig. 11(b)) en el que la muestra se sujeta entre dos piezas de AlN, un aislante eléctrico de elevada conductividad térmica ( $285\text{ W/m}\cdot\text{K}$  a 300 K [16]), por medio de sendos tornillos de teflón. El gradiente térmico se mide por medio de dos termopares tipo T conectados diferencialmente, cuya señal se mide con el *Keithley 2000*. El gradiente se genera por medio de una resistencia eléctrica situada sobre la pieza superior de AlN que, mediante el paso una corriente inyectada por la fuente *Keithley 236*, se calienta y actúa a modo de *heater*. La señal del voltaje transversal  $V_y$  se detecta por medio del nanovoltímetro *Keithley 200*.

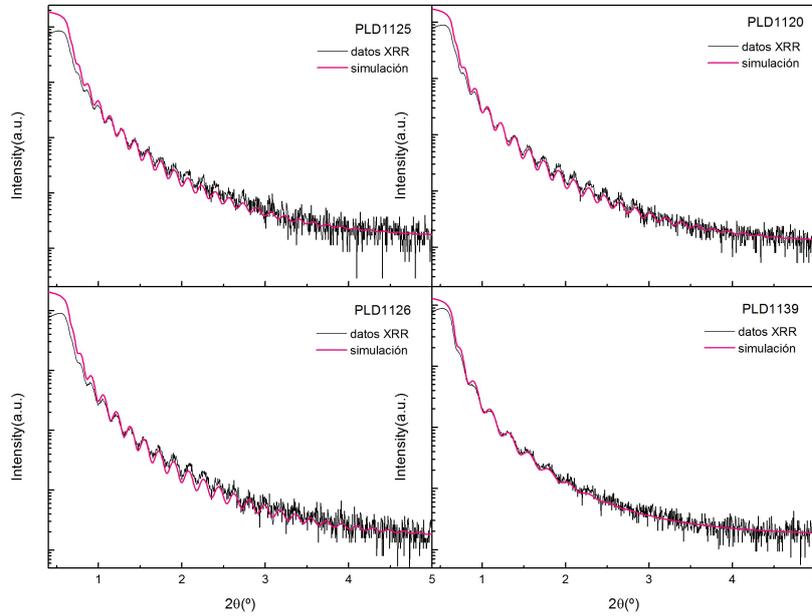


**Figura 11:** (a) Sistema empleado en las medidas de transporte eléctrico. (b) Portamuestras para las medidas de SSE y ANE. El sistema de referencia corresponde al empleado en la fig. 4.

### 3 Resultados

#### 3.1 Crecimiento y propiedades estructurales

Las cuatro muestras se han crecido en un sistema PLD sobre un sustrato de MgO cortado en el plano (001) y de dimensiones  $5 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$ , con una frecuencia de repetición del láser de 10 Hz y fluencia del pulso de  $\times 1.28 \text{ J/cm}^2$ , a partir de un blanco de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La presión base previa al crecimiento era del orden de  $10^{-8}$  Torr. El crecimiento fue en vacío (presión de trabajo  $\sim 10^{-6}$  Torr) a  $T = 480^\circ\text{C}$ . Nos referiremos a las muestras como PLD1120, PLD1125, PLD1126 y PLD1139. Tres de estas cuatro muestras se han sometido a un proceso de recocido en aire a una temperatura  $T = 150^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, 1 hora y 1 hora y 30 minutos respectivamente, con la intención de obtener películas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

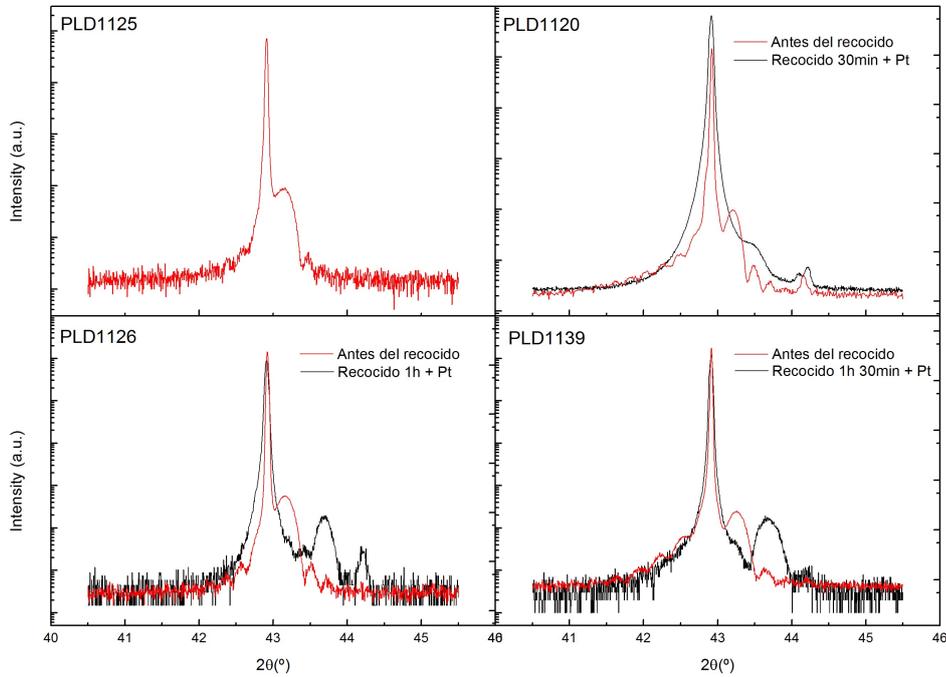


**Figura 12:** Medidas de reflectividad de rayos X de las cuatro muestras crecidas y simulaciones del programa *Leptos* mediante el algoritmo *simulated annealing* para cada una de ellas. La presencia de las llamadas “oscilaciones de Kiessig” es indicativa de una interfaz bien definida entre el sustrato y la película de magnetita.

El espesor de las muestras se ha determinado mediante XRR (ver fig. 12), obteniendo los siguientes valores: 51.5(1) nm para la muestra PLD1125, 46.4(1) nm para la PLD1120, 46.9(1) nm para la PLD1126 y 34.0(1) nm para la PLD1139. Para el cálculo de los espesores se ajustan las curvas experimentales a las simuladas por el programa *Leptos* mediante el algoritmo de *simulated annealing*.

