



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Crecimiento y caracterización de óxidos de iridio y cobalto para espintrónica

Growth and characterization of iridium and cobalt oxides for spintronics

Autor

Marcos Rueda Jiménez

Directoras

M^a Ángeles Laguna Marco

Julia Herrero Albillos

Ingeniería de Tecnologías Industriales

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2022

Resumen

Los óxidos de iridio han demostrado ser de gran utilidad en la espintrónica, una nueva tecnología que combina electrónica y magnetismo y permite leer o manipular el estado magnético de un material mediante corrientes eléctricas. En este trabajo se estudiarán las propiedades de los óxidos de iridio y cobalto para su aplicación en la espintrónica, concretamente en las memorias SOT-MRAM.

Para la realización de este estudio en primer lugar, se han creado láminas delgadas de IrO_2 dopadas con distintas cantidades de CO mediante deposición catódica. Posteriormente estas han sido sometidas a análisis estructurales mediante reflectometría de rayos X y difracción de rayos X. Además, se ha obtenido información adicional sobre la microestructura y composición a partir de un análisis de microscopía electrónica de barrido. Por último, se ha realizado un análisis magnético con el que estudiar la presencia de imanación en el material.

Una vez estudiada la estructura de las láminas de IrO_2 dopadas con Co se concluye que se ha obtenido una muestra policristalina con la estructura rutilo típica del IrO_2 . Además, se ha observado que tanto el volumen de celda como el tamaño de grano disminuye con la cantidad de Co.

Por último, en el análisis magnético se ha concluido que el comportamiento de las láminas de IrO_2 dopadas con Co se corresponde con un paramagnético y puesto que la imanación de las láminas no varía con la cantidad de Co el óxido de Co depositado tiene un estado de oxidación Co^{3+} con configuración de bajo espín LS. Por lo tanto, para las láminas con un 50% de Co el Ir presente será Ir^{5+} un ion beneficioso para las memorias SOT-MRAM.

Contenido

1. Introducción y objetivos.....	4
2. Técnicas experimentales	8
2.1. Pulverización catódica (sputtering).....	8
2.2. Tratamiento térmico por mufla	9
2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	10
2.4. Difracción de rayos X (XRD).....	10
2.5. Reflectometría de rayos X (XRR)	12
2.6. Dispositivos superconductores de interferencia cuántica (SQUID)	13
3. Fundamentos magnéticos	14
4. Calibración y crecimiento de láminas de IrO ₂ dopado con Co	18
4.1. Calibración del Iridio.....	18
4.2. Calibración del cobalto.....	19
4.3. Determinación de los ritmos de crecimiento.....	21
5. Resultados y discusión	23
5.1. Láminas de IrO ₂ dopadas con Co	23
5.2. Análisis XRR	25
5.3. Análisis XRD	28
5.4. Caracterización magnética	33
6. Conclusiones.....	38
7. Referencias.....	39
Anexos	41
A. Medidas de reflectividad.....	41
B. Medidas de SEM.....	54

1. Introducción y objetivos

En los últimos años el uso de internet, las telecomunicaciones y las tecnologías de la información han crecido de forma exponencial, mostrando el indispensable papel que desempeñan para el desarrollo de la sociedad y la economía. El crecimiento de estas tecnologías viene acompañado de una intrínseca necesidad de almacenamiento de la información.

La tecnología inicial de las memorias consistía en un disco de metal magnético¹ y un cabezal magnético que podía codificar información al magnetizar pequeñas secciones del disco (memorias HDD). Las zonas imanadas con una orientación codifican un bit 1, mientras que las zonas donde la imanación es en la dirección contraria codifican un bit 0. En la Figura 1 se encuentra representado un ejemplo de este tipo de memorias.

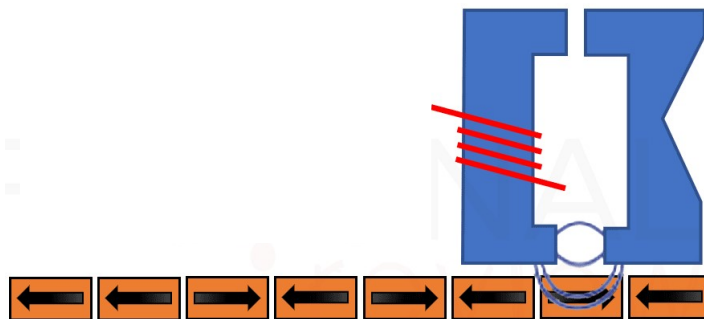


Figura 1: Funcionamiento de una memoria HDD. El cabezal, de color azul, imana una sección del disco en un sentido u otro dependiendo si el bit es 1 o 0 [1].

Estas memorias se fueron mejorando al conseguir reducir las secciones magnetizadas, es decir reduciendo el tamaño que ocupa un bit y aumentando así la densidad de información que se podía almacenar. Posteriormente se desarrollaron cabezas más eficientes a partir de descubrimientos como la magnetorresistencia gigante [2]. La energía necesaria para almacenar la misma cantidad de datos, así como el espacio y el tiempo necesario disminuyó. El desarrollo de estos nuevos cabezales magnetorresistivos supuso el nacimiento de la espintrónica, una nueva rama de la tecnología que combina electrónica y magnetismo y permite leer o manipular el estado magnético de un material mediante corrientes eléctricas.

Las nuevas memorias magnéticas, como son la STT (Spin-transfer torque, recientemente lanzada al mercado [3]) y la SOT (Spin-Orbit torque, aún en fase de desarrollo) son el resultado de la mejora de dispositivos espintrónicos más avanzados. Actualmente la STT ha madurado lo suficiente como para sustituir las actuales memorias magnetoresistivas de acceso aleatorio (MRAM) debido a su velocidad, densidad, bajo consumo energético y alta resistencia [4]. Sin embargo, las memorias SOT se encuentran en búsqueda de materiales más eficientes para su optimización.

¹ Ver sección de fundamentos magnéticos

Para entender cómo funcionan las memorias SOT-MRAM, primero es necesario entender que es un espín, las corrientes de espín y como se utilizan en este tipo de memorias para la codificación de información.

El espín es una propiedad física de los electrones, y de las partículas subatómicas en general, como la masa y la carga eléctrica. Desde un punto de vista clásico (aunque en realidad es una propiedad cuántica) el espín se asocia a la rotación del electrón sobre su eje y es el causante de que algunos materiales presenten imanación² cuando los átomos tienen un espín neto distinto a cero y además hay un ordenamiento de estos espines atómicos. En la Figura 2 se encuentra una representación de los dos estados de espín y un ejemplo de varios espines ordenados.

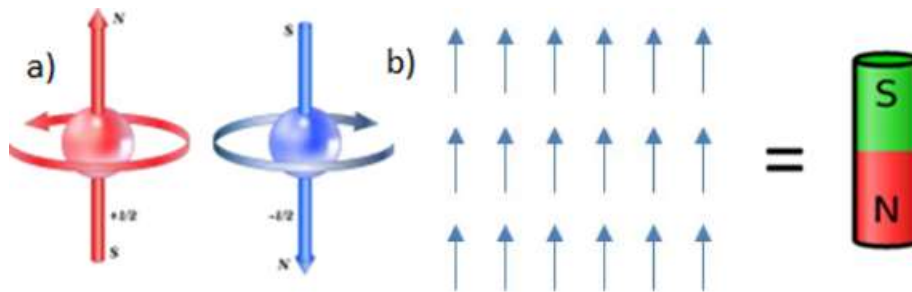


Figura 2: a) Representación de los dos estados de un espín: hacia arriba y hacia abajo. b) Creación de imanación mediante ordenación de los espines [5].

Por otro lado, una corriente de espín es una corriente eléctrica en la que los electrones tienen el mismo espín. Una de las formas de generar corrientes de espín es mediante el efecto denominado spin-Hall (SHE): cuando una corriente eléctrica circula por un material con efecto spin-Hall este produce una separación de los electrones con el mismo espín creando dos corrientes diferentes cada una con un espín neto hacia arriba y hacia abajo respectivamente. En la Figura 3 se encuentra una representación de este efecto.

² Existen otras fuentes de magnetismo de las cuales no se van a hablar en este trabajo.

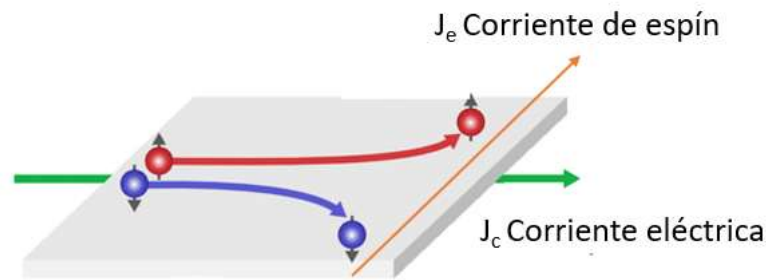


Figura 3: Efecto spin-Hall, al pasar una corriente de electrones por el material los electrones se separan en función de su tipo de espín. Elaboración propia.

Estas corrientes de espín son de gran interés debido a que si se hacen circular por un material magnético pueden ejercer un torque sobre el espín de los átomos del material y ordenarlos en una determinada dirección.

Este es el principio de funcionamiento de una memoria SOT-MRAM donde se puede imanar un bit en una dirección o la opuesta (codificar 0 o 1) haciendo circular una corriente eléctrica en una dirección o la opuesta. Por lo tanto, el control de una corriente de espín presenta un gran potencial a la hora de introducir grados de libertad adicionales en la microelectrónica actual.

Típicamente para que un material presente un buen efecto spin-Hall debe contener átomos muy pesados [6]. En la búsqueda de materiales óptimos para la generación y detención de corrientes de espín el IrO_2 ha demostrado hasta la fecha ser un material con un potencial prometedor [6]. Lo que se propone en este trabajo es explorar la posibilidad de mejorar el funcionamiento del IrO_2 mediante su dopaje con Co. Para ello se abordará la creación y estudio de láminas delgadas de óxido de iridio dopado con cobalto, con espesor del orden de nanómetros debido a que son las utilizadas normalmente en estos dispositivos.

El dopaje con Co podría mejorar el funcionamiento del IrO_2 como generador de corrientes de espín por dos vías distintas. En primer lugar, aparte del efecto spin-Hall, existen otras formas de generar corrientes de espín y una de ellas se basa en usar materiales ferromagnéticos [4]. Por lo tanto, combinar en un solo material $\text{Ir}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ferromagnetismo y efecto spin-Hall podría tener un efecto positivo en la generación y detección de corrientes de espín [4]. El Co es un elemento magnético que podría polarizar el Ir y dar lugar a un material $\text{Ir}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ferromagnético, como ya se ha visto que ocurre en láminas de IrO_2 dopadas con Cr [7][8].

En segundo lugar, el Co puede provocar un cambio en el estado de oxidación del Ir. Sería beneficioso que el material resultante estuviera compuesto de iones Ir^{5+} debido a

que este tipo de ion presenta una mayor eficiencia³ en la conversión de corrientes de espín que el Ir⁴⁺.

En la Figura 4 se encuentra representado el funcionamiento de las memorias SOT-MRAM. En este trabajo se estudia si es posible crecer un IrO₂ dopado con Co que resulte en un material ferromagnético y/o en un material con Ir⁵⁺ para crear la capa con SHE o SOC que convierta las corrientes eléctricas en corrientes de espín.

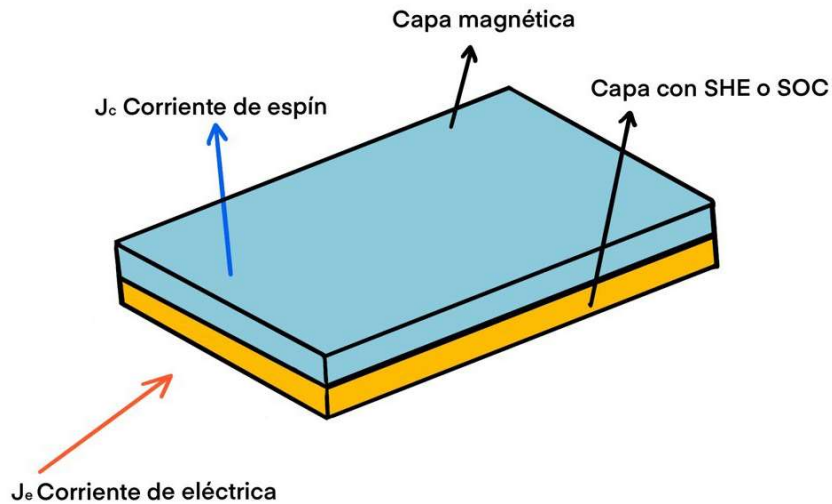


Figura 4: Funcionamiento de las memorias SOT-MRAM. La memoria está constituida por una lámina delgada de un material con un alto SHE o SOC que convierte una corriente eléctrica en una corriente de espín. La corriente de espín se dirige a la capa superior constituida por un material magnético y guarda un bit. Elaboración propia.

El esquema seguido para la realización del estudio consta en primer lugar de la creación de las láminas delgadas de IrO₂ dopado con Co. Para ello se ha realizado una calibración del ritmo de deposición del material mediante la técnica de deposición catódica. Posteriormente se ha realizado un tratamiento térmico en una Mufla con el objetivo aumentar la cristalinidad de la estructura.

En segundo lugar, se ha realizado un análisis estructural mediante medidas de reflectometría de rayos X (XRR) y de difracción de rayos X (XRD). Además, mediante pruebas realizadas con microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha obtenido información adicional sobre la microestructura y composición. Para finalizar se han realizado pruebas de caracterización magnética mediante dispositivos superconductores de interferencia cuántica (SQUID) con las que se ha estudiado la presencia de imanación en el material.

³ El Ir⁵⁺ es más eficiente que el Ir⁴⁺ porque posee un acoplamiento spin-orbita (SOC) un 30% mayor. El SOC es un efecto mecanocuántico beneficioso para la conversión de corrientes.

2. Técnicas experimentales

Las técnicas experimentales utilizadas en este estudio se pueden clasificar en dos grupos: aquellas utilizadas en la fabricación de las láminas de IrO₂ dopado con Co, como son la pulverización catódica y su tratamiento térmico y aquellas utilizadas para la caracterización, como son el XRR, XRD y SQUID. A continuación, se discutirán tanto las características como los detalles técnicos de los instrumentos y procesos utilizados.

2.1. Pulverización catódica (sputtering)

La pulverización catódica o sputtering es un proceso físico muy utilizado en la industria para crear láminas delgadas. Como se puede comprobar en la Figura 5, el proceso consiste en crear plasma a partir de un gas inerte introducido previamente. Este plasma a su vez es utilizado para arrancar átomos del metal que se desea depositar. Los átomos se depositan sobre un sustrato donde se acumulan creciendo una fina película del material, todo ello en unas condiciones controladas.

Los gases utilizados en este estudio son una mezcla de argón y oxígeno. El argón es un gas inerte que al someterse a una diferencia de potencial se ioniza. Este potencial es creado por un magnetrón conectado a una fuente de alimentación. Por otro lado, el oxígeno se encarga de oxidar los átomos desprendidos del material sólido, depositándose sobre el sustrato un óxido y no el material metálico.

Los blancos, o materiales de los que se arrancan los átomos, utilizados en este estudio son dos metales sólidos; uno de iridio y otro de cobalto. Además de estos, es necesario utilizar un sustrato, sobre el que se depositará el material, normalmente de silicio. Se ha elegido el silicio por varias razones como son su bajo precio y reactividad. Para asegurar una correcta pulverización de los metales se llevará a cabo una etapa previa de sputtering durante 5 minutos que limpie la superficie del blanco dejándola libre de suciedad o cualquier otro material que no sea el metal.