El análisis de la estructura cristalina se ha efectuado con medidas de XRD, antes y después del proceso de recocido. Mediante un barrido simétrico  $2\theta/\omega$  se han medido los perfiles en torno al pico (004) de la magnetita, muy próximo al (002) del MgO. En la fig. 13 se comparan estos perfiles en las muestras antes y después del recocido. En el patrón de difracción previo

al recocido aparece el pico de la magnetita en  $2\theta = 43.2^\circ$ , acompañado de oscilaciones de Laue que indican una alta coherencia cristalográfica en toda la muestra. Este valor del pico corresponde a un parámetro de red fuera del plano  $a_\perp = 8.37 \text{ \AA}$ . Según la literatura, el valor del parámetro de red de la magnetita masiva es  $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 8.396 \text{ \AA}$  [13]. Sin embargo, hay que tener en cuenta que nuestra película delgada está crecida tensionada sobre un sustrato cuyo parámetro de red es ligeramente mayor al de la magnetita; el crecimiento epitaxial provoca por lo tanto que fuera del plano el parámetro de red de la película disminuya ligeramente respecto a su valor en *bulk*, tendiendo a conservar el volumen de la celda unidad. En efecto, este volumen en *bulk* es de  $\sim 592 \text{ \AA}^3$  según  $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$  en la literatura; en el caso de nuestras muestras es  $V = a_\perp a_{\text{MgO}}^2 \simeq 593 \text{ \AA}^3$ .

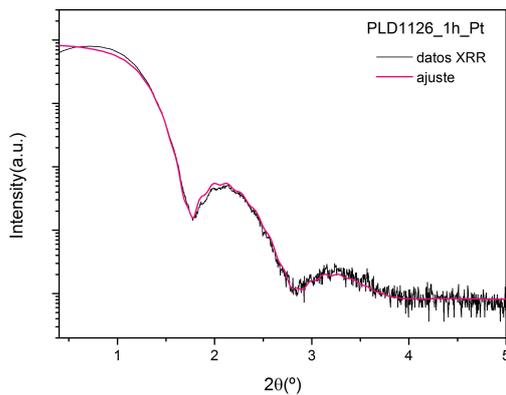


**Figura 13:** Patrones de difracción en torno al pico (004) de la magnetita, medidos previa (color rojo) y posteriormente (color negro).

El efecto del recocido en la posición del pico de la película es un corrimiento hacia ángulos mayores, lo que evidencia una disminución del parámetro de red fuera del plano. La posición de los picos es  $2\theta = 43.48^\circ$  para la muestra PLD1120 (30 minutos de recocido) y  $2\theta = 43.69^\circ$  para las PLD1126 (1 hora de recocido) y PLD1139 (1 hora 30 minutos de recocido). Estos ángulos corresponden con un parámetro de red fuera del plano  $a_\perp = 8.32 \text{ \AA}$  y  $a_\perp = 8.28 \text{ \AA}$  respectivamente. Estos valores son ligeramente menores que el parámetro en *bulk* de la maghemita según la referencia [13] ( $8.352 \text{ \AA}$ ), al igual que sucedía con la magnetita previamente al recocido, debido al crecimiento sobre un sustrato que obliga a que el parámetro de red en el plano sea el de éste. En el caso de la maghemita, el volumen de la

celda unidad en *bulk* es según el dato de la literatura es  $\sim 583 \text{ \AA}^3$ . A las muestras PLD1126 y PLD1139 tras el recocido les corresponde  $V \sim 587 \text{ \AA}^3$ ; en el caso de la PLD1120,  $V \sim 590 \text{ \AA}^3$ . Es posible que en las muestras exista una mezcla de fases o que la formación de la maghemita no sea completa; por ello, se obtiene en promedio un volumen inferior al de la magnetita pero aún superior al de la maghemita, y más semejante al de ésta conforme mayor ha sido el tiempo de recocido.

Para las medidas de SSE, es necesario depositar una película de unos pocos nanómetros de espesor para que actúe como detector de la corriente de espín. El valor del espesor



**Figura 14:** Perfil de XRR de la muestra PLD1126 tras depositar el Pt. Se observan de manera más evidente las oscilaciones de Kiessig debidas al Pt, debido a su menor espesor; no obstante, también se aprecian unas pequeñas oscilaciones superpuestas, correspondientes a la capa del óxido de hierro.

La simulación da un valor de 6.8(7) nm. La ausencia del pico del platino en los patrones de difracción de la fig. 13 se debe a que, aunque el platino precisa de temperatura elevada para un crecimiento monocristalino, en este caso hubo que realizar el crecimiento a temperatura ambiente para no influir en el recocido al que se habían sometido las muestras, de forma que el platino obtenido es policristalino.

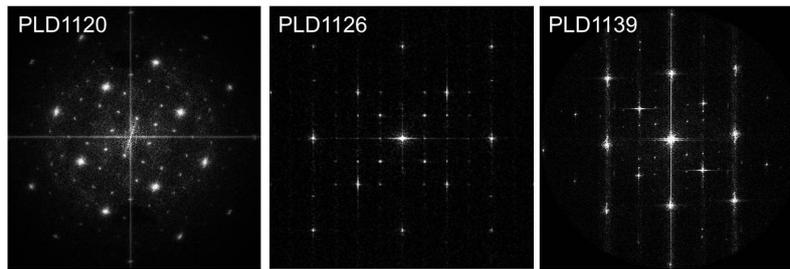
Finalmente, las muestras se examinaron mediante microscopía de transmisión de electrones en la proyección (100). El análisis muestra que en los tres casos existen dominios donde la fase presente es la magnetita y dominios que exhiben estructura diferente y superestructura de corto alcance, debida probablemente a un proceso de reordenamiento de los iones de hierro, oxígeno y vacantes debido al recocido.

En el caso de la muestra PLD1120 (30 minutos de recocido) aparecen zonas con la estructura de la magnetita intercalada con zonas que muestran superestructura. Esto se refleja en los patrones de difracción (ver fig. 15), que muestran la distribución de puntos esperada para la magnetita en el primer caso y, en el segundo, un gran número de puntos que no aparecen en el patrón de difracción de la magnetita ni de la maghemita, y que deben de ser consecuencia de la presencia de este orden de corto alcance.

de Pt para el que la señal detectada sea máxima está en torno a 2–3 nm [17]; sin embargo, es conveniente depositar algunos nanómetros más para evitar la degradación de la película. Para este trabajo, se elige depositar unos 7 nm.