El flujo de gas está compuesto por 13 ml/min de argón y 2 ml/min de oxígeno a una presión de $5,4 \cdot 10^{-3}$ mbar y a temperatura ambiente. Se ha comprobado que estas condiciones son las óptimas para crecer IrO₂ [6]. Por último, la presión base o presión a vacío (presión a la que se encuentra el equipo antes de empezar el proceso) es de $3,4 \cdot 10^{-7}$ mbar, esta presión viene condicionada por el equipo utilizado.

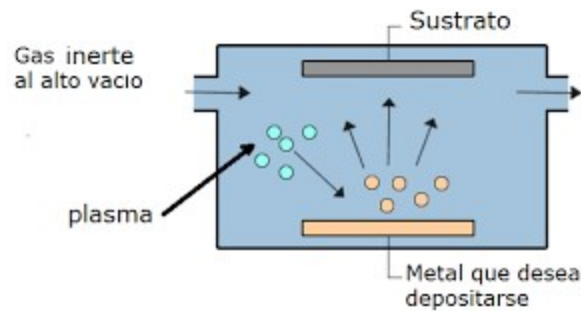


Figura 5: Funcionamiento del método de pulverización catódica. Durante el crecimiento el gas inerte es introducido en la cámara de sputtering donde se somete a una diferencia de potencial que lo convierte en plasma. El plasma impacta en el metal arrancando átomos que se depositan en el sustrato [9].

2.2. Tratamiento térmico por mufla

Los materiales basados en óxidos de iridio crecidos por sputtering a temperatura ambiente presentan una naturaleza amorfa. Una medida para aumentar la cristalinidad es someter el material a un tratamiento térmico en una mufla [6].

Una mufla es un horno destinado al tratamiento térmico de materiales, usualmente cerámicos o metálicos. Normalmente es utilizado para secado, calcinación, fundición y procesos de control de sustancias.

Típicamente una mufla está compuesta de una cámara construida de material refractario, necesario para las altas temperaturas, una puerta para acceder al interior y un material aislante que rodea la estructura. El equipo suele estar acompañado de un conducto con el que evacuar los posibles gases liberados dentro de la cámara.

En la Figura 6 se encuentra la mufla utilizada en el estudio. Esta es una mufla de convección natural con una atmósfera de aire. Tanto en el calentamiento como en el enfriamiento la rampa de temperatura utilizada ha sido de 5 °C/min. Se ha calentado hasta 600 °C durante 6 h. Se ha visto que estas condiciones son las idóneas para cristalizar materiales basados en IrO₂ [10].



Figura 6: Mufla de laboratorio utilizada para aplicar el tratamiento térmico a las láminas de IrO_2 dopadas con Co.

2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica microscópica que produce imágenes de la superficie de las muestras con una alta resolución. Las imágenes son creadas a partir de un escaneado con un haz de electrones. Las señales derivadas de la interacción entre la superficie y los electrones proporcionan información sobre la morfología externa y la microestructura.

Por otro lado, la espectroscopía de rayos X de dispersión de energía da información sobre la composición química. Esta técnica se basa en el espectro de rayos X emitido por un sólido bombardeado con un haz de electrones. Cada elemento emite rayos X característicos con los que se les puede identificar.

El equipo utilizado es un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Carl Zeiss MERLIN™ del Servicio General de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza.

2.4. Difracción de rayos X (XRD)

Las medidas de difracción de rayos X se han utilizado para estudiar la estructura cristalina de las muestras es decir para saber si son amorfas o cristalinas, en que estructura crecen y que microestructura presentan.

En la Figura 7 se puede observar el esquema de funcionamiento de un difractómetro. Los rayos X utilizados en este tipo de equipos son ondas electromagnéticas producidas mediante el frenado de un haz de electrones que ha sido acelerado desde un cátodo hacia un blanco metálico (ánodo), gracias a un alto voltaje.

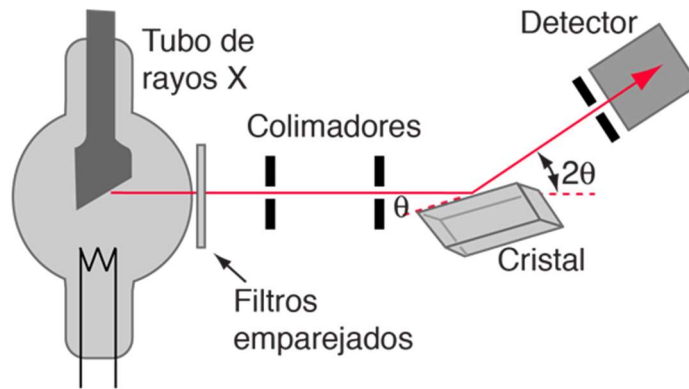


Figura 7: Esquema de funcionamiento de un difractómetro. Se compone de un tubo de rayos X con el que se generan los rayos X que son dirigidos hacia el material de estudio mediante filtros emparejados y colimadores. Los rayos X difractados se recogen mediante un detector [11].

Los rayos X tienen una longitud de onda (entre 0,1 y 10 nm, en este caso se han utilizado 0,154 nm) capaz de interactuar con las distancias interatómicas de los materiales cristalinos. Estos materiales dispersan los haces de rayos X en determinadas direcciones pudiendo darse interferencias constructivas y destructivas. La mayor parte de las dispersiones son del tipo destructivo, cancelándose entre sí, pero en determinadas ocasiones, debido a la periodicidad de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas se encuentren en fase y se refuercen, como se puede ver en la Figura 8, dando origen a un patrón de difracción. La condición de interferencia constructiva viene dada por la ley de Bragg [12]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta,$$

donde n es el orden de reflexión, λ es la longitud de onda de los rayos X, d_{hkl} es la distancia entre ciertos planos paralelos de la red y θ es el ángulo entre el haz incidente y esos planos del cristal.

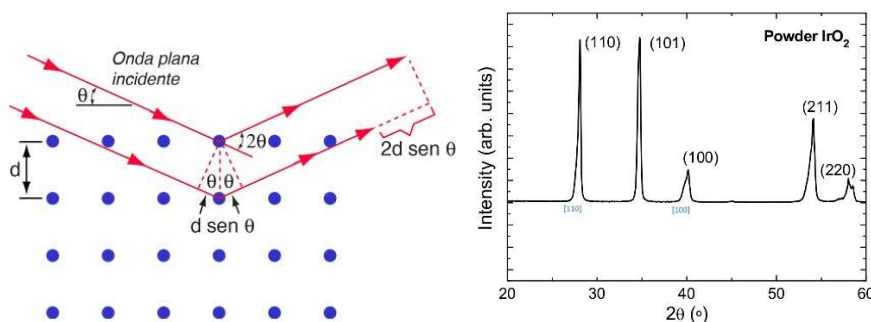


Figura 8: Descripción de la ley de Bragg de una interferencia constructiva y ejemplo patrón de difracción obtenido para IrO₂ [11].

En un material cristalográficamente ordenado, una celda unidad cristalina es la porción más simple que al repetirse reproduce todo el cristal. Los parámetros de red (típicamente denotados a , b y c) sirven para describir las dimensiones de la celda

unidad del cristal. Para la estructura típica del IrO_2 , denominada rutilo, los parámetros de red son tales que $a = b \neq c$ y todos los ángulos de la celda son 90° . En este trabajo, las dimensiones de la celda unitaria para cada lámina se han obtenido a partir de las medidas de XRD y con la ayuda del software Fullprof [13].

Por otro lado, el ancho a media altura de los picos de difracción está directamente relacionado con el tamaño medio del grano del material mediante la siguiente expresión:

$$TG = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta},$$

donde TG es el tamaño medio de grano, k es un factor de forma con un valor típicamente de 0,9, λ es la longitud de onda de los rayos X, B es la anchura del pico a media altura del pico y θ es el ángulo donde se sitúa el pico.

Las medidas se han realizado en el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia del Servicio General de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza. Los datos se han recogido a temperatura ambiente usando un difractómetro RIGAKU, modelo D/max 2500, provisto de un ánodo rotante. El difractómetro funciona a 40 kV y 80 mA con un ánodo de Cu y se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación $K\alpha$. Las condiciones de medida utilizadas han sido: 2θ desde 24° a 60° , un paso de $0,03^\circ$, un tiempo 3 s/paso y una longitud de onda de 0,154 nm.

2.5. Reflectometría de rayos X (XRR)

La reflectividad de rayos X (XRR) es una técnica para la determinación del espesor de la muestra que se quiera medir en un rango de 2 a 150 nm. Esta técnica también se puede utilizar para estimar la densidad y rugosidad del material.

En la Figura 9 se presenta el funcionamiento de esta técnica junto con un patrón de interferencia y sus parámetros de ajuste. Los rayos X inciden en una superficie y se obtiene el patrón de interferencia por la difracción producida entre las dos superficies que delimitan una película delgada, el principio físico utilizado es el mismo que en las medidas realizadas con XRD. Analizando el ángulo crítico, como el mostrado en la Figura 9 se obtiene el valor de la densidad, a partir de la periodicidad de las oscilaciones el espesor y con la caída de intensidad la rugosidad de la superficie.

Las medidas se realizaron en un difractómetro D8 Advance de Bruker trabajando a 40 kV y 40 mA utilizando la línea de radiación $K\alpha$ de Cu y a temperatura ambiente.

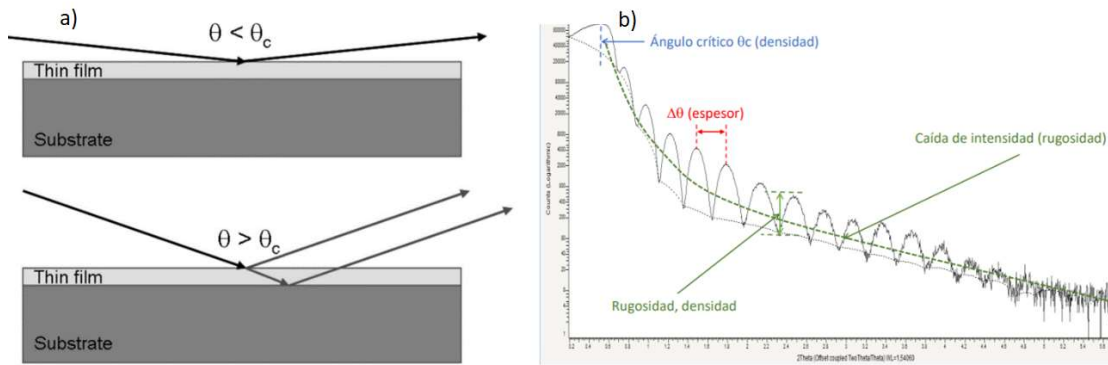


Figura 9: a) Funcionamiento reflectividad para una muestra como las que se han creado en este estudio. b) Patrón de interferencia y parámetros de ajuste del modelo [14].

Durante el análisis se ha utilizado el software Leptos [15] para ajustar las curvas experimentales de las láminas con los que obtener los resultados de espesor, densidad y rugosidad.

Alternativamente, se puede calcular el espesor de una lámina delgada de forma manual mediante la siguiente fórmula:

$$\theta_m^2 - \theta_c^2 = m^2 \left(\frac{\lambda}{2D} \right)^2,$$

donde θ_m es el ángulo de incidencia, λ es la longitud de los rayos x y θ_c y m son constantes [16].

2.6. Dispositivos superconductores de interferencia cuántica (SQUID)

El análisis magnético de las muestras se ha realizado mediante un magnetrón basado en un dispositivo superconductor de interferencia cuántica o SQUID, actualmente uno de los dispositivos más sensible en las mediciones de magnetismo. Como se indica en la Figura 10 su funcionamiento se basa en unas bobinas superconductoras de captación a través de las cuales se desplaza la lámina que se quiere medir, típicamente insertada en una pajita. La variación en la corriente eléctrica inducida es registrada y convertida en voltaje por una unión Josephson (una barrera aislante entre dos materiales superconductores), y finalmente transmitida como una señal eléctrica proporcional al momento magnético de la muestra.

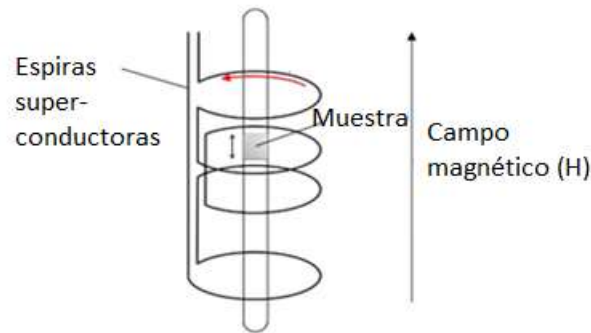


Figura 10: Funcionamiento del SQUID, consta de unas espiras superconductoras a través de las cuales se mueve la muestra del material a analizar. Elaboración propia.

La caracterización magnética de las muestras se realizó en un magnetómetro SQUID MPMS XL (5 T) de Quantum Design en el Servicio de Medidas Físicas de la Universidad de Zaragoza.

Se han realizado dos tipos de mediciones: medidas de imanación en función de la temperatura $M(T)$ y medidas de imanación en función del campo $M(H)$.

Para las curvas $M(T)$ normalmente se lleva a cabo primero una medición con enfriamiento a campo cero (ZFC, zero field cooled), donde la muestra se enfría hasta 5 K en ausencia de un campo magnético, y posteriormente se mide incrementando la temperatura con un campo constante, en este caso 1 kOe. En segundo lugar, en la medición con enfriamiento bajo campo aplicado (FC, field cooled), la muestra se enfría nuevamente a 5 K, pero en presencia de un campo magnético constante y posteriormente se mide calentando bajo ese mismo campo.

Con respecto a las curvas $M(H)$, la muestra se somete a un ciclo de campo magnético típicamente de 50 kOe a -50 kOe a una temperatura de 5 K.

3. Fundamentos magnéticos

En esta sección se describirán brevemente los principales fundamentos magnéticos utilizados en este trabajo.

En un átomo el magnetismo tiene dos contribuciones: la contribución de espín y la orbital. En una visión simplificada se pueden entender de la siguiente manera: en primer lugar, los electrones giran sobre si mismos creando un momento magnético, a esta contribución se la conoce como la contribución del espín. En segundo lugar, los electrones orbitan alrededor del núcleo creando otro momento magnético conocido como la contribución orbital. Se puede entender el momento magnético de un átomo como una magnitud vectorial, suma de estas dos contribuciones para todos los

electrones. La imanación de un material es la suma vectorial de todos los momentos magnéticos que componen el material.

Una vez descrita la procedencia del magnetismo en un material magnético es necesario definir los diferentes tipos de materiales magnéticos que aparecerán en este estudio:

- Los materiales ferromagnéticos (FM) son aquellos en los que sus momentos magnéticos atómicos se ordenan de forma cooperativa en la misma dirección y sentido.
- Los materiales antiferromagnéticos (AFM) son aquellos en los que los momentos magnéticos atómicos son opuestos, de manera que el momento magnético neto es nulo.
- Los materiales paramagnéticos (PM) son aquellos en los que los momentos no interactúan entre ellos y se encuentran desordenados.
- Los materiales diamagnéticos son aquellos cuyos átomos no presentan momento magnético.