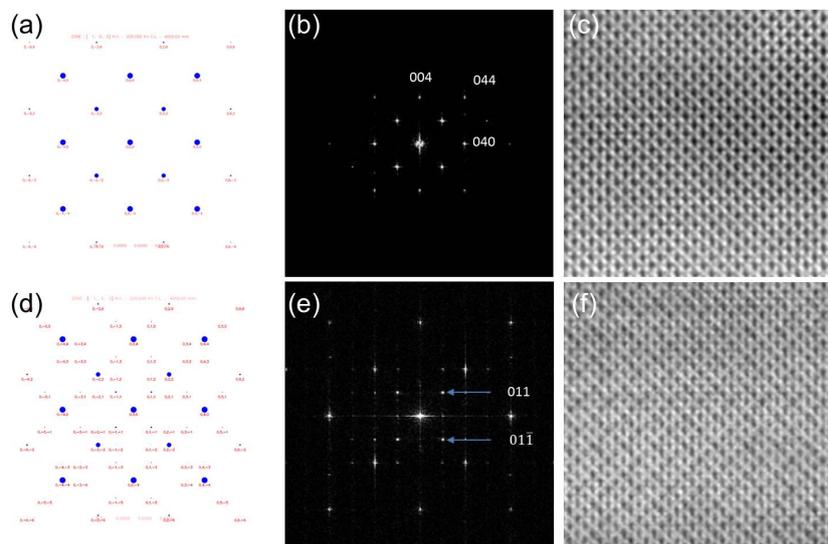
La deposición se efectuó a temperatura ambiente en el equipo de *sputtering* integrado en la cámara del sistema PLD, empleando un blanco de Pt de 99.99% de pureza. El crecimiento se realiza simultáneamente en las tres muestras; en la fig. 14 se muestra la reflectividad de rayos X posterior al crecimiento en una de ellas. El ajuste del espesor del Pt a

En las imágenes de la PLD1126 (1 hora de recocido) se aprecia una variación de la estructura conforme nos alejamos de la superficie. Bajo la película de platino, la estructura que se observa es la de la magnetita, así como el patrón de difracción. Sin embargo, a partir de la mitad del espesor comienza a aparecer la superestructura. En el patrón de difracción de esta parte aparecen los puntos correspondientes a los planos  $\pm(011)$  y  $\pm(01\bar{1})$ , pero no los  $\pm(001)$ ,  $\pm(002)$ ,  $\pm(003)$ ,  $\pm(010)$ ,  $\pm(020)$ ,  $\pm(030)$  (ver fig. 15). Esto es compatible con lo esperado en el patrón de difracción de la maghemita.



**Figura 15:** Ejemplos de los patrones de difracción de las muestras recocidas de las zonas donde la estructura difiere de la de la magnetita.

Por último, en la estructura de la muestra con mayor tiempo de recocido (1 hora 30 minutos), PLD1139, aparecen igualmente dominios correspondientes a la espinela de la magnetita en proyección (001) y zonas con una estructura diferente, cuyo patrón de difracción es compatible con el de la maghemita.



**Figura 16:** (a) Patrón de difracción de la magnetita. (b) Difracción de una zona con estructura de magnetita. (c) Imagen HAADF-STEM de una zona con estructura de magnetita. (d) Patrón de difracción de la maghemita. (e) Difracción de una zona con superestructura, diferente de la magnetita y compatible con la formación de maghemita. (f) Imagen HAADF-STEM de esta zona con superestructura. Las figuras (a) y (b) se han obtenido de la base de datos *EMAPS* del *Materials Research Laboratory* en la Universidad de Illinois [18].

En la fig. 16 se muestran como ejemplo la comparación de las estructuras y patrones de

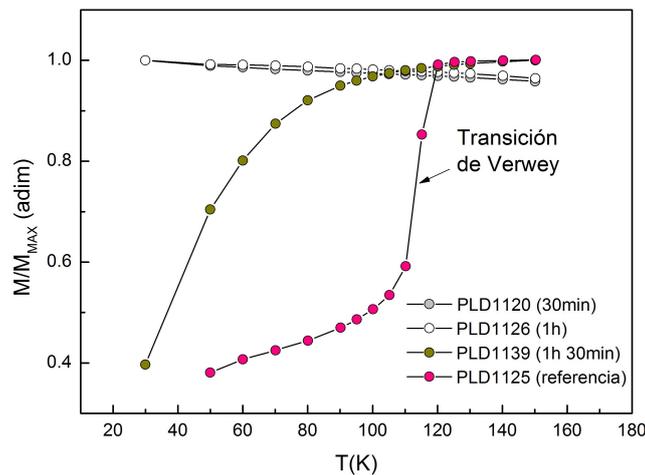
difracción tomadas en la muestra PLD1126 en ambos tipos de dominios.

Es posible que en la muestra con menor tiempo de recocido nos encontremos ante un proceso de desordenamiento de iones en los sitios octaédricos y tetraédricos y formación de vacantes de oxígeno inacabado, y de ahí la presencia de diversos puntos de difracción que no corresponden a la magnetita ni a la maghemita. En las otras dos muestras, el proceso está más avanzado y hay zonas que ya presentan la estructura esperada en la maghemita; sin embargo, el proceso no ha finalizado. La conclusión es que seguramente son necesarios tiempos de recocido más largos para obtener películas formadas únicamente por maghemita.

### 3.2 Propiedades magnéticas

La caracterización magnética de las muestras se efectuó mediante la medida de las curvas de imanación en función del campo magnético aplicado,  $M(H)$ , y en función de la temperatura  $M(T)$ . La imanación de saturación medida en todos los casos previamente al recocido estaba en torno a  $M_S \sim 380 \text{ emu/cm}^3$ , la imanación de remanencia es  $M_R \sim 150 \text{ emu/cm}^3$  y los campos coercitivos  $H_C \sim 200 \text{ Oe}$  (ver, como ejemplo, el ciclo de la muestra de referencia PLD1125 en la fig. 17). Estos valores se corresponden con los de una magnetita monocristalina de alta calidad [19].

La primera pista sobre posibles transformaciones sufridas por la magnetita en el proceso de recocido es el comportamiento de la imanación en función de la temperatura: la transición de Verwey de la magnetita viene acompañada por una disminución en el valor del momento magnético, y la presencia de esta transición a temperatura  $T_V$  en la curva  $M(T)$  señalará necesariamente que el material medido es  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