A continuación, en la Figura 11 se presentan curvas de imanación típicas en función del valor del campo magnético externo aplicado H ($M(H)$) de diferentes tipos de materiales. Las curvas $M(H)$ dan información sobre la remanencia, la coercitividad y la saturación. La remanencia es la imanación que tiene un material cuando no hay campo aplicado. La coercitividad provee información sobre la intensidad del campo a aplicar para revertir su imanación. La saturación es el valor máximo de imanación que puede alcanzar el material.

Como se puede comprobar en la Figura 11 los materiales ferromagnéticos tienen una alta coercitividad y saturación, mientras que los paramagnéticos tienen una coercitividad y remanencia nulas.

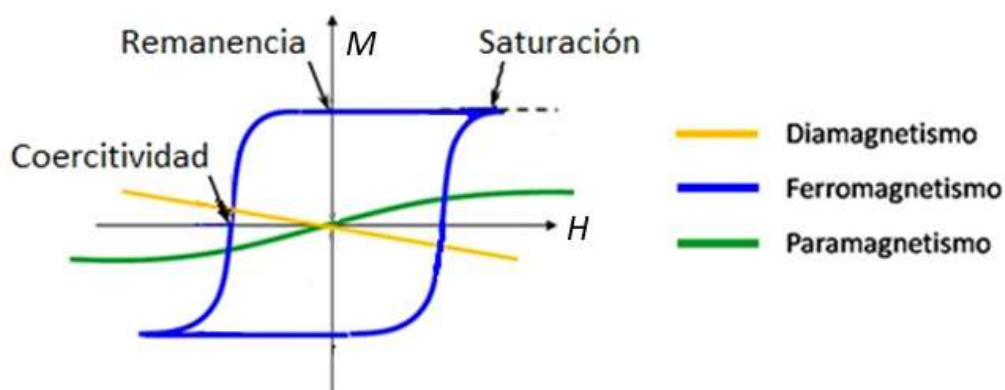


Figura 11: Curvas de imanación $M(H)$ según el tipo de material. En el eje horizontal se indica el campo magnético al que el material es sometido (H) y en el vertical la imanación que presenta el material (M). Se ha indicado la remanencia, saturación y coercitividad [17].

En la Figura 12 se presentan las curvas de imanación típicas en función de la temperatura $M(T)$. A partir de las curvas $M(T)$ se puede determinar la temperatura de Curie del material que se está midiendo, esta es la temperatura por encima de la cual los momentos magnéticos se desalinean.

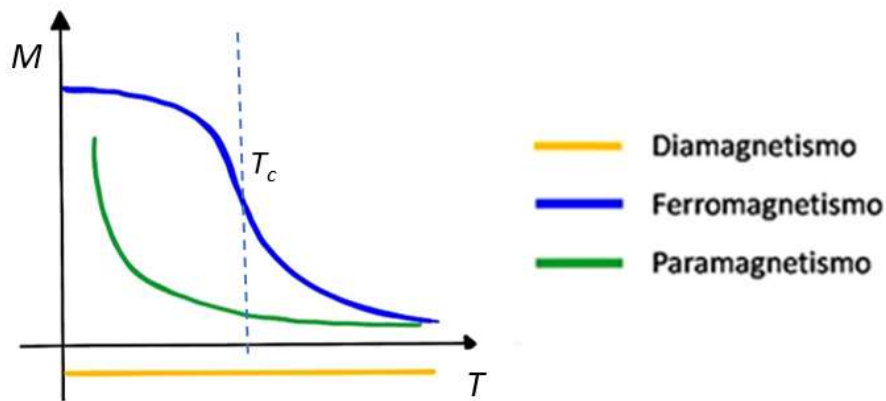


Figura 12: Curvas de imanación en función de la temperatura $M(T)$ para un material diamagnético, ferromagnético y paramagnético. En el eje horizontal se indica la temperatura aplicada (T) y en el vertical la imanación (M) que presenta el material. Se ha indicado la temperatura de Curie (T_c) para el material ferromagnético. Elaboración propia.

En un material ferromagnético a baja temperatura la interacción entre los momentos magnéticos atómicos hace que estos estén alineados y la imanación sea alta. A medida que aumenta la temperatura la interacción magnética es menos efectiva y la imanación disminuye conforme se calienta. Una vez se alcanza la temperatura de Curie se pierde el orden magnético y la imanación disminuye como se puede observar en la Figura 12.

En los materiales paramagnéticos, por otra parte, no hay interacción entre los momentos magnéticos. Por lo tanto, no hay ordenamiento inducido por la interacción magnética entre átomos para ninguna temperatura. Los materiales paramagnéticos presentan una imanación baja comparada con los FM y deben su dependencia térmica a que, a medida que la temperatura sube, el efecto del campo magnético externo aplicado (que tiende a alinear los momentos, pero sin llegar a conseguir colinealidad para los campos típicamente alcanzables en el laboratorio) es cada vez es menos efectivo.

Por último, los materiales diamagnéticos no presentan dependencia con la temperatura, por ello su imanación permanece constante.

Se presenta a continuación una introducción básica al momento magnético del Co (solo spin, la contribución orbital se considera despreciable). En los óxidos de cobalto, el ion cobalto puede presentar diversos estados de oxidación: Co^{2+} , Co^{3+} y Co^{4+} , y en cada estado de oxidación, a su vez, los iones pueden presentar distintas

configuraciones (llamadas High Spin (HS) o Low Spin (LS)) en función de cómo los electrones van llenando los orbitales del átomo [18].

Dependiendo del estado de oxidación que presenta el Co y dependiendo de si el llenado de orbitales es HS o LS el momento magnético neto variará.

A continuación, en la Figura 13 se encuentran cómo se llenan los orbitales para cada ion dependiendo de si es configuración HS o LS.

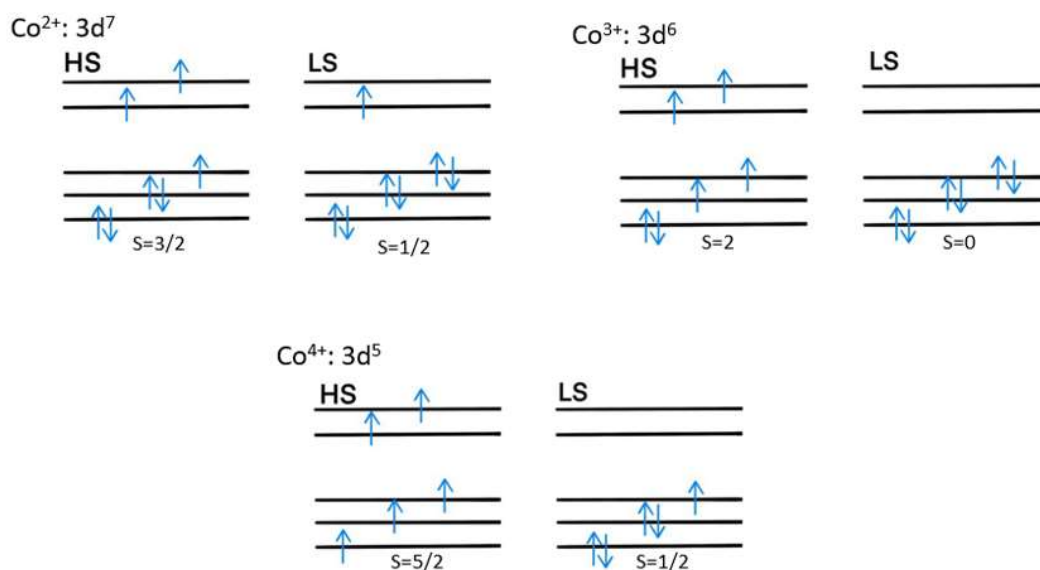


Figura 13: Disposición de los electrones en los orbitales de un Co^{2+} , Co^{3+} y Co^{4+} para la configuración LS y HS y referida a la última capa ocupada 3d. Los electrones están representados por flechas azules donde el sentido de las flechas indica el espín del electrón (hacia arriba o hacia abajo). Las líneas horizontales representan los orbitales del átomo. Dependiendo si la configuración adoptada es HS o LS la posición de los electrones y su espín variará. El valor de s es el espín neto de cada configuración. Elaboración propia.

Como se puede ver en el esquema, en todos los casos el spin teórico (y también el momento magnético neto real) del ion cobalto es positivo, excepto para la combinación de Co^{3+} con LS donde es nulo.

Finalmente, es preciso nombrar que el IrO_2 es un paramagneto con un momento magnético de iridio muy pequeño ($<0.1 \mu_B$).

4. Calibración y crecimiento de láminas de IrO₂ dopado con Co

En este trabajo se van a estudiar láminas delgadas de IrO₂ dopadas con distintas cantidades de Co. Para la creación de estas láminas es necesario conocer la cantidad de material que se va a depositar de Ir y Co dependiendo de las potencias aplicadas desde las fuentes de alimentación a los magnetrones, es decir, los ritmos de crecimiento del iridio y del cobalto. A mayores potencias la cantidad de material depositado y por tanto el espesor será mayor. El espesor de las láminas se controlará con el tiempo total de deposición. Una vez conocidos los ritmos de crecimiento es posible realizar láminas con distinta cantidad de Ir y Co. Para conocer los ritmos de crecimiento del Ir y del Co se ha realizado una calibración que se detallará a continuación.

4.1. Calibración del Iridio

Para conseguir muestras de IrO₂ dopadas con una distinta cantidad de cobalto (es decir Ir_{1-x}Co_xO₂) se va a mantener fija la potencia del Ir y se variará la potencia del Co, de forma que se obtengan láminas con cantidades de Co entre el 5 y el 60 %.

En trabajos previos se ha observado que, a potencias mayores de 10 W, para las condiciones de atmosfera que se van a utilizar, parte de lo depositado sería Ir metálico y por lo tanto se tendría una fase espuria dentro de la lámina, que no es deseada [6]. Por otro lado, usar una potencia muy baja para el Ir (entre 4 y 6 W) impone la necesidad de usar potencias muy bajas en el Co cuando se quieren muy bajos porcentajes de dopaje de Co y estas son difíciles de conseguir con las fuentes de alimentación utilizadas en el estudio. Además, los ritmos de crecimiento cambian poco para bajas potencias, resultando más difícil conseguir muestras con un dopaje preciso. En vista de estos resultados se ha decidido fijar la potencia de Ir en 8 W como potencia óptima para crear IrO₂ en el equipo.

Como se mencionó anteriormente se ha realizado una técnica de sputtering reactivo y, por lo tanto, aunque los átomos desprendidos del blanco sean de Ir metálico estos reaccionarían con el oxígeno depositándose un óxido. En la Figura 14 se encuentra una medida de XRR realizada a una lámina de IrO₂ y su ajuste para una muestra crecida durante 10 minutos a 8W. Del ajuste se obtiene que esta muestra tiene un espesor de 27,3 nm, por lo tanto, el ritmo de crecimiento del IrO₂ será 2,7 nm/min.

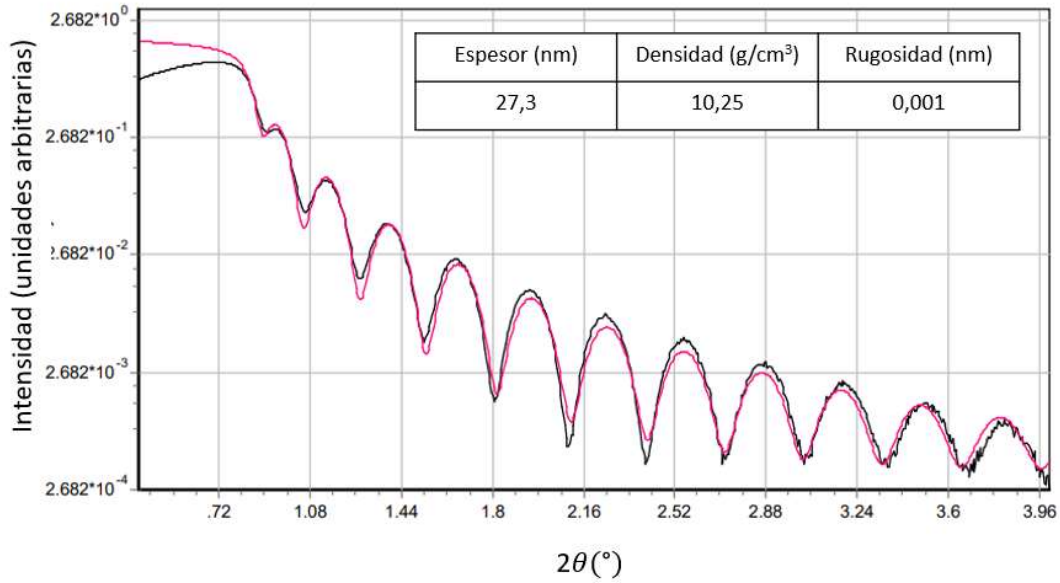


Figura 14: Medida XRR de una lámina de IrO₂ crecida a 8W durante 10 minutos. La curva de color negro es el patrón de reflectividad obtenido en la medida y la curva de color rojo es la reflectividad simulada por el programa Leptos para realizar el ajuste y obtener el espesor, densidad y rugosidad.

4.2. Calibración del cobalto

A diferencia del Ir no se han realizado pruebas anteriores de deposición de Co con el equipo de sputtering utilizado en este trabajo. Sin embargo, si se tiene en cuenta la experiencia de crecimiento con Cr en el que se necesitan rangos de potencia amplios, será necesario realizar una calibración para el crecimiento del Co más detallada. Es decir, se crecerán láminas de CoO_x en un rango de potencias amplio.

Para la calibración del Co se han realizado varias láminas variando la potencia entre 8 y 70 W. No se han podido utilizar potencias inferiores a 8W debido a que las fuentes de alimentación no entregaban una potencia menor y, aunque se han utilizado potencias mayores de 70 W, no se ha podido medir el espesor debido a que la cantidad de material depositado es demasiado alto para medirlo con el equipo de XRR utilizado. En la Tabla 1 se puede observar los parámetros utilizados para crecer cada muestra, además de los espesores, densidades obtenidas y la velocidad de deposición calculada a partir del tiempo y el espesor medido con XRR.

Potencia (W)	Tiempo (min)	Espesor (nm)	Densidad (g/cm ³)	Velocidad de deposición (nm/min)
8	30	7	6,1	0,22
13	40	15	6,1	0,37
30	10	10	6,1	1,00
40	20	21	6	1,05
50	5	9	6,1	1,75
60	10	39	5,5	3,94
70	10	84	5,7	8,37

Tabla 1: Calibración del Co. En las primeras columnas se sitúan las potencias y tiempos utilizados para la síntesis de las láminas de CoO_x, seguido del espesor y densidad medidos con XRR y la velocidad de deposición calculada al dividir el espesor y el tiempo.

En la Figura 15 se encuentra un ejemplo de medida de reflectividad realizada para la calibración del óxido de cobalto (CoO_x). Se ha medido 21 nm para una muestra crecida durante 20 minutos a 40W.