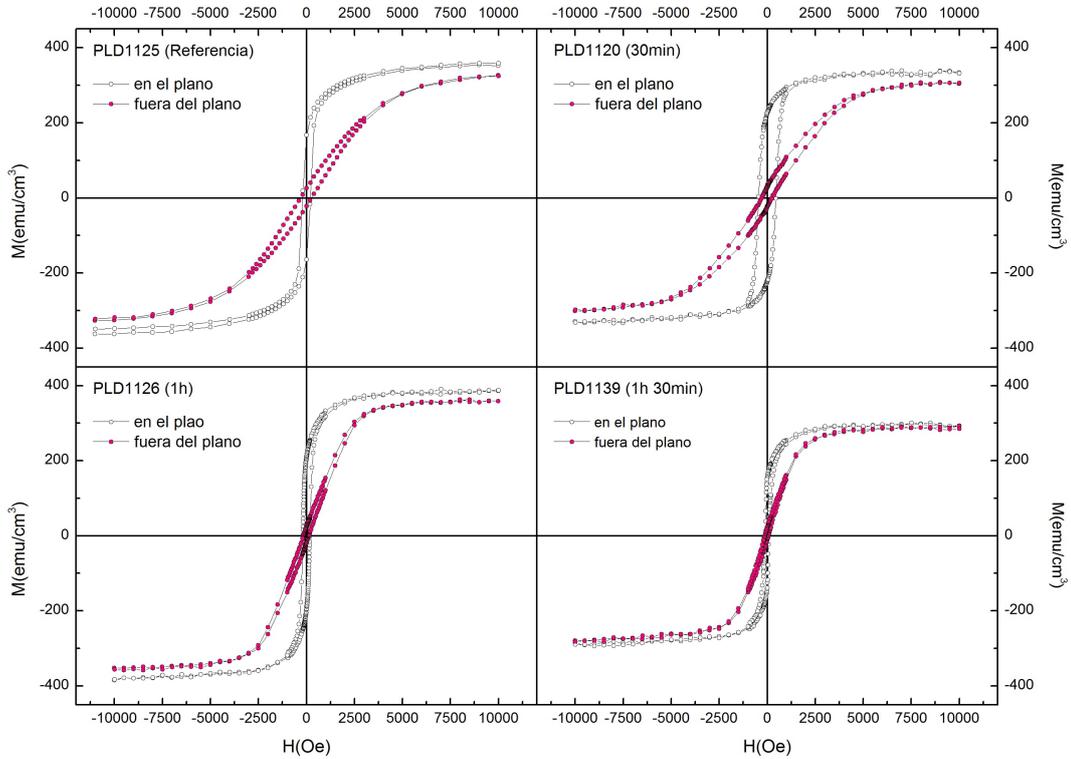


**Figura 17:** Comparación de las curvas  $M(T)$  de las muestras tras el recocido con la de la magnetita de referencia.

En la fig. 17 se muestran las curvas  $M(T)$  medidas tras el recocido de las muestras, además de la de la magnetita de control. En esta última se observa claramente la transición de Verwey a  $T_V = 115 \text{ K}$ . En la muestra con menor tiempo de recocido (PLD1120) se aprecia

una disminución del momento magnético a partir de  $T \sim 120$  K, que no llega a ser una transición de Verwey, pero que es compatible con la idea de que exista una mezcla de fases en la muestra. En las dos muestras con tiempos de recocido mayores, la transición de Verwey desaparece completamente.

Medimos los ciclos de histéresis a temperatura ambiente tras el recocido. En la fig. 18 se comparan con el ciclo de la PLD1125, la magnetita de referencia. Se observa un estrechamiento del ciclo apreciable en el caso de las muestras PLD1126 (1 hora de recocido) y PLD1139 (1 hora 30 minutos), lo que es de esperar tras la formación de maghemita, así como una ligera disminución de la imanación de saturación para las muestras PLD1120 (30 minutos) y PLD1139 (1 hora 30 minutos). También se aprecia un aumento de la remanencia del orden del  $\sim 20\%$ .



**Figura 18:** Comparación de las curvas de imanación en función del campo a  $T = 300$  K de las muestras tras el recocido con la de la magnetita de referencia.

La información más importante que podemos extraer es que la fase mayoritaria presente en las muestras no puede ser hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que es la fase más estable del óxido de hierro en esta estequiometría), puesto que este material es antiferromagnético, lo que implicaría una pérdida de señal magnética.

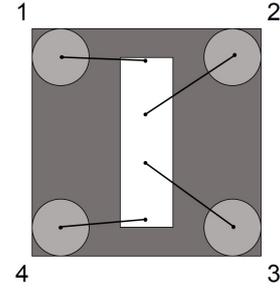
### 3.3 Medidas de resistividad

Las medidas de transporte eléctrico se han llevado a cabo mediante cuatro puntas en geometría lineal (ver fig. 19), contactando las muestras por medio de hilo de aluminio de 25  $\mu\text{m}$  de diámetro. El hilo se contacta sobre la muestra empleando pintura de plata, y se suelda al portamuestras de la sonda. La corriente es inyectada en los extremos de la muestra por la fuente-medidor Keithley 236, y la caída de tensión se mide en los contactos interiores utilizando el multímetro Keithley 2000 de 6 1/2 dígitos.

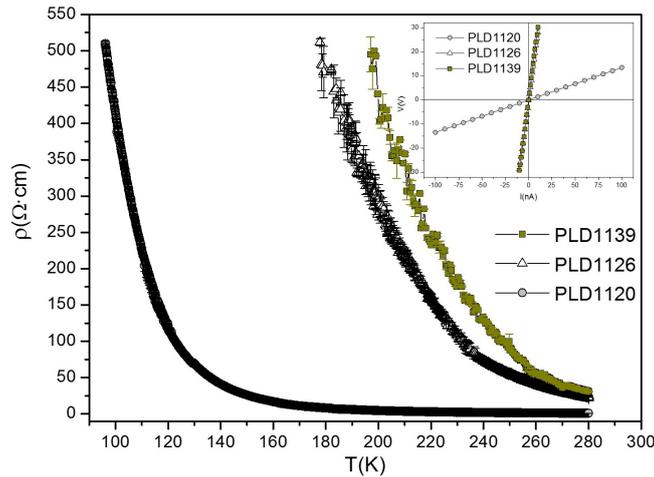
En la fig. 20 se muestran las curvas de resistividad en función de la temperatura. El comportamiento de las tres muestras se aleja del de la magnetita, y es el típico de un aislante: la resistividad disminuye con la temperatura.

En el caso de la muestra PLD1120 (30 minutos de recocido) fue posible bajar la temperatura por debajo de  $T_V$ , sin que se observara la transición metal-aislante que esperaríamos ver en la magnetita. En el caso de las otras dos muestras, el carácter altamente resistivo impidió continuar la medida a temperaturas tan bajas, alcanzándose el valor de *compliance* de la fuente. El intento de disminuir aún más la corriente para evitar este efecto provocaría que ésta no fuera capaz de inyectarse.

Las pendientes de las curvas  $V(I)$  medidas a  $T = 300$  K dieron los siguientes valores de resistividad a esta temperatura:  $\rho_{\text{PLD1120}} = 0.832(1) \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\rho_{\text{PLD1126}} = 14.91(5) \Omega \cdot \text{cm}$  y, por último,  $\rho_{\text{PLD11396}} = 20.35(6) \Omega \cdot \text{cm}$ , muy por encima de los  $0.005 \Omega \cdot \text{cm}$  reportados para la magnetita [13].



**Figura 19:** Geometría usada en las medidas de resistividad. La corriente se inyecta y colecta en los contactos 1 y 4, mientras que la caída de tensión se mide entre 2 y 3.

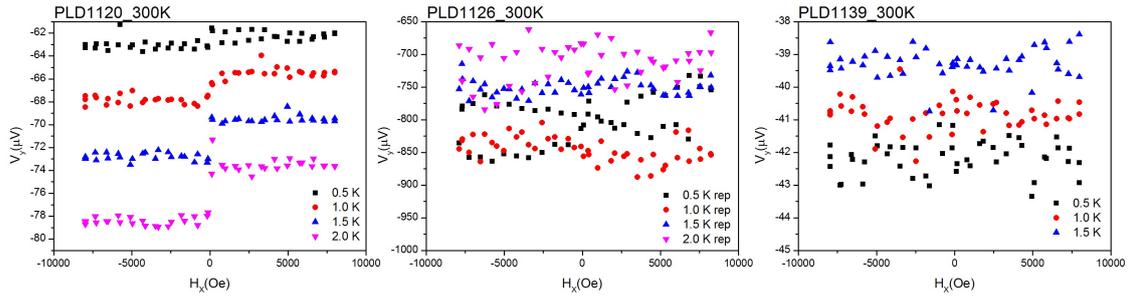


**Figura 20:** Dependencia de la resistividad de las muestras recocidas con la temperatura. En el *inset* se muestran las curvas  $V(I)$  medidas a  $T = 300$  K.

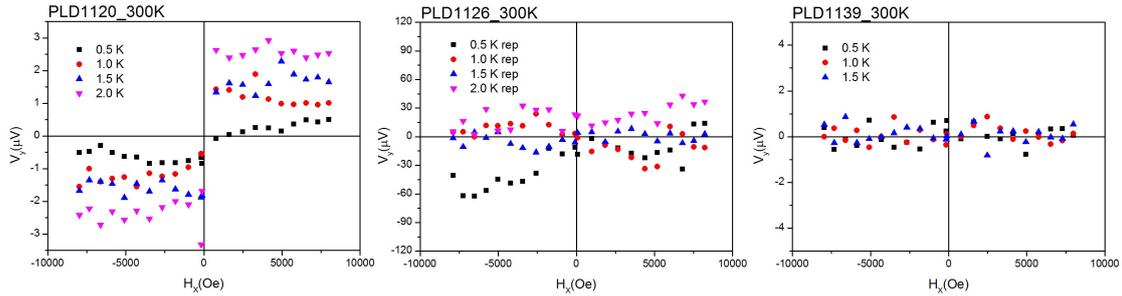
### 3.4 Medidas de ANE y SSE

El primero de los efectos termoespintrónicos que intentaremos detectar es el ANE. Se trata de descartar la posibilidad de contaminación en el voltaje transversal de las posteriores medidas de SSE por parte de este otro efecto; por tanto, en realidad queremos confirmar que nuestras muestras *no* se da el ANE, o que, de darse, será significativamente reducido comparado con el SSE tras la deposición de la película de Pt.

#### Datos sin tratar



#### Componente antisimétrica



**Figura 21:** En la fila superior se muestran los datos en bruto de las medidas para detectar ANE a temperatura ambiente. El campo se aplicó en el plano de la película y el gradiente térmico perpendicularmente al mismo. En la fila inferior se muestran las componentes antisimétricas extraídas en cada caso. Las medidas se efectuaron aumentando el campo y luego disminuyéndolo (ciclo de histéresis completo). Sin embargo, en la extracción de la componente antisimétrica perdemos una de las ramas.

Mediremos este efecto en las muestras antes de depositar la capa de Pt y tan solo a temperatura ambiente, ya que el descenso de la temperatura se acompaña por un aumento de la resistividad de las muestras y una disminución del ANE. Así pues, el valor que observemos a  $T = 300$  K supondrá una cota superior a este efecto, lo que para nuestro propósito resulta suficiente. En la figura 21 se representan las medidas efectuadas para las tres muestras de interés, aplicando diferentes gradientes de temperatura. Se observa que la única muestra en la que se mide una señal significativa de este efecto es la PLD1120 (30 minutos de recocido). Este resultado es lógico, puesto que esta muestra presenta la resistividad más baja a temperatura ambiente.

Tanto en el caso del ISHE para detectar el LSSE como en el del ANE, el voltaje transversal en función del campo magnético aplicado debe ser una señal antisimétrica, de acuerdo con

las expresiones correspondientes (ecuaciones 9 y 11). Así pues, se extrae la señal debida puramente a estos efectos desde los datos en bruto simetrizando y antisimetrizando, de forma que  $V_y^{antisym} = \frac{1}{2}(V(H) - V(-H))$  y  $V_y^{sym} = \frac{1}{2}(V(H) + V(-H))$ . La componente  $V_y^{sym}$  puede darse a consecuencia de efectos como el magnetoSeebeck, si existen gradientes superficiales de temperatura debido a un calentamiento no homogéneo de la muestra o a un alineamiento impreciso de los contactos.

Representamos los valores de  $\Delta V_y$  frente a  $\Delta T$  y extraemos la pendiente para calcular el voltaje generado por kelvin aplicado (ver fig. 22). El valor de este coeficiente obtenido a partir del ajuste lineal es  $(\Delta V_y/\Delta T)_{ANE} = 1.23(3) \mu\text{V}/\text{K}$ .

Multiplicamos por el factor geométrico  $(L_z/L_y)$  para obtener un coeficiente normalizado y comparable a medidas en otras geometrías.  $L_z$  es el espesor de la muestra (sustrato y película) y  $L_y$  la distancia entre los puntos en que se mide  $V_y$ . El valor de este coeficiente es

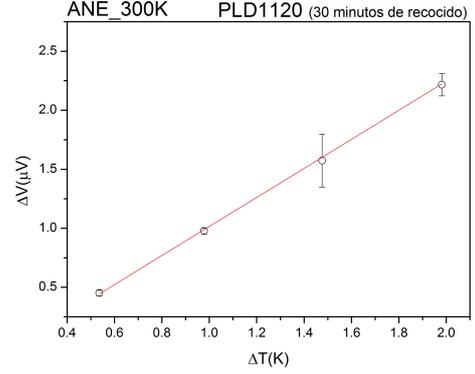
$$\left( \frac{\Delta V_y}{L_y \nabla T} \right)_{ANE} = 0.123(3) \mu\text{V}/\text{K}$$