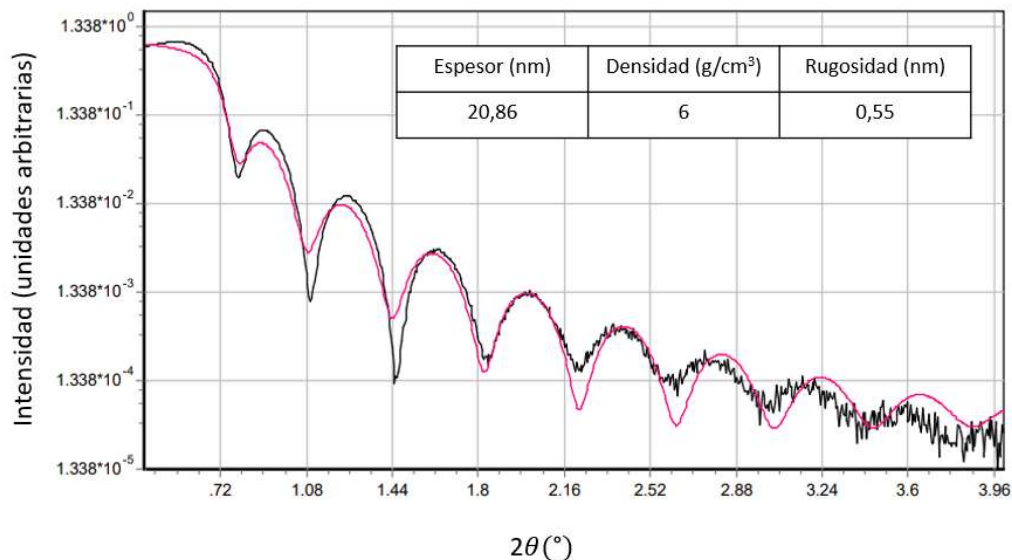


Figura 15: Medida XRR de una lámina de óxido de cobalto (CoO_x) crecida a 40W durante 20 minutos.

Una vez obtenido el espesor y con ello la velocidad de deposición del CoO_x se ha representado la dependencia de la velocidad con la potencia en la Figura 16. Esta dependencia es posible ajustarla con una función exponencial con la que es posible interpolar los valores de ritmo de deposición para cualquier potencia entre 8 y 70 W.

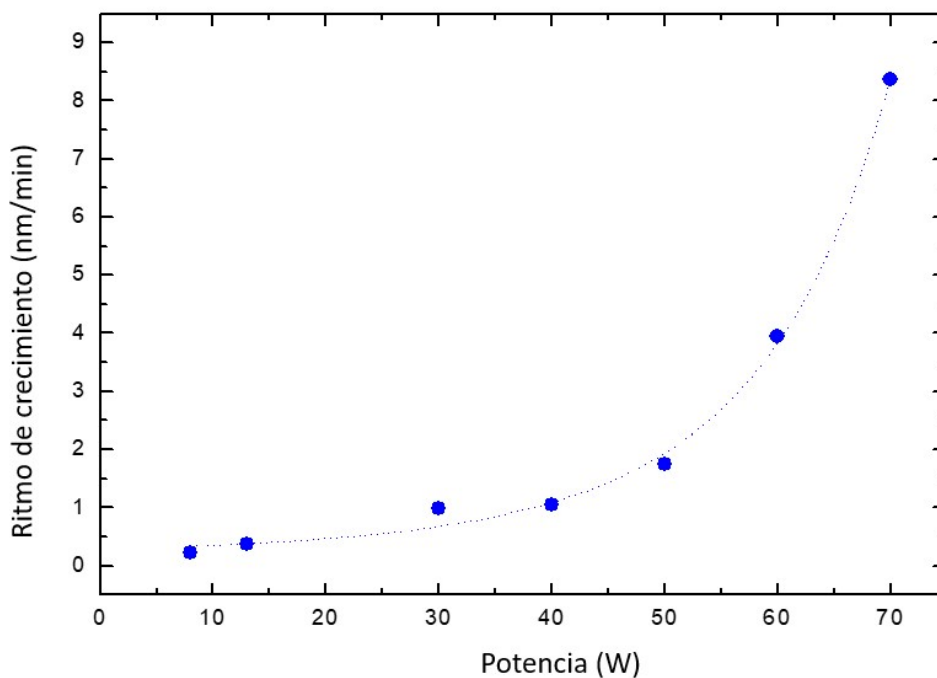


Figura 16: Dependencia de la velocidad de crecimiento de las láminas de IrO₂ dopadas con Co con la potencia aplicada en la fuente. Los símbolos son puntos experimentales, la línea de puntos es la estimación de la dependencia extrapolada para todo el rango de potencias.

4.3. Determinación de los ritmos de crecimiento

Una vez realizada la calibración es posible estimar las potencias necesarias para obtener materiales con distintos porcentajes de Co. Es necesario indicar que para realizar esta estimación se asumirá una equivalencia entre ritmos de crecimiento y número de átomos depositados. Si los ritmos de crecimiento guardan una relación de, por ejemplo, 3:1, se asumirá que la cantidad de átomos depositados de Co e Ir también guardan esta proporción. Como se verá en la caracterización composicional esta asunción funciona razonablemente bien porque las desviaciones de los porcentajes nominales son pequeños frente al rango de dopajes sondeando.

Para estudiar la influencia del Co en el IrO₂ se ha propuesto crecer muestras con un amplio rango de dopajes de Co: 7 %, 10 %, 15 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 % y 60 %. Una vez precisado el porcentaje de material que se quiere depositar y por lo tanto el ritmo de crecimiento correspondiente, es posible estimar la potencia a aplicar para el Co a partir de la gráfica de calibración de la Figura 16.

Por ejemplo, para la lámina con un 20 % de Co, multiplicando el ritmo de crecimiento del IrO₂ (2,7 nm/min) por el porcentaje de Co y dividiéndolo entre el del Ir se obtiene el ritmo de crecimiento del Co:

$$\begin{aligned} \text{Ritmo de crecimiento de Co (20 \%)} &= \frac{2,7 \frac{\text{nmIrO}_2}{\text{min}}}{0,8 \% \text{ de IrO}_2} \cdot 0,2 \% \text{ de Co} \\ &= 0,68 \text{ nm Co/min} \end{aligned}$$

Una vez conocido el ritmo de crecimiento del Co se obtiene la potencia a aplicar en el Co a partir de la Figura 16, que es de 30 W.

El tiempo utilizado para crecer cada muestra variará con el fin de obtener siempre un espesor de aproximadamente 80 nm. Este tamaño es un valor de compromiso: suficientemente fino para poder medir el espesor en el difractómetro y suficientemente grueso para maximizar la respuesta magnética y la posibilidad de identificar picos de difracción. Para su cálculo se ha dividido el espesor deseado entre la suma de los ritmos de crecimiento de ambos materiales. A continuación, se muestra el ejemplo para el caso de 20 % Co:

$$\text{Tiempo(min)} = \frac{80}{2,7 \text{ nm IrO}_2/\text{min} + 0,68 \text{ nm Co/min}} = 23 \text{ min}$$

5. Resultados y discusión

Realizada la calibración se han fabricado las láminas de IrO₂ dopadas con los porcentajes de Co deseados. Posteriormente se han realizado varias medidas para obtener datos sobre la estructura y magnetismo. A continuación, se discutirán los resultados obtenidos.

5.1. Láminas de IrO₂ dopadas con Co

Se han crecido ocho láminas de IrO₂ con diferente cantidad de Co entre 7 y 60 % y se han medido sus espesores y densidades antes y después de someterlas al tratamiento térmico en la mufla, Tabla 2. Se han elegido estos valores de concentración para cubrir un rango amplio en el estudio. Además, a bajas potencias se han realizado un número de láminas mayor en un intento de maximizar las láminas cristalinas a estudiar y previendo que las muestras solo sean cristalinas para pequeños porcentajes.

En el caso del depósito de IrO₂ (IrO₂ es el único óxido IrO_x estable en fase sólida [6]) estudios anteriores indican que a temperatura ambiente se deposita un material con un grado de cristalinidad insuficientemente bueno para ser observado con el equipo, por ello se ha decidido aplicar el tratamiento térmico.

Co (%)	Potencia Ir (W)	Potencia Co (W)	Tiempo (min)	Muestras depositadas		Muestras recocidas	
				Espesor (nm)	Densidad (g/cm ³)	Espesor (nm)	Densidad (g/cm ³)
7	8	7	27	76	10,9	71	10,9
12	8	13	24	80	10,4	77	10,7
15	8	21	26	86	10,1	83	10,4*
20	8	30	22	80	10,1	71	10,8
30	8	40	20	82	9,3	73	9,9*
40	8	50	16	70	9,4	64	9,7*
50	8	55	15	103	8,2	99	8,4
60	8	60	12	-	-	76	8,5

Tabla 2: Lista de láminas de Ir_{1-x}Co_xO₂. En primer lugar, se encuentran las condiciones de crecimiento de potencia y tiempo utilizada y posteriormente el espesor y densidad medidos mediante reflectividad. La mayoría de los datos se han obtenido mediante un proceso de fitting con Leptos, los datos con (*) han sido obtenidos mediante simulación. Los datos de espesor y densidad para 60 % solo están disponibles tras el recocido.

Se han realizado medidas de SEM y EDS en todas las láminas fabricadas y de espectroscopía de rayos X (XPS) en algunas muestras seleccionadas. Los análisis de las medidas de EDS y XPS permiten conocer la cantidad de cobalto que se ha depositado en la lámina. Tanto las medidas como los análisis de las mismas han sido realizados por los técnicos responsables de los equipos correspondientes en el Servicio General de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza. Por lo tanto, estas no forman parte del trabajo de fin de grado, sino que se han añadido con el objetivo de complementar los datos actuales.

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos para los porcentajes de Co según los dos análisis. En la primera columna se encuentran los valores estimados de cantidad de Co que se iba a depositar con la potencia y el tiempo utilizados.

Co (% Nominal)	XPS (%)	EDS (%)
7	4	12
12	-	18
15	19	26
20	-	31
30	36	39
40	-	43
50	48	70
60	-	71

Tabla 3: Porcentaje de Co de las láminas de IrO₂ dopadas con Co. En la primera columna se encuentran la cantidad de cobalto estimada a partir de las condiciones de crecimiento utilizadas. Los porcentajes obtenidos con XPS y SEM son medidas posteriores.

Los datos obtenidos tanto de XPS como de EDS se alejan del resultado esperado. Los resultados obtenidos con el XPS varían entre un 2 y un 6 % de Co y para los resultados obtenidos con el EDS entre un 3 y un 20 % de Co. Las diferencias entre los valores obtenidos mediante XPS y EDS imponen barras de error de hasta el 12 %. Los valores absolutos del dopaje de Co, por lo tanto, solo se han podido determinar con una precisión de $\pm 12\%$, pero queda confirmada la progresividad del aumento del Co.

A continuación, se presenta en la Figura 17 una de las imágenes tomadas con el SEM. Esta imagen muestra el tamaño de los granos que pueden ser medidos a partir de la escala localizada en la parte inferior de la imagen. No se ha realizado un estudio a fondo de la imagen, pero a partir de esta se puede concluir que el tamaño medio de los granos es menor de 20 nm siendo la muestra policristalina.

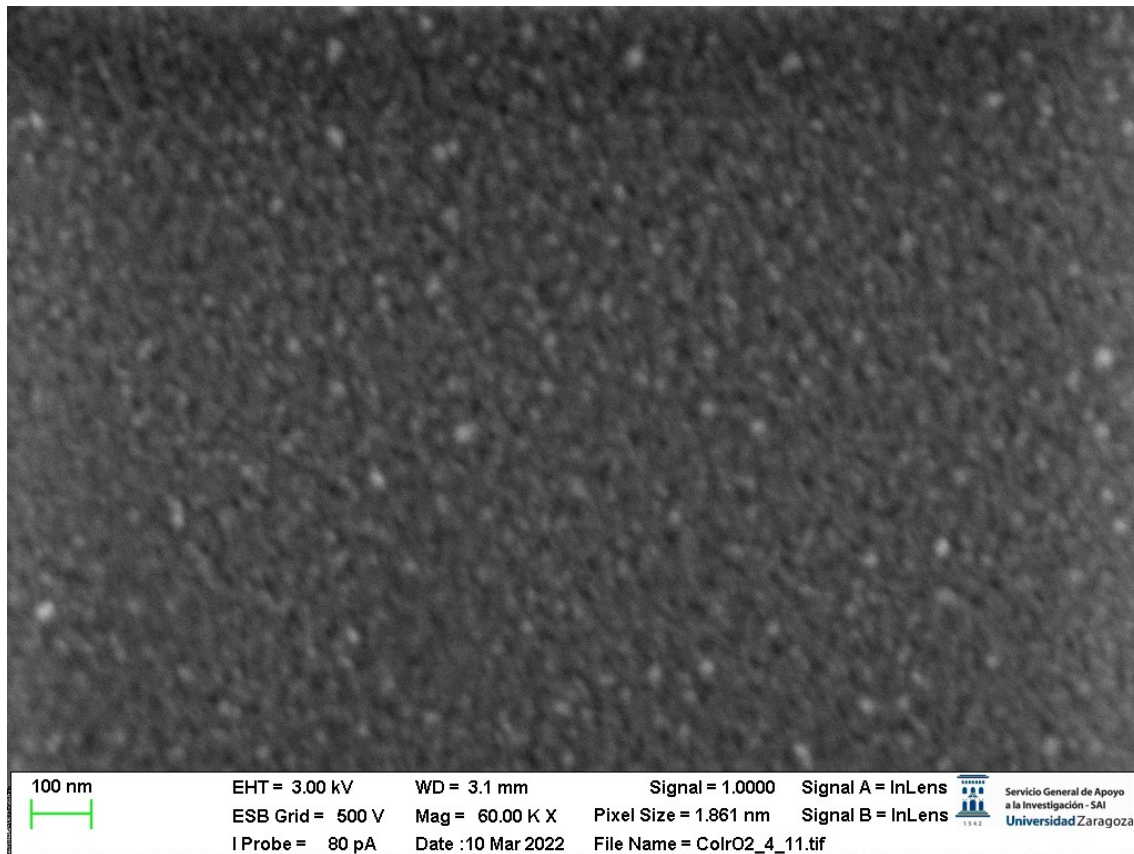


Figura 17: Imagen de la superficie tomada con el SEM para una lámina de IrO_2 dopada con un 12 % de Co donde se puede observar la disposición y tamaño del grano.

5.2. Análisis XRR

En la Figura 18 se encuentra el valor del espesor de las muestras antes y después de someterlas al tratamiento térmico. Como se ha mencionado anteriormente los tiempos utilizados en crear cada lámina se han calculado con el fin de obtener un espesor aproximado de 80 nm. Las medidas realizadas con XRR tienen como fin confirmar estos valores.

En todos los casos es apreciable una disminución del espesor después del tratamiento térmico debido principalmente a una disminución de la porosidad, como se verá más adelante la densidad también aumenta. Se ha comprobado en otros estudios reducciones parecidas del espesor [6].

En los casos de 15 y 40 % se presentan desviaciones del espesor buscado, una vez analizado el protocolo utilizado en sus crecimientos se han encontrado desviaciones en las potencias utilizadas, donde estas se alejaron entre 4 y 3 W de la potencia necesaria, ello explica la diferencia obtenida en el espesor.

En el caso de 50 % de Co se ha obtenido un dato atípico con un espesor mayor del esperado, pero no se conoce que podría haber causado este efecto.