Para medir el SSE es necesario, como ya hemos discutido anteriormente, depositar una delgada película de un metal no magnético (Pt) para detectar la corriente de espín. El crecimiento del platino es el siguiente paso posterior a las medidas de ANE. La diferencia entre las resistencias de la película de Pt ( $\rho = 1.57 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ) y de la muestra hace suponer que el efecto ANE en la capa del óxido en la muestra PLD1120 no contaminará el voltaje transversal debido al SSE. Para cuantificar esta supresión de la señal de ANE, se parte de la siguiente expresión en la teoría del transporte eléctrico:

$$J_m^i = \sigma_m^{ij} E^j - \alpha_m^{ik} \nabla_k T \quad (14)$$

donde  $J_m^i$  es la corriente eléctrica en la dirección  $i$  del material  $m$ ;  $\sigma_m^{ij}$ , el elemento  $ij$  del tensor conductividad eléctrica del material  $m$ ;  $E^j$  es el campo eléctrico en la dirección  $j$ ;  $\alpha_m^{ik}$  el elemento  $ij$  del tensor termoelectrico y  $\nabla_k T$ , el gradiente térmico en la dirección  $k$ . En nuestras condiciones experimentales, descritas en la fig. 4, se derivan las siguientes ecuaciones [20]:

$$\begin{aligned} J_{FM}^z &= \sigma_{FM}^{zz} E^z + \sigma_{FM}^{zy} E^y - \alpha_{FM}^{zz} (\nabla_z T)_{FM} \\ J_{FM}^y &= \sigma_{FM}^{yz} E^z + \sigma_{FM}^{yy} E^y - \alpha_{FM}^{yz} (\nabla_z T)_{FM} \\ J_{NM}^z &= \sigma_{NM}^{zz} E^z - \alpha_{NM}^{zz} (\nabla_z T)_{NM} \\ J_{NM}^y &= \sigma_{NM}^{zy} E^y \end{aligned} \quad (15)$$



**Figura 22:** Dependencia lineal de  $V_y^{ANE}$  con el gradiente térmico aplicado.

Se han despreciado los efectos Nernst y Hall normal en la película no magnética. Imponiendo las condiciones de circuito abierto  $I_y = 0$  y  $I_z = 0$ , se obtiene la siguiente expresión para el campo eléctrico transversal:

$$E_y = \left( \frac{r}{1+r} \right) E_{ANE} \quad (16)$$

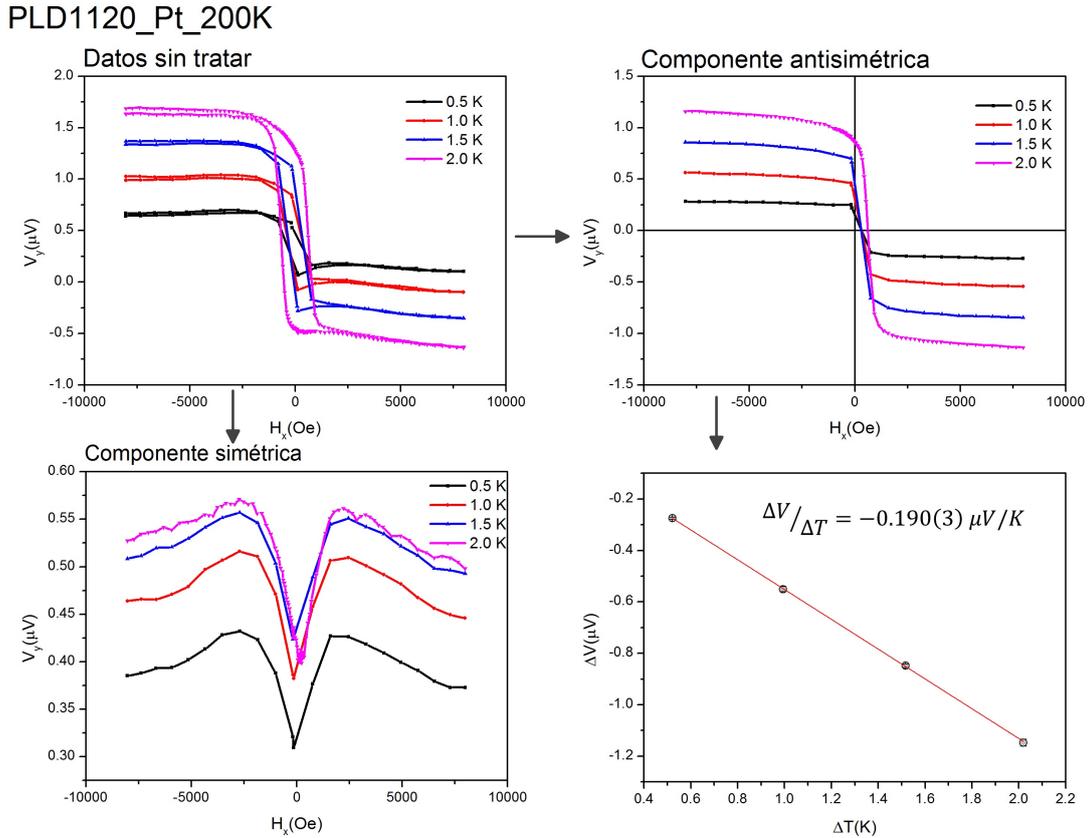
donde se ha definido la cantidad adimensional  $r$  como

$$r = \frac{\rho_{NM} t_{FM}}{\rho_{FM} t_{NM}} \quad (17)$$

$t_{FM}$  y  $t_{NM}$  son los espesores de las películas ferrimagnética y no magnética, respectivamente. Finalmente,  $E_{ANE}$  es la señal debida al ANE medida en la película magnética y es de la forma

$$E_{ANE} = \left( \frac{\alpha^{yz}}{\sigma^{zz}} - \frac{\sigma^{yz}}{\sigma^{zz}} \frac{\alpha^{zz}}{\sigma^{zz}} \right)_{FM} (\nabla_z T)_{FM} \quad (18)$$

Sustituyendo los valores de las resistividades y espesores medidos en la muestra PLD1120, obtenemos que la contribución en  $E_y$  medida en la bicapa es  $\sim 0.012\% E_{ANE}$ . Así, la contribución de ANE en la señal de las medidas de SSE será prácticamente despreciable.