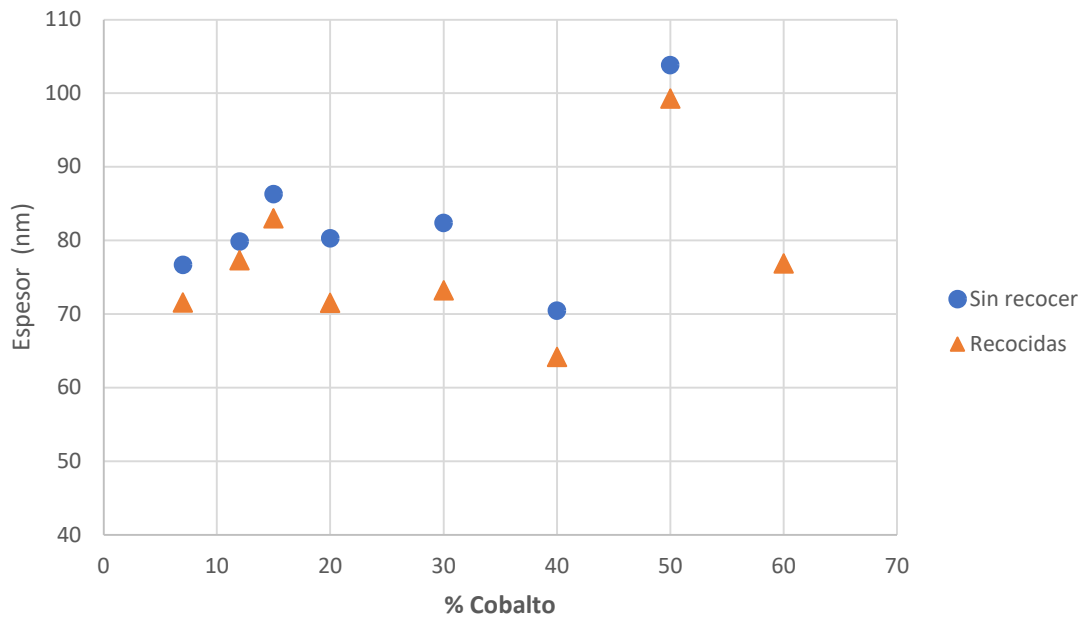


Figura 18: Espesores de las láminas de IrO_2 dopadas con Co antes y después del tratamiento térmico. Se han representado los espesores antes del tratamiento térmico con círculos y los espesores tras el tratamiento térmico con triángulos.

Un ejemplo ilustrado de la disminución del espesor con el tratamiento térmico se puede obtener al comparar los datos obtenidos en el análisis de XRR para la lámina de IrO_2 dopada con un 20 % de Co antes y después de someterla al tratamiento térmico, Figura 19 y Figura 20. Se puede observar que la periodicidad aumenta tras el tratamiento, es decir el espesor disminuye.

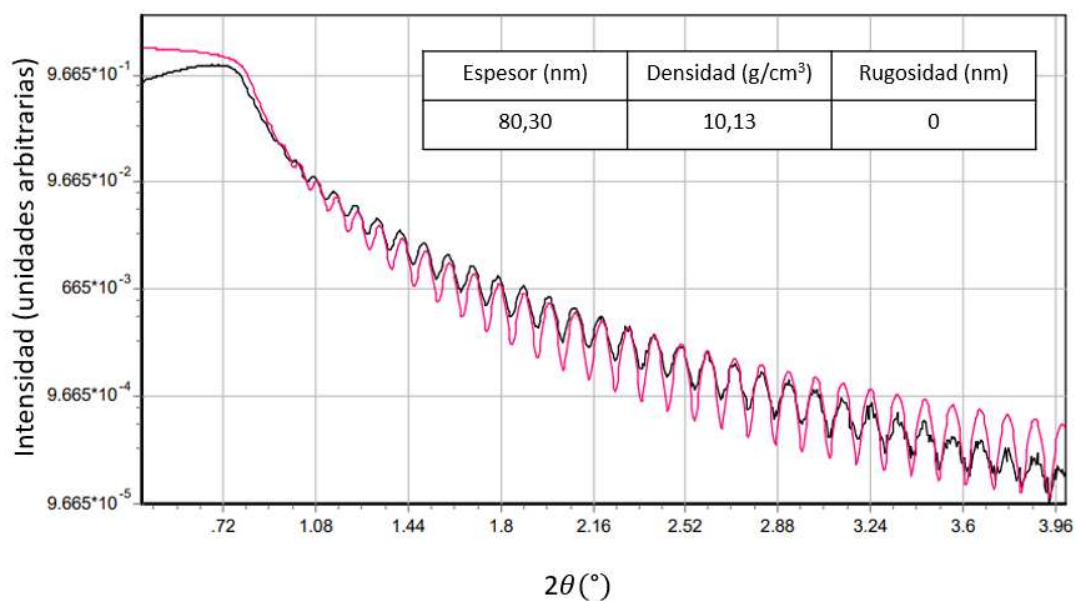


Figura 19: Medida de XRR para una lámina de IrO₂ dopada con un 20 % Co antes del tratamiento térmico.

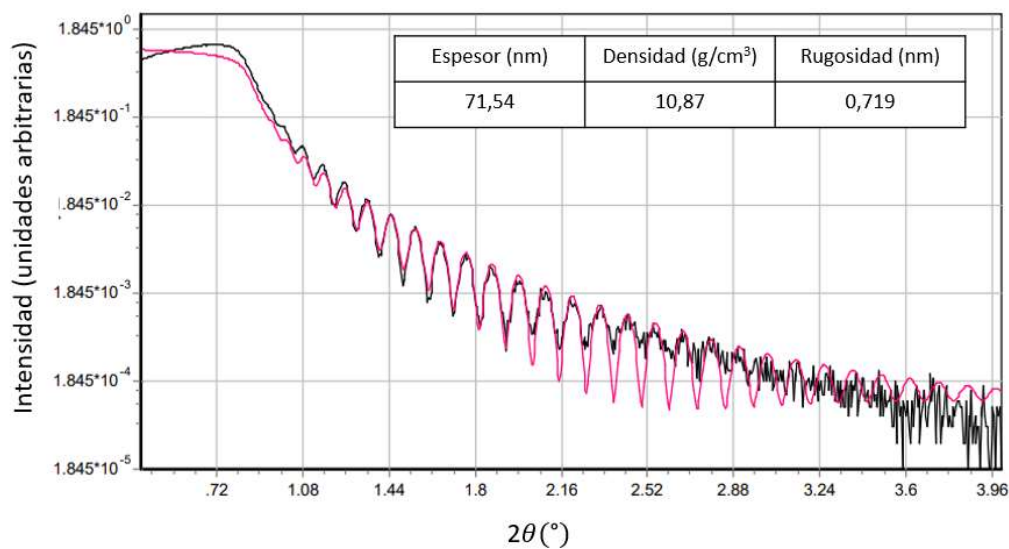


Figura 20: Medida de XRR para una lámina de IrO₂ dopada con un 20 % Co después del tratamiento térmico.

En la Figura 21 se encuentra la variación de la densidad antes y después del tratamiento térmico. Es apreciable una disminución de la densidad al aumentar la cantidad de Co. La dependencia lineal que se observa parece indicar que efectivamente hay una evolución progresiva de la cantidad de Co. Este

comportamiento es debido a que el peso del Co es menor que el del Ir, por ello al aumentar la cantidad de Co la densidad es menor.

Por otro lado, es apreciable un aumento de la densidad tras el tratamiento como era de esperar, pues al someter las láminas a altas temperaturas aumenta la cristalinidad, la porosidad disminuye y el espesor disminuye, es decir el material “se comprime”. También se ha observado asimismo un aumento de la rugosidad. Este es un resultado típico al pasar de un amorfo a un policristalino.

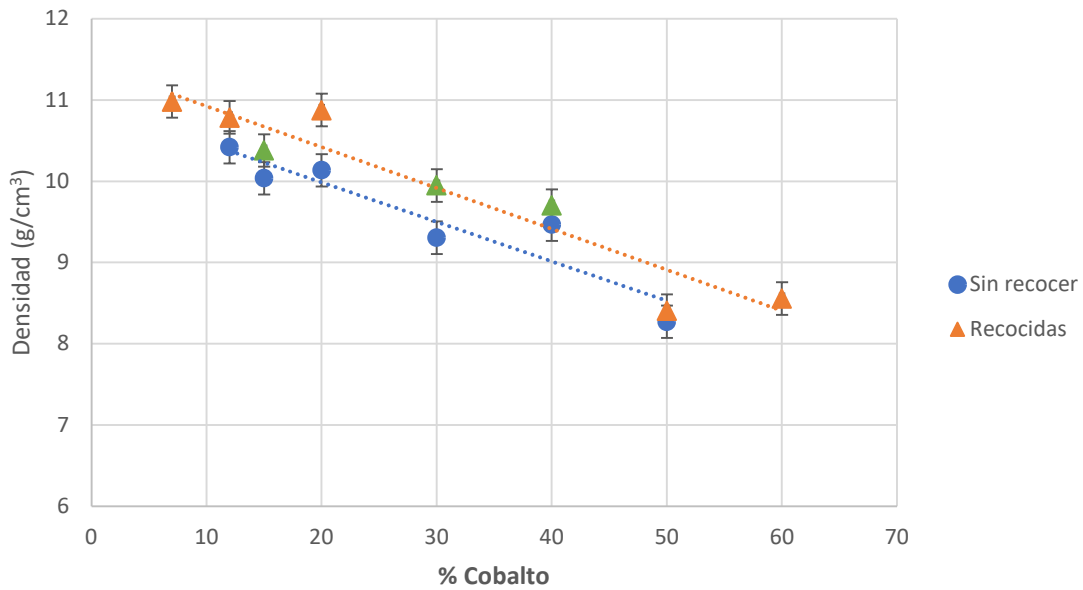


Figura 21: Densidades de las láminas de IrO_2 dopadas con Co antes del recocido (círculos azules) y después del recocido (triángulos naranjas), los valores de color verdes se han obtenido por simulación.

5.3. Análisis XRD

A continuación, en la Figura 22 se muestran las curvas XRD de las láminas tras el tratamiento térmico. La curva con un 0 % de Co es la medida realizada a un material puro de IrO_2 obtenida de la referencia [6].

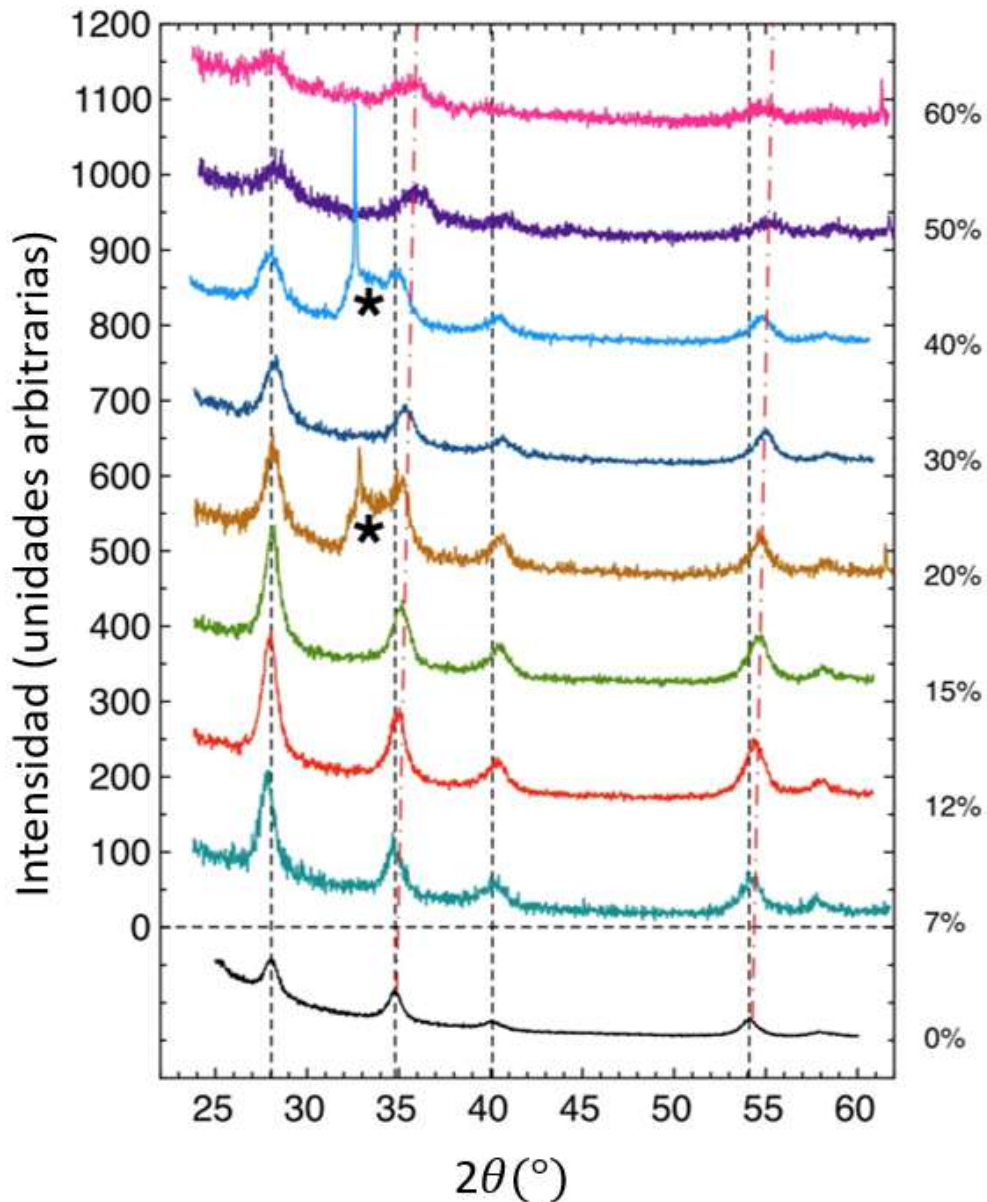


Figura 22: Patrones de difracción de XRD de las láminas con diferentes porcentajes de Co. La figura ha sido realizada desplazando cada medida un valor constante de intensidad. Los picos muy estrechos y con hombros a su derecha identificados con * se corresponden con contribuciones del sustrato de silicio y no deben ser tenidos en cuenta durante el análisis. A la derecha de cada curva se indica el % de Co presente en cada muestra.

Los picos de todas las muestras son los mismos que para el IrO_2 , pero desplazados gradualmente según se incrementa el % de Co. Es decir, la estructura de todas las muestras se corresponde a la del rutilo que presenta el IrO_2 , correspondiente al grupo espacial $P42/mnm$. Además, con el desplazamiento progresivo de los picos se puede concluir que en este caso los átomos de Co entran en la red del rutilo y sustituyen a los átomos de Ir. Si hubiese crecido la estructura cristalográfica del CoO o Co_3O_4 , las fases más estables de los óxidos de Co, el patrón de los picos sería como los que se

muestran en la Figura 23. Por lo tanto, parece que las láminas de IrO_2 dopadas con Co se encuentran en una sola fase, pero no es descartable la existencia de pequeños clusters de CoO o Co_3O_4 que, por el hecho de ser muy pocos o muy pequeños o de muy baja cristalinidad podrían no ser detectados.

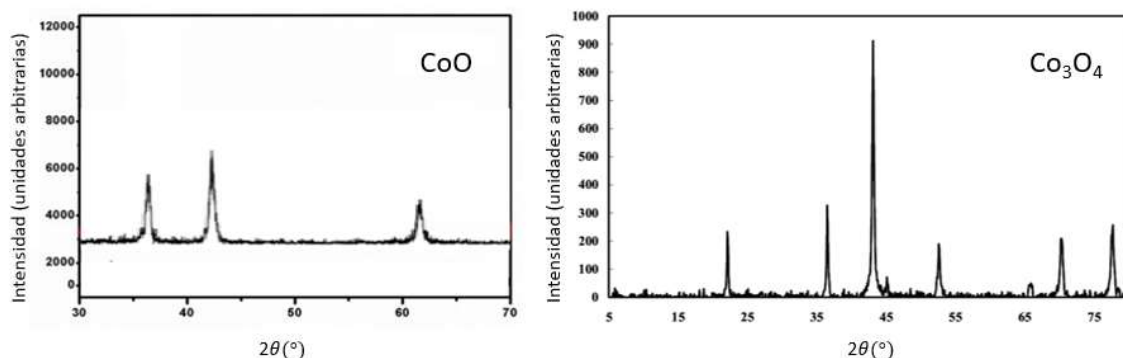


Figura 23: Patrón de difracción XRD para una muestra de CoO y Co_3O_4 . Fuente [19][20].

Como se ha expuesto anteriormente este método no es capaz de medir el contenido amorfo del material por lo que no es posible descartar la existencia de una fase adicional amorfa.

Por otro lado, las reducciones observadas de la intensidad con el contenido de Co sugieren una disminución de la cristalinidad.

En la Figura 24 y Figura 25 se presentan los parámetros de celda a y c respectivamente. Estos valores se han obtenido a partir de las medidas realizadas de XRD y con ayuda del programa Fullprof [13]. Se puede apreciar una disminución lineal de los parámetros de celda con el contenido de Co para los parámetros a y c. La disminución del parámetro de celda sugiere que, como se ha visto anteriormente, iones de Co están entrando dentro de la estructura del IrO_2 y sustituyendo al Ir, de forma que el volumen de la red disminuye. Además, la entrada de Co en la red se hace de forma progresiva: a mayor % de Co los parámetros de celda disminuyen de forma lineal. Con un 60% de Co los iones siguen entrando sin apreciarse una saturación de la red.

La disminución de la intensidad de los picos de difracción al aumentar la concentración de Co conlleva una mayor influencia del ruido, por lo que el cálculo de la posición de los picos se verá dificultado y el error cometido será mayor. Por este motivo es posible apreciar valores con una gran desviación como es el caso del 50% de Co en la Figura 24.

Es interesante analizar qué tipo de Co ha crecido ya que conociendo el ion de Co de las muestras se puede conocer si hay presencia de Ir^{4+} o de Ir^{5+} . Si analizamos el tamaño de los iones de la celda unitaria el Ir^{4+} presenta un radio iónico de 0,625 Å, mientras que Co^{4+} presenta 0,50 Å, Co^{3+} presenta 0,54 Å y Co^{2+} presenta 0,65 Å [21]. Por lo que

puesto que el tamaño de celda no está aumentando podemos descartar la presencia de Co^{2+} en la red. Sin embargo, pueden estar entrando iones de Co^{3+} o Co^{4+} puesto que estos son menores que los del Ir. Este comportamiento se ha visto con anterioridad al dopar IrO_2 con Cr, en donde los parámetros de la celda disminuían por la entrada de Cr^{4+} a la estructura del IrO_2 [10].

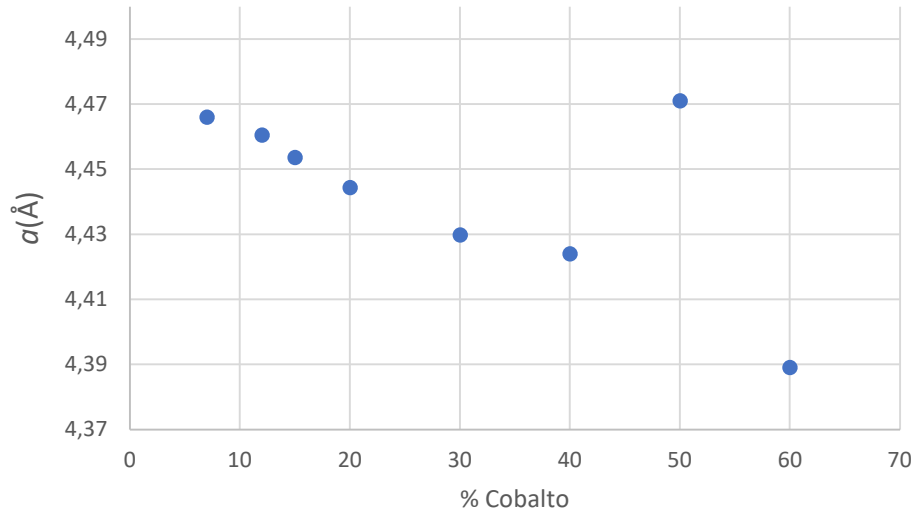


Figura 24: Evolución del parámetro de red a para las láminas de IrO_2 dopadas con Co con el contenido de Co.

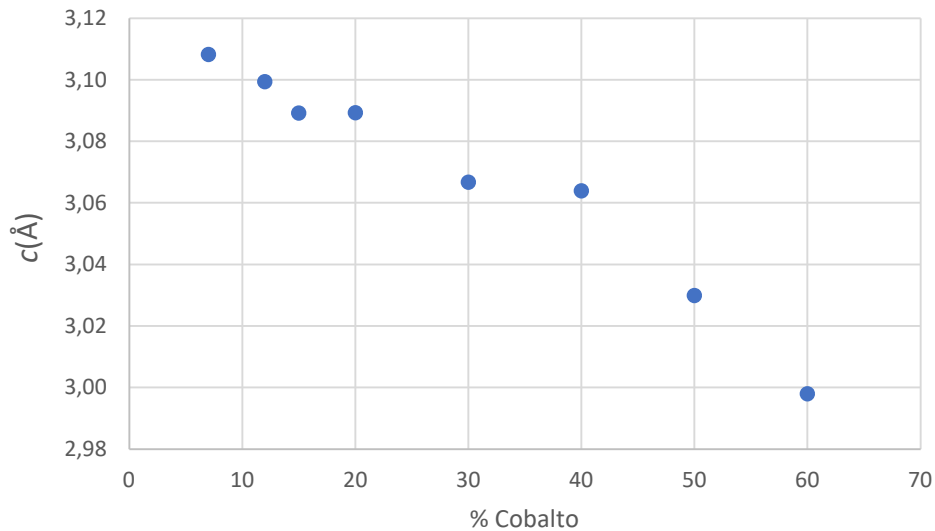


Figura 25: Evolución del parámetro de red c para las láminas de IrO_2 dopadas con Co con el contenido de Co.

En la Figura 26 se ha calculado el tamaño de grano a partir del ancho a media altura del pico como se indica en la sección 2.5. Según este análisis las láminas tienen un tamaño

medio de grano que oscila entre 81 Å para aquellas de menor Co (7% de Co) y 41 Å para las de mayor contenido de Co (60% de Co). Al aumentar el contenido de Co el tamaño medio del grano disminuye. Este comportamiento no es deseado puesto que indica una disminución de la cristalinidad. A pesar de ello es muy destacable el hecho de que el sistema mantiene cierta cristalinidad incluso para 60% de dopaje de Co.

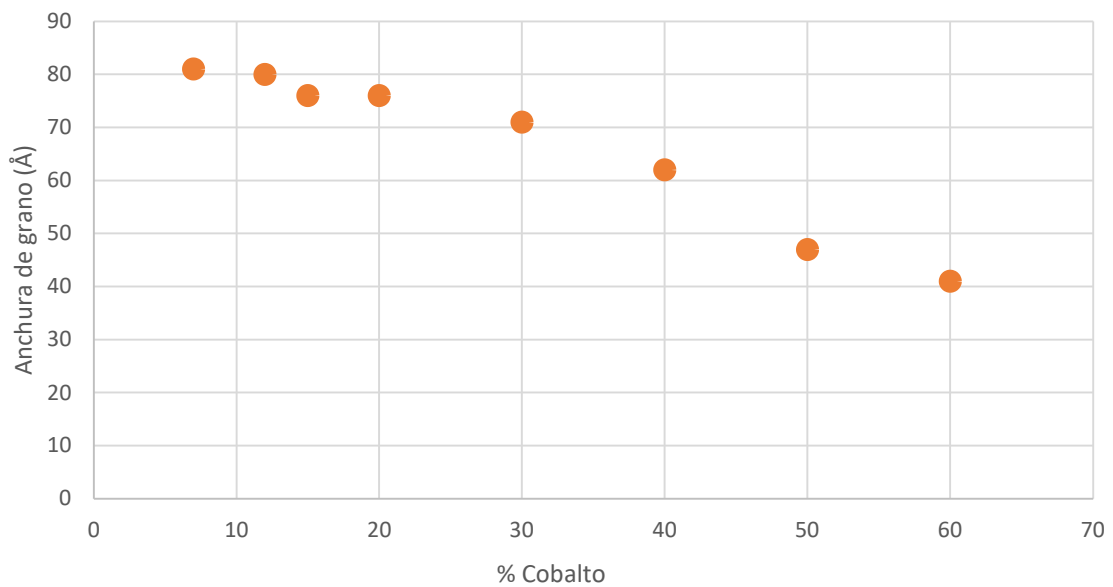


Figura 26: Tamaño de grano medio de las láminas de IrO_2 dopadas con Co en función de la cantidad de Co.

5.4. Caracterización magnética

Se han realizado medidas de SQUID de $M(H)$ y $M(T)$ con el fin de analizar la respuesta magnética de las láminas de IrO_2 dopadas con Co. Estas medidas solo se han hecho en aquellas muestras con un contenido de Co del 7, 12, 20, 40 y 50 %.

Todas las medidas se han normalizado para poder comparar sus valores. Para ello se ha medido el área de cada lámina y se ha dividido la imanación entre este valor. Por último, como no se ha conseguido el mismo espesor en todas las láminas se ha dividido la imanación normalizada entre el espesor de la muestra y multiplicado por 80 nm. De esta forma todos los resultados están referenciados a la misma área y espesor.

En la Figura 27 se puede observar las curvas de imanación dependientes del campo magnético aplicado de dichas muestras.

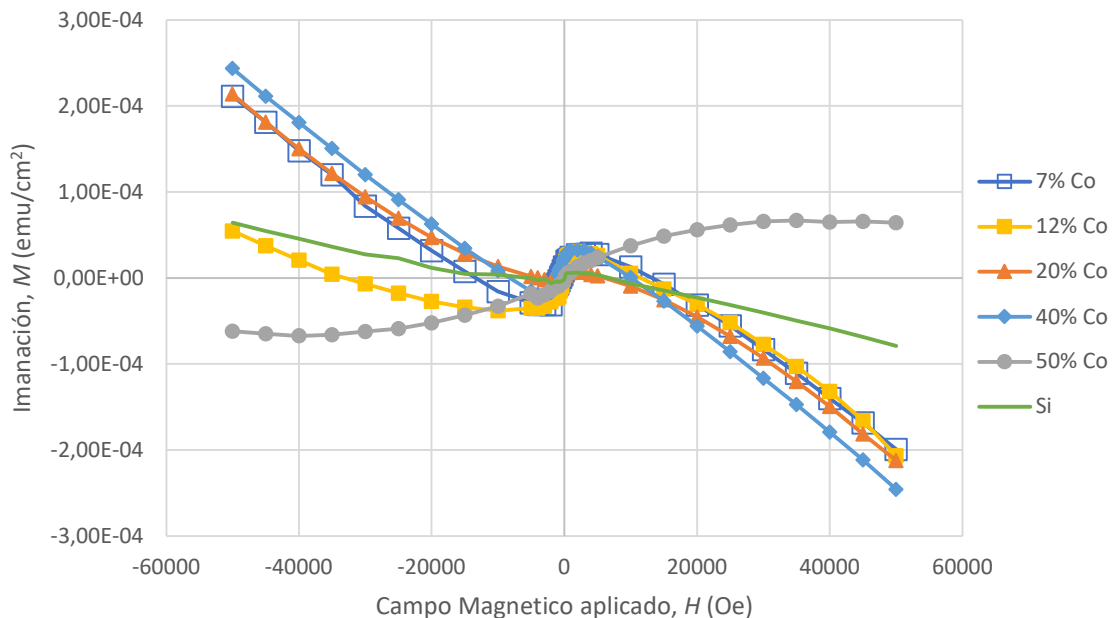


Figura 27: Curvas de imanación en función del campo magnético aplicado para láminas entre 7 y 50 % de Co. El eje horizontal mide el campo magnético aplicado en Oe a la muestra mientras que el vertical mide la imanación en emu/cm^2 del material.

En la Figura 27 también se encuentra representada la medida realizada a un sustrato de Si como el utilizado en el crecimiento de las láminas del trabajo. Como se puede comprobar los valores de imanación entre las láminas y el Si son muy parecidos, un indicador de que la señal magnética medida en su mayoría proviene del sustrato.

El Si aporta una señal diamagnética a la muestra. Dado que las láminas tienen una imanación pequeña, la contribución del sustrato influirá mucho en el resultado, por ello es deseable eliminarlo para el análisis.

En la Figura 28 se puede observar los resultados presentados en la Figura 27 una vez eliminada la contribución del silicio. Al comparar estas curvas $M(H)$ con las presentadas en la Figura 11 se puede comprobar que el comportamiento es el de un material paramagnético en todos los casos: dependencia lineal con H , ausencia de remanencia y coercividad y valores bajos de saturación.

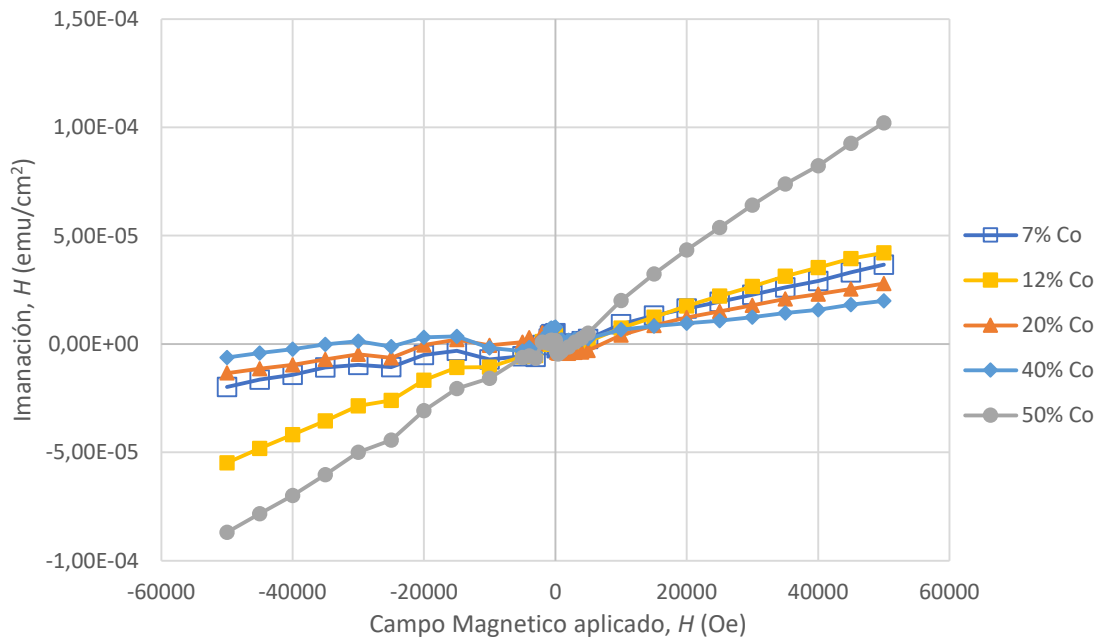


Figura 28: Curvas de imanación corregidas mediante la eliminación de la contribución del sustrato de silicio. El eje horizontal mide el campo magnético aplicado a la muestra mientras que el vertical mide la imanación del material.