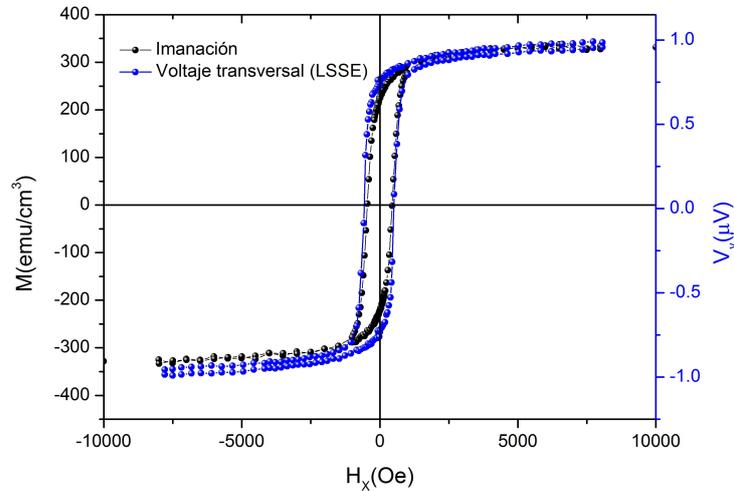
**Figura 23:** Ejemplo de datos obtenidos directamente de la medida de LSSE y descomposición en parte simétrica y antisimétrica. A partir de la antisimétrica se obtiene el valor  $\Delta V_y = \frac{1}{2}(V(H_{MAX}) - V(-H_{MAX}))$ . Finalmente, se efectúa el ajuste lineal  $\Delta V_y$  frente a  $\Delta T$  para obtener el coeficiente espín-Seebeck a esa temperatura.

Por último, tras efectuar el crecimiento de la película  $\sim 7$  nm de Pt, se desarrollaron las medidas de LSSE. Se midió  $V_y$  en función del campo magnético aplicado para cuatro valores de  $\Delta T$  (0.5 K, 1.0 K, 1.5 K y 2.0 K) y bajo cinco temperaturas diferentes (50 K, 100 K, 150 K, 200 K y 300 K). En cada caso, la señal medida se descompondrá en las componentes simétrica y antisimétrica, obteniendo el valor  $\Delta V_y$  para cada gradiente. Del ajuste lineal  $\Delta V_y = \Delta V_y(\Delta T)$  se obtendrá el coeficiente espín Seebeck definido como:

$$S_{yz} = \frac{\Delta V_y L_z}{\Delta T L_y} = \frac{\Delta V_y}{L_y \nabla T} \quad (19)$$

La fig. 23 constituye un ejemplo del tipo de señal obtenida y el tratamiento efectuado, para la muestra PLD1120 a  $T = 200$  K.

Es interesante ver que la forma de la curva  $V_y$  sigue la forma de la curva  $M(H)$  de la película (la fig. 24 muestra un ejemplo de este hecho), como cabría esperar, puesto que de polarización de la corriente de espín en la corriente generada por el ISHE depende en última instancia del estado de polarización de los espines (momentos magnéticos) en la película ferromagnética. El cambio de signo, corregido en la fig. 24, es debido a que la corriente magnónica transporta momento magnético de signo opuesto al campo aplicado, como ya se ha discutido en la Introducción.

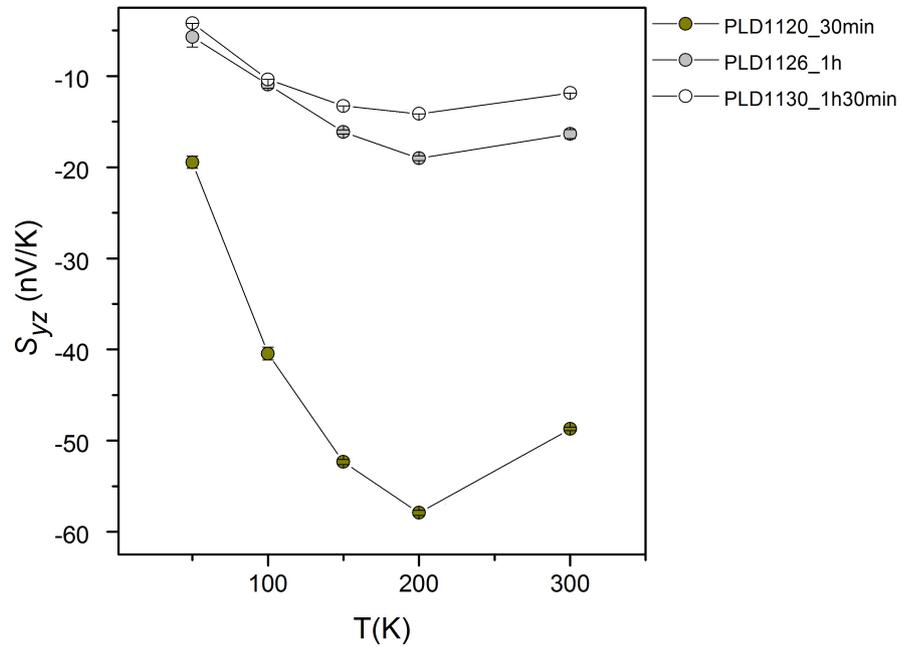


**Figura 24:** Imanación de la muestra PLD1120 a  $T = 300$  K; se observa que es proporcional a la curva  $V_y$ . Se está comparando con la señal medida con  $\Delta T = 2$  K.

El resultado final de todas estas medidas se condensa en la fig. 25, donde se ha representado el coeficiente  $S_{yz}$  para cada temperatura y muestra. El valor más elevado lo alcanza la muestra PLD1120; probablemente esto se deba a una mayor homogeneidad en la muestra, de acuerdo con el análisis por TEM.

En los tres casos las curvas medidas presentan un mínimo en torno a  $T = 200$  K. Sería interesante realizar un ajuste a las distintas expresiones teóricas sugeridas y estimar cuál se ajusta mejor. Para ello, sería necesario llevar a cabo medidas complementarias que nos

permitieran determinar el valor de diversos parámetros, tales como la longitud de difusión de espín, en nuestras muestras.



**Figura 25:** Valor del coeficiente Seebeck de espín  $S_{zy}$  en función de la temperatura para cada una de las tres muestras.

## 4 Resumen y conclusiones

Se han crecido cuatro películas delgadas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en un sistema PLD. Tres de estas muestras se han sometido a un proceso de recocido en aire a  $150^\circ\text{C}$ , durante 30 minutos, 1 hora y 1 hora 30 minutos, respectivamente, con la intención de obtener películas delgadas de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). La caracterización mediante XRD muestra una disminución del parámetro de red con el aumento del tiempo de recocido, obteniendo un valor semejante al de la maghemita para las dos muestras de tiempo de recocido más elevado. El análisis por TEM muestra una coexistencia de fases en las tres muestras, en las que aparecen dominios con la estructura y el patrón de difracción característicos de la magnetita, dominios con superestructura de corto alcance y algunos dominios que presentan ya el patrón de difracción de la maghemita en el caso de las dos muestras sometidas al recocido durante más tiempo. La conclusión es que en la primera de las muestras el proceso de desordenamiento y reordenamiento de los iones y las vacantes de oxígeno está iniciado pero aún no ha dado lugar a la estructura deseada. En las otras dos muestras, el proceso está más avanzado, como demuestran los patrones de difracción, pero aún así el tiempo de recocido ha sido insuficiente para obtener una película uniforme de maghemita.

La caracterización magnética mediante curvas  $M(T)$  y  $M(H)$  demuestra que ninguna de las tres muestras presenta la transición de Verwey característica de la magnetita; además, todas conservan un carácter ferrimagnético que descarta la formación de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Las medidas de resistividad en función de la temperatura constatan el carácter altamente aislante (a diferencia de la magnetita, que es un material conductor a temperatura ambiente) de las tres muestras, más acusado para las dos que fueron sometidas mayor tiempo de recocido. Las resistividades medidas a temperatura ambiente fueron  $\rho_{30\text{min}} = 0.832(1)\ \Omega\cdot\text{cm}$ ,  $\rho_{1\text{h}} = 14.91(5)\ \Omega\cdot\text{cm}$  y, por último,  $\rho_{1\text{h}30\text{min}} = 20.35(6)\ \Omega\cdot\text{cm}$ , muy por encima de los  $0.005\ \Omega\cdot\text{cm}$  reportados para la magnetita.

Se han preparado por tanto tres muestras con ordenamiento magnético de largo alcance de tipo ferrimagnético y elevada resistencia, adecuadas para los experimentos de LSSE, en los que la contaminación por parte del efecto ANE se espera que sea irrelevante.

Para verificarlo, se han efectuado medidas de ANE a temperatura ambiente con el objeto de establecer una cota superior a su posible contribución al voltaje transversal en las medidas de SSE. Tan sólo la muestra de 30 minutos de recocido presentaba una señal significativa. Se calculó el coeficiente  $\Delta V/\Delta T$  y se estimó la influencia de este proceso en las posteriores medidas de LSSE (es decir, una vez depositada la capa de platino para detectar el ISHE) aplicando nuestras condiciones experimentales a la teoría del transporte electrónico. La conclusión fue que la diferencia de resistencias entre las películas de óxido y de platino provoca que la contribución del ANE en el óxido a la señal  $V_y$  medida será ínfima.

Por último, se ha depositado por *sputtering* sobre cada una de las muestras una película de platino de  $\sim 7$  nm de espesor, que actuará a modo de detector de la corriente de espín

mediante el ISHE, transformándola en corriente de carga. Tras este paso, se efectuaron las medidas de LSSE a distintas temperaturas, sometiendo las muestras a gradientes térmicos de diferentes valores. Se ha obtenido el valor del coeficiente Seebeck de espín  $S_{yz} = \frac{\Delta V_y}{L_y \nabla_z T}$  para cada temperatura y muestra. La que fue sometida a menor tiempo de recocido es la que presenta un valor más elevado de este coeficiente, posiblemente por presentar una mayor homogeneidad en su estructura.

El siguiente paso de este trabajo será la preparación de muestras someténdolas a tiempos de recocido más elevados, de forma que se obtengan películas de maghemita. Estas muestras deberán estudiarse por las técnicas de espectroscopia Raman y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, del inglés *X-ray photoelectron spectroscopy*) para determinar de manera definitiva el óxido de hierro presente. La realización de experimentos complementarios más allá de la cuantificación del propio LSSE permitiría conocer el valor de los parámetros (como por ejemplo la longitud de difusión de espín o el tiempo de vida medio de los magnones) determinantes en el efecto, y realizar un ajuste  $S_{yz}$  en función de  $T$  que permitiría esclarecer un poco más el fundamento teórico del efecto.

## Referencias

- [1] K. Uchida, M. Ishida, T. Kikkawa, A. Kirihara, T. Murakami, E. Saitoh. *J. Phys. Condens. Matter*, **26(34)**: 343202 (2014).
- [2] H. J. Goldsmid. *Introduction to Thermoelectricity*. Springer, primera edición (2010). ISBN 978-3-642-00715-6.
- [3] J. M. D. Coey. *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge, primera edición (2010). ISBN 978-0-521-81614-4.
- [4] H. Adachi, K. I. Uchida. *Rep. Prog. Phys.*, **76**: 036051 (2013).
- [5] G. E. W. Bauer, E. Saitoh, B. J. van Wees. *Nat. Mater.*, **11(5)**: 391 (2012).
- [6] M. I. D'yakonov, V. I. Perel'. *Jetp. Lett.*, **13(11)**: 467 (1971).
- [7] J. E. Hirsch. *Phys. Rev. Lett.*, **83(9)**: 1834 (1999).
- [8] A. Hoffmann. *IEEE Trans. Magn.*, **49(10)**: 5172 (2013).
- [9] K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa, E. Saitoh. *Nature*, **455(7214)**: 778 (2008).
- [10] K. Uchida, J. Xiao, H. Adachi, J. Ohe, S. Takahashi, J. Ieda, T. Ota, Y. Kajiwara, H. Umezawa, H. Kawai, G. E. W. Bauer, S. Maekawa, E. Saitoh. *Nat. Mater.*, **9(11)**: 894 (2010).
- [11] S. M. Rezende, R. L. Rodríguez-Suárez, R. O. Cunha, A. R. Rodrigues, F. L. A. Machado, G. A. Fonseca Guerra, J. C. Lopez Ortiz, A. Azevedo. *Phys. Rev. B*, **89(1)**: 144116 (2014).
- [12] G. Y. Guo, S. Murakami, T. W. Chen, N. Nagaosa. *Phys. Rev. Lett.*, **100(9)**: 96401 (2008).
- [13] S. Y. Huang, W. G. Wang, S. F. Lee, J. Kwo, C. L. Chien. *Phys. Rev. Lett.*, **107(21)**: 1 (2011).
- [14] A. M. Jubb, H. C. Allen. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2(10)**: 2804 (2010).
- [15] L. W. Martin, Y. H. Chu, R. Ramesh. *Mater. Sci. Eng. R.*, **68(68)**: 89 (2010).
- [16] G. Slack, R. Tanzilli, R. Pohl, J. Vandersande. *J. Phys. Chem. Solids*, **48(7)**: 641 (1987).
- [17] Y. Saiga, K. Mizunuma, Y. Kono, J. C. Ryu, H. Ono, M. Kohda, E. Okuno. *Appl. Phys. Express*, **7**: 093001 (2014).
- [18] J. M. Zuo, M. J. C. *Web-based Electron Microscopy Applications Software*. <http://emaps.mrl.uiuc.edu/emaps.asp>. Acceso: 20/06/2015.
- [19] G. Gong, a. Gupta, G. Xiao, W. Qian, V. Dravid. *Phys. Rev. B*, **56(9)**: 5096 (1997).
- [20] R. Ramos, T. Kikkawa, K. Uchida, H. Adachi, I. Lucas, M. H. Aguirre, P. Algarabel, L. Morellón, S. Maekawa, E. Saitoh, M. R. Ibarra. *Appl. Phys. Lett.*, **102**: 072413 (2013).