Para ver más claramente el comportamiento PM, en la Figura 29 se puede comprobar que la imanación obtenida en la lámina de IrO_2 dopada con un 40 % de Co (una medida representativa respecto a las realizadas) es inferior a la obtenida en el caso de una lámina de IrO_2 dopada con un 50 % de Cr [10]. Esta lámina presenta un espesor similar a los estudiados y también una estructura rutilo donde los átomos de Cr sustituyen a los átomos de Ir.

El IrO_2 dopado con Cr muestra un comportamiento ferromagnético como el observado en la Figura 11 con un amplio campo coercitivo de 25.000 Oe y una imanación de remanencia de $1,77 \cdot 10^{-4} \text{ emu}/\text{cm}^2$. En comparación al ciclo típico de un ferromagnético, las muestras estudiadas en este trabajo presentan un campo coercitivo nulo y una imanación de remanencia de $1,88 \cdot 10^{-6} \text{ emu}/\text{cm}^2$.

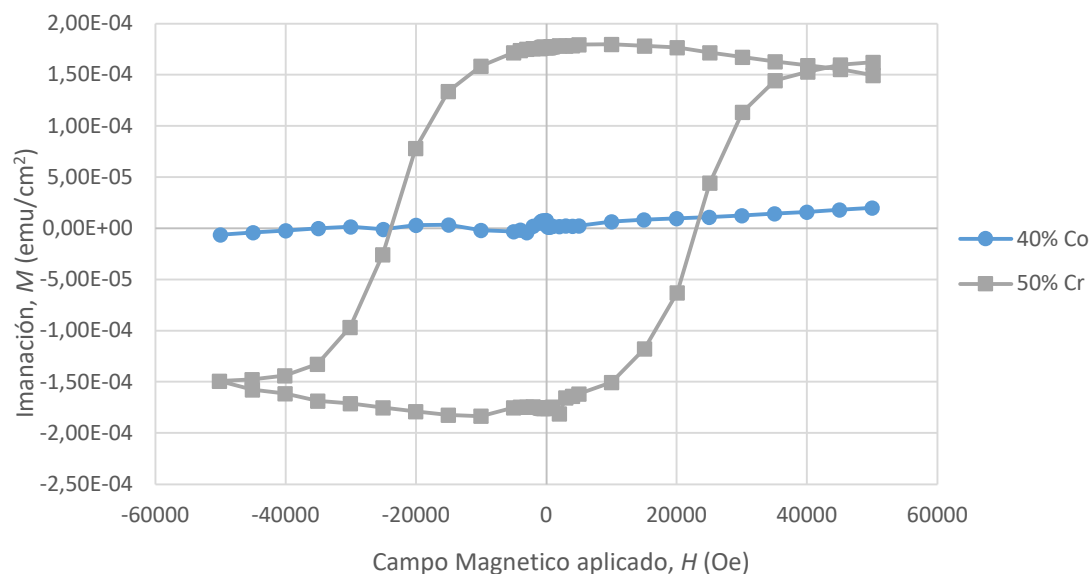


Figura 29: Comparación de las curvas de imanación entre dos láminas, IrO_2 dopado con un 40 % Co e IrO_2 dopado con un 50% Cr y mismo espesor.

En el $\text{Ir}_{0,6}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_2$ la imanación remanente indica un momento magnético neto de ~ 0.4 magnetones de Bohr por átomo de Cr. Este dato se puede utilizar para hacer una primera aproximación de los resultados esperables si el dopaje de Co hubiera dado lugar a un ferromagnético. Si el $\text{Ir}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ hubiera sido un material ferromagnético, y asumiendo un momento magnético de 1,6 magnetones de Bohr por átomo (correspondiente al Co metálico), se habría esperado un ciclo ferromagnético con unos valores de la imanación aproximadamente 4 veces mayores que los observados para el $\text{Ir}_{0,6}\text{Cr}_{0,4}\text{O}_2$. Como la imanación medida es mucho menor queda nuevamente descartado un comportamiento ferromagnético.

Por último, cabe señalar que era de esperar un aumento de la imanación, debido a que, al introducir átomos de Co, un material magnético, el magnetismo de la lámina aumentaría. Sin embargo, al variar el porcentaje de Co introducido en el sistema el magnetismo no ha aumentado de forma lineal como se esperaba, de hecho, no parece existir ninguna dependencia entre la imanación y la cantidad de Co.

Las diferencias en las pendientes de cada curva son debidas a diversas fuentes de errores en la medición como son un centrado deficiente de la muestra para realizar la medida de SQUID. Este problema se ha presentado en la mayoría de las muestras debido a que al tener una señal magnética débil es difícil centrar correctamente la muestra. Por otro lado, las impurezas en el sustrato o pequeños restos de la goma utilizada para fijar los sustratos durante el sputtering pueden provocar contribuciones magnéticas. Otra posible fuente de error es la corrección de los valores realizada al eliminar el silicio, pues esta no es perfecta y no todos los sustratos son iguales.

Como ya se ha visto en la sección 3, otra manera de caracterizar el comportamiento magnético de las láminas es a partir de las curvas $M(T)$. En la Figura 30 se han representado las curvas de variación de la imanación con la temperatura FC de un material ferromagnético, nuevamente el IrO_2 dopado con un 50 % de Cr, con el IrO_2 dopado con un 40 % de Co crecido en este trabajo.

Si comparamos ambas curvas con las presentadas en la Figura 12 es posible ver que la curva correspondiente al IrO_2 dopado con un 50 % de Cr se asemeja a la curva ferromagnética, mientras que la curva correspondiente al IrO_2 dopada con un 40 % (se ha añadido un inset donde observar mejor la evolución de la medida) se asemeja a la curva paramagnética.

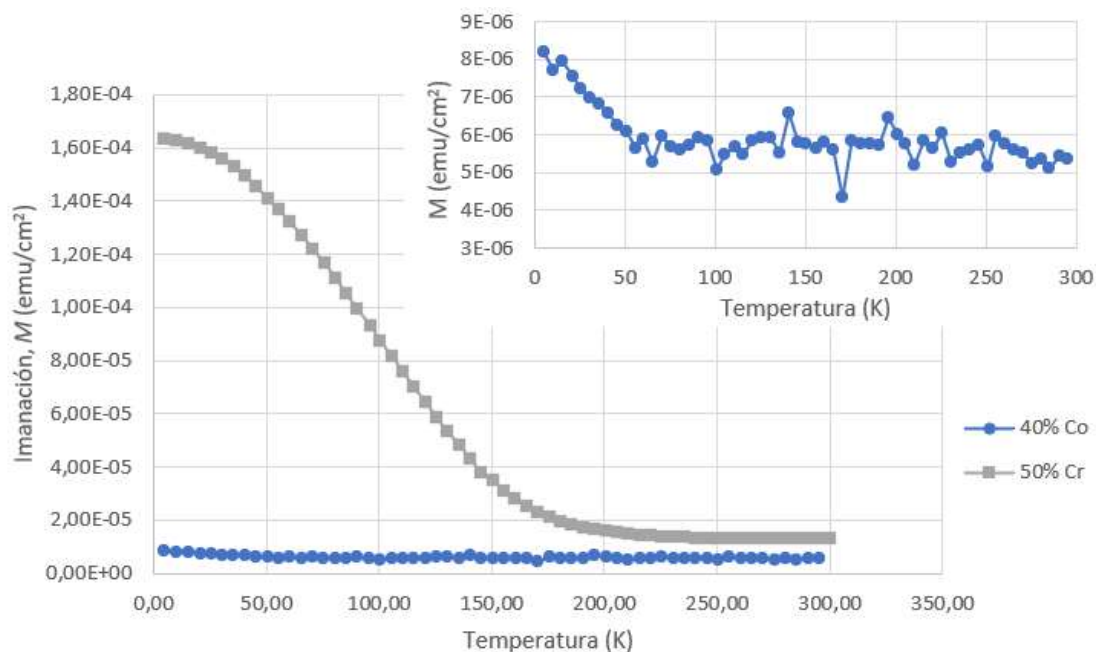


Figura 30: Comparación de una medida de SQUID FC de IrO_2 dopado con un 50 % de Cr y un IrO_2 dopado con un 40 % de Co. Se ha añadido un inset con un zoom de la medida realizada a la lámina dopada con Co.

En la Figura 31 se han representado las curvas $M(T)$ para aquellas laminas con un 12, 20, 40 y 50 % de cobalto. En todos los casos se observan valores bajos de la imanación, así como la dependencia térmica típica de los PM. Para estos valores no se ha eliminado la contribución del Si debido a que es un diamagnético. Por lo tanto, su contribución es una constante que al eliminarla no ayudaría a ver mejor los resultados.

Como en las curvas $M(H)$ de la Figura 28 no es apreciable una dependencia lineal con la cantidad de cobalto. Los valores aleatorios de la imanación con el contenido de Co son, de nuevo, el resultado de unos valores muy bajos de imanación en las láminas de $\text{Ir}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ combinados con la presencia de impurezas y pequeños errores de medida.

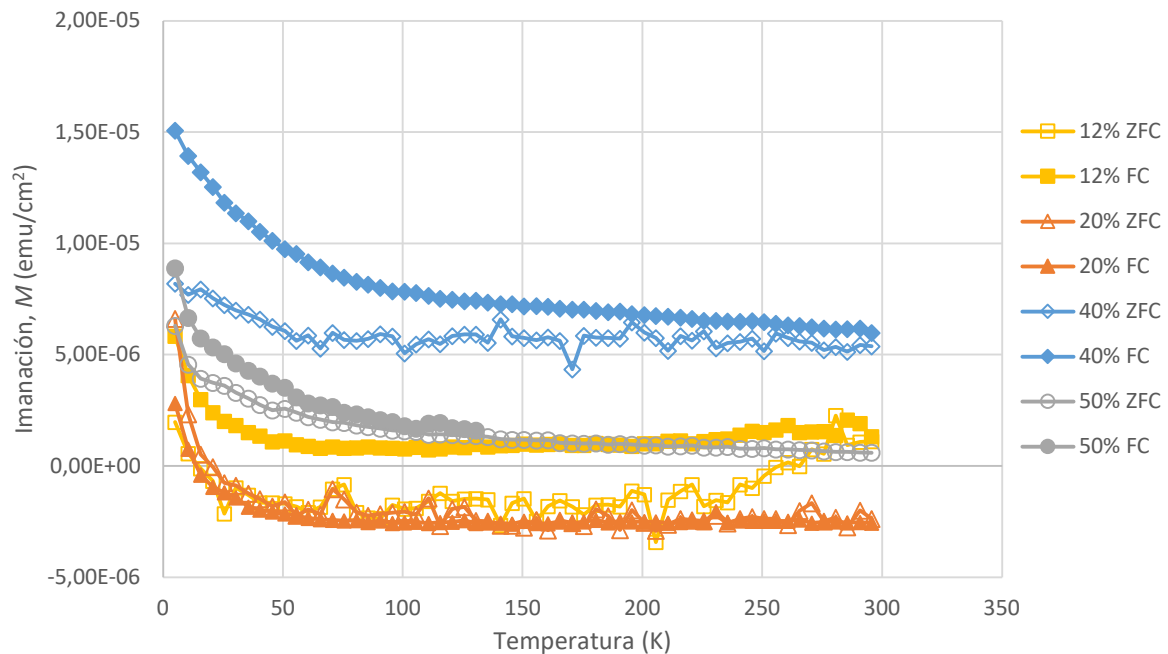


Figura 31: Momento magnético dependiente de la temperatura. Se han realizado dos tipos de mediciones de la imanación variando la temperatura; en primer lugar, mediciones de enfriamiento sin campo aplicado (ZFC), asociados con símbolos sin rellenar y, en segundo lugar, mediciones con un campo magnético aplicado de forma constante (FC), asociadas en la gráfica con los símbolos rellenos.

Una vez conocido el comportamiento magnético del material y descartada la presencia de un comportamiento ferromagnético, queda analizar si se ha formado Ir^{5+} .

Puesto que al introducir Co la imanación del material no ha aumentado significativamente se puede concluir que el estado de oxidación del Co formado ha sido Co^{3+} con un estado LS como el representado en la Figura 13. Conocido el estado de oxidación del Co se puede conocer si el Ir presente es Ir^{4+} o Ir^{5+} . Por ejemplo, para la lámina de IrO_2 dopada con un 50 % de Co es decir $\text{Ir}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ se conocen los estados de oxidación del Co (3+) y del O (-2) y por lo tanto como el estado de oxidación neto tiene que ser 0 es posible conocer el estado de oxidación del Ir con una simple ecuación:

$$x \cdot 0,5 + 3 \cdot 0,5 - 2 \cdot 2 = 0$$

$$x = 5$$

En consecuencia, el estado de oxidación del iridio es Ir^{5+} . Como se mencionó en la introducción la presencia de este ion es beneficioso puesto que, al tener un acoplamiento spin-orbita un 30% mayor que el Ir^{4+} [22], es esperable que convierta más eficientemente las corrientes de carga en corrientes de espín a través del efecto espín-Hall. Por lo tanto, es esperable conseguir una optimización al sustituir IrO_2 por $\text{Ir}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ en las memorias SOT-MRAM.

6. Conclusiones

Una vez analizados los resultados obtenidos al aplicar las diversas técnicas se han llegado a las siguientes conclusiones:

El análisis de la reflectividad de rayos X ha confirmado que las láminas crecidas han llegado a alcanzar el espesor buscado de 80 nm. Además, se ha comprobado que el tratamiento térmico ha reducido la porosidad ya que tras el tratamiento el espesor de las láminas ha disminuido entre 5 y 10 nm mientras que la densidad ha aumentado entre 0,3 y 0,7 g/cm³.

Por otro lado, en el análisis de la difracción de rayos X se ha visto que la estructura cristalina obtenida es la estructura tipo rutilo del IrO₂ y no se han encontrado fases con las estructuras típicas de los óxidos de cobalto. Respecto a los parámetros de celda se ha observado que estos disminuyen aproximadamente 0,02 Å cada 10 % de Co introducido, por lo tanto, debido a la disminución del volumen de celda queda descartada la presencia de iones Co²⁺ pudiendo estar presentes iones Co³⁺ o Co⁴⁺. También se ha visto que los tamaños de grano disminuyen entre 5 y 10 Å cada 10 % de Co introducido, es decir la cristalinidad se reduce.

Por último, en el análisis magnético se ha concluido que el comportamiento de las láminas de IrO₂ dopadas con Co se corresponde con un paramagnético tanto analizando las curvas $M(H)$ como las curvas $M(T)$. Por lo tanto, queda descartando el comportamiento ferromagnético.

Sin embargo, puesto que al aumentar la cantidad de Co la imanación de las láminas no ha aumentado es directo concluir que el óxido de cobalto formado tiene un estado de oxidación Co³⁺ con LS debido a que este es el único cuyo momento magnético neto es nulo. Puesto que el estado de oxidación se corresponde con Co³⁺ para las láminas de IrO₂ dopadas con un 50 % de Co el estado de oxidación del Ir debe de ser Ir⁵⁺.

Por lo tanto, con la realización de este estudio se ha encontrado un método para la sintetización de Ir⁵⁺ un ion apto para las memorias SOT-MRAM debido a que potencialmente es capaz de convertir las corrientes eléctricas en corrientes de espín de forma más eficiente.

Una posible vía para continuar investigando las características de este material sería analizar las láminas de IrO₂ dopadas con Co en un sincrotrón. Este análisis permitiría saber con exactitud con la cantidad de Ir⁵⁺ en el material y la cantidad de SOC que presentaría. Es decir, se podría conocer el grado de aplicación de este material en las memorias SOT-MRAM.

7. Referencias

- [1] "PMR, CMR y SMR: Qué es y como escribe los datos tu disco duro." <https://www.profesionalreview.com/2020/05/11/pmr-cmr-y-smr-que-es/> (accessed May 29, 2022).
- [2] C. Baraduc, M. Chshiev, and B. Dieny, "Spintronic Phenomena: Giant Magnetoresistance, Tunnel Magnetoresistance and Spin Transfer Torque," *Smart Sensors, Measurement and Instrumentation*, vol. 6, pp. 1–30, 2013, doi: 10.1007/978-3-642-37172-1_1.
- [3] "UMC and Avalanche Technology Partner for MRAM Development and 28nm Production | Avalanche Technology." <https://www.avalanche-technology.com/umc-and-avalanche-technology-partner-for-mram-development-and-28nm-production/> (accessed May 16, 2022).
- [4] X. Han, X. Wang, C. Wan, G. Yu, and X. Lv, "Spin-orbit torques: Materials, physics, and devices," *Applied Physics Letters*, vol. 118, no. 12, p. 120502, Mar. 2021, doi: 10.1063/5.0039147.
- [5] "Giro de electrones. Shutterstock." <https://www.shutterstock.com/es/image-vector/electron-spin-behaves-were-spinning-about-1945241416> (accessed May 29, 2022).
- [6] E. Arias Egado, "Growth and optimization of thin films based on iridium oxide for spintronics / Eduardo Arias Egado", Accessed: Apr. 23, 2022. [Online]. Available: <http://zagan.unizar.es>
- [7] E. Arias-Egido, M. A. Laguna-Marco, C. Piquer, R. Boada, and S. Díaz-Moreno, "Toward the Optimized Spintronic Response of Sn-Doped IrO₂ Thin Films," *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 10, Mar. 2019, doi: 10.1002/ADFM.201806754.
- [8] S. M. Loya-Mancilla *et al.*, "Modification of crystal anisotropy and enhancement of magnetic moment of Co-doped SnO₂ thin films annealed under magnetic field," *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, no. 1, pp. 1–7, Nov. 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-635.
- [9] M. En, C. Francisco, J. H. Cuevas, and M. D. F. Junio, "INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA MECÁNICA Y ELÉCTRICA".
- [10] E. Arias-Egido, M. A. Laguna-Marco, C. Piquer, J. Chaboy, G. Fabbris, and D. Haskel, "Growth and characterization of novel Ir_{1-x}CrxO₂ thin films," *Materials and Design*, vol. 196, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.MATDES.2020.109083.
- [11] "Bragg's Law." <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/quantum/bragg.html> (accessed May 29, 2022).
- [12] W. Bragg, *The crystalline state*,. New York: Macmillan, 1934.
- [13] "J. Rodriguez-Carvajal, 'Fullprof A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis,' Abstract of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, 1990, p. 127. - References - Scientific Research Publishing." Accessed: Apr. 27, 2022. [Online]. Available:

- [https://www.scirp.org/\(S\(351jmbntvnsjt1aadkposzje\)\)/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=868636](https://www.scirp.org/(S(351jmbntvnsjt1aadkposzje))/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=868636)
- [14] M. Yasaka, "X-ray thin-film measurement techniques." https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/Characterization/ReflectivityLab/X-ray%20thin-film%20measurement%20techniques_V_X-ray%20reflectivity%20measurement.pdf (accessed May 29, 2022).
- [15] A. Ulyanenko, "LEPTOS: a universal software for x-ray reflectivity and diffraction," <https://doi.org/10.1117/12.563302>, vol. 5536. SPIE, pp. 1–15, Oct. 21, 2004. doi: 10.1117/12.563302.
- [16] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering - Mario Birkholz*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. Accessed: Jun. 18, 2022. [Online]. Available: <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-3527310525.html>
- [17] "Repositorio Digital IPN: Efecto de diversos recubrimientos sobre la propiedades magnéticas de partículas superparamagnéticas de Fe₃O₄." <https://www.repositoriodigital.ipn.mx/handle/123456789/11799> (accessed Apr. 29, 2022).
- [18] B. Raveau and M. M. Seikh, *Cobalt Oxides: From Crystal Chemistry to Physics*. 2012. doi: 10.1002/9783527645527.
- [19] C. Jin *et al.*, "Si Doped CoO Nanorods as Peroxidase Mimics for Colorimetric Sensing of Reduced Glutathione," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 7, no. 16, pp. 13989–13998, Aug. 2019, doi: 10.1021/ACSSUSCHEMENG.9B02459.
- [20] M. I. Fadlalla, T. M. Nyathi, and M. Claeys, "Magnesium as a Methanation Suppressor for Iron- and Cobalt-Based Oxide Catalysts during the Preferential Oxidation of Carbon Monoxide," *Catalysts*, vol. 12, no. 2, 2022, doi: 10.3390/catal12020118.
- [21] D. C. Ghosh and R. Biswas, "Theoretical calculation of absolute radii of atoms and ions. Part 2. The ionic radii," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 4, no. 6, pp. 379–407, 2003, doi: 10.3390/I4060379.
- [22] M. A. Laguna-Marco *et al.*, "Electronic structure, local magnetism, and spin-orbit effects of Ir(IV)-, Ir(V)-, and Ir(VI)-based compounds," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 91, no. 21, p. 214433, Jun. 2015, doi: 10.1103/PHYSREVB.91.214433.
- [23] D. R. Lide, *Manual CRC de Química y Física (87^a ed.)*, 87th ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2006.

Anexos

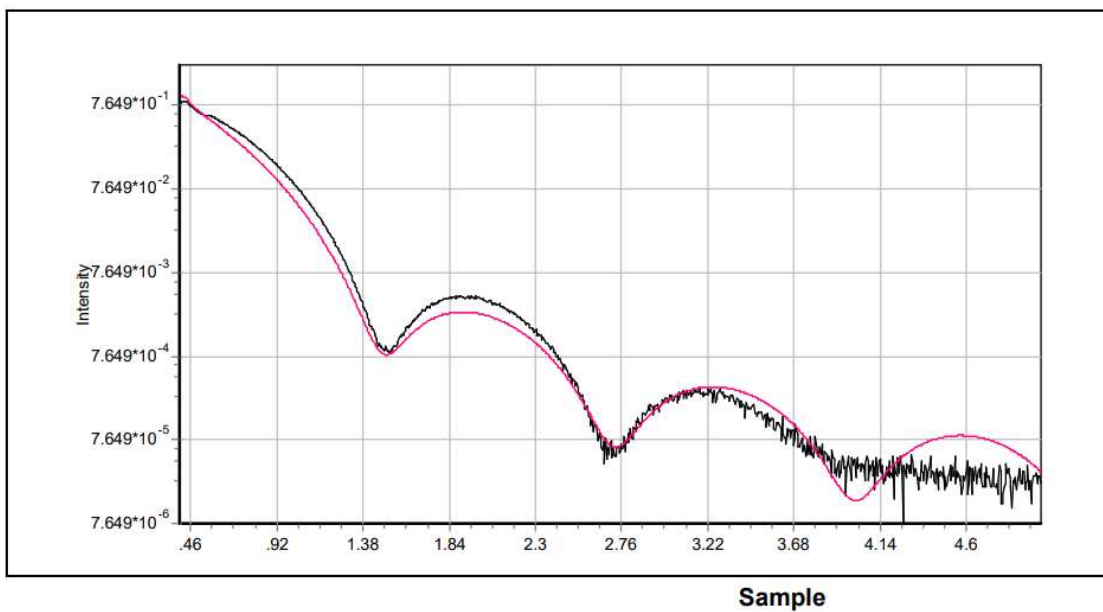
A. Medidas de reflectividad

Los siguientes datos se han obtenido mediante el análisis de las medidas de XRR con el programa Leptos [15], para cada una de las gráficas el eje vertical representa un valor arbitrario de la intensidad, mientras que el eje horizontal representa el ángulo 2θ (°).

1. Calibración del cobalto

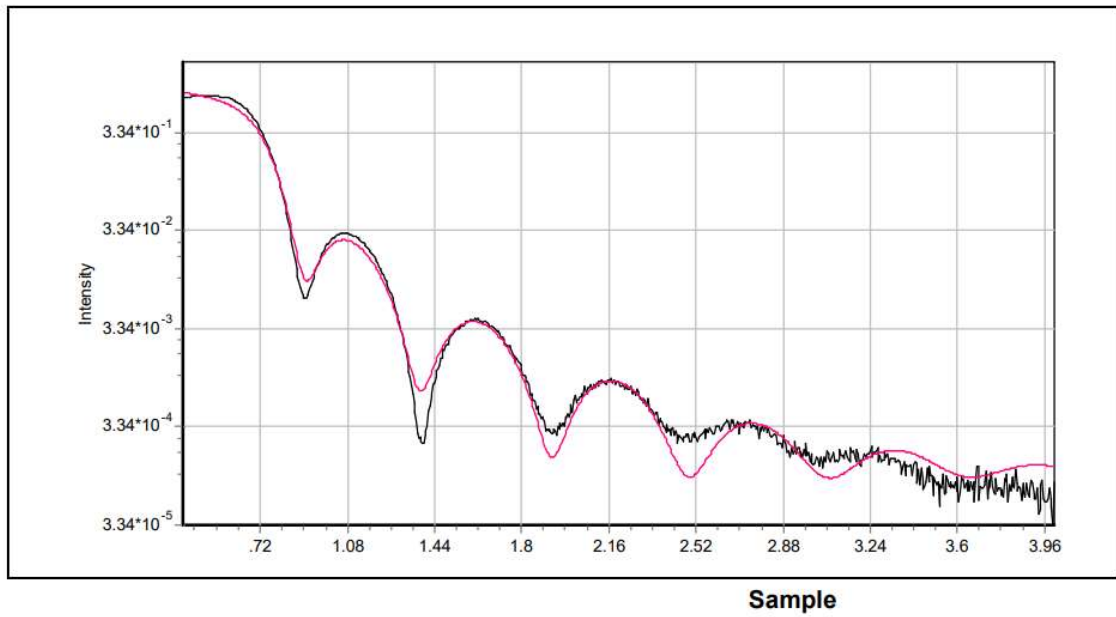
Para la calibración del Co, durante el crecimiento de algunas láminas, los tiempos que en un principio se estimaron no han resultado suficientes para crear láminas de un espesor adecuado para ser medidas con exactitud.

- Medida realizada a una lámina de CoOx crecida durante 30 minutos a 8W.



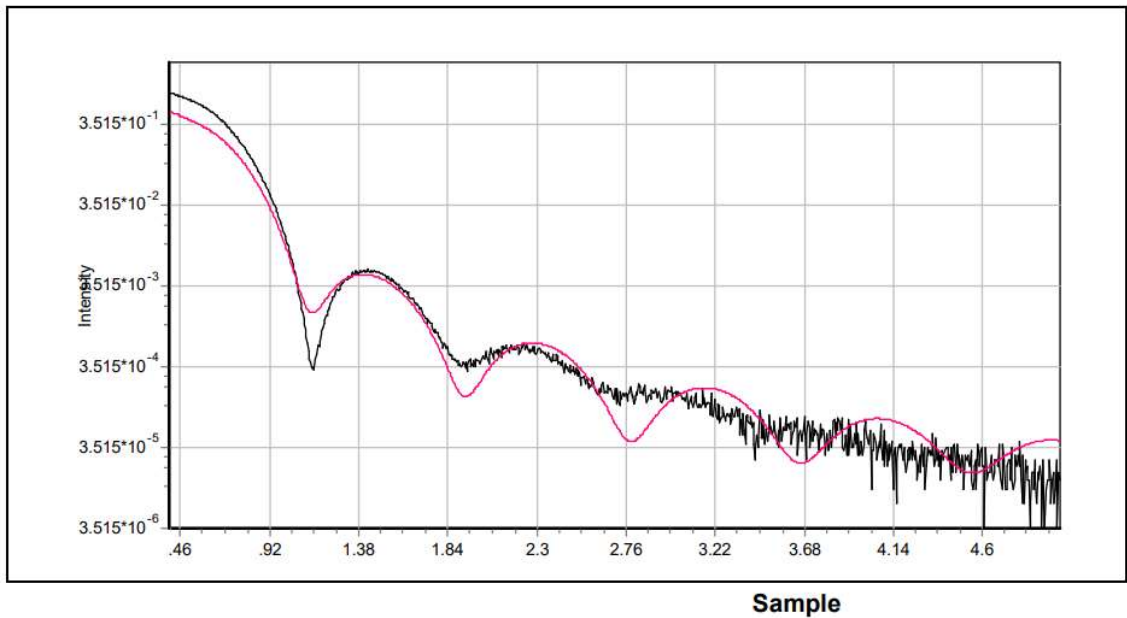
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	Co3O4	density	6.73	0.000	6.09780
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

- Medida realizada a una lámina de CoO_x crecida durante 40 minutos a 13W



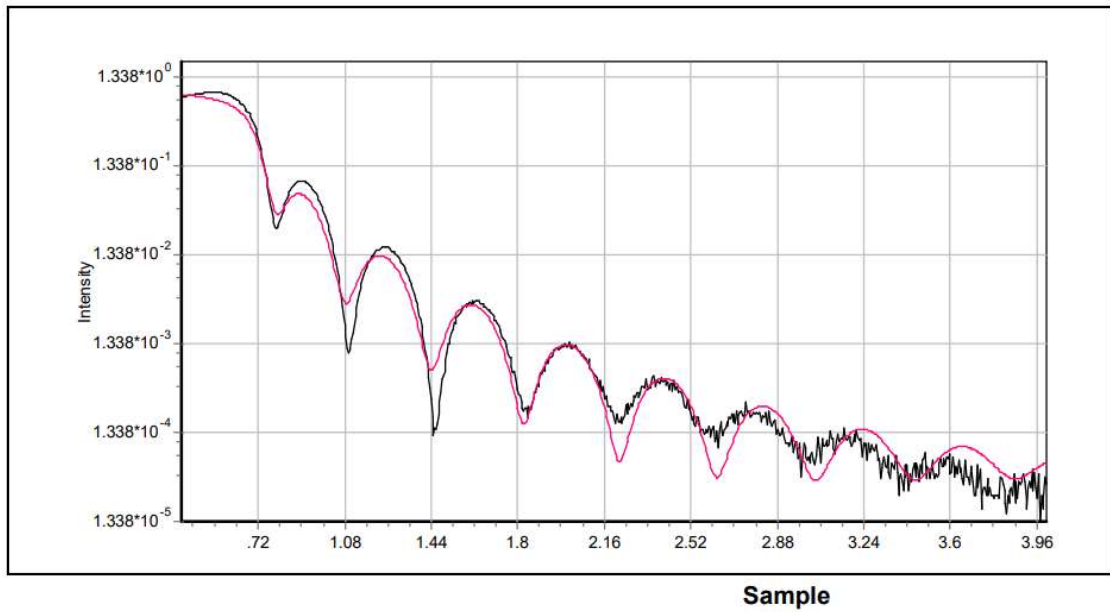
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	Co3O4	density	14.74	0.571	6.08737
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

- Medida realizada a una lámina de CoO_x crecida durante 10 minutos a 30 W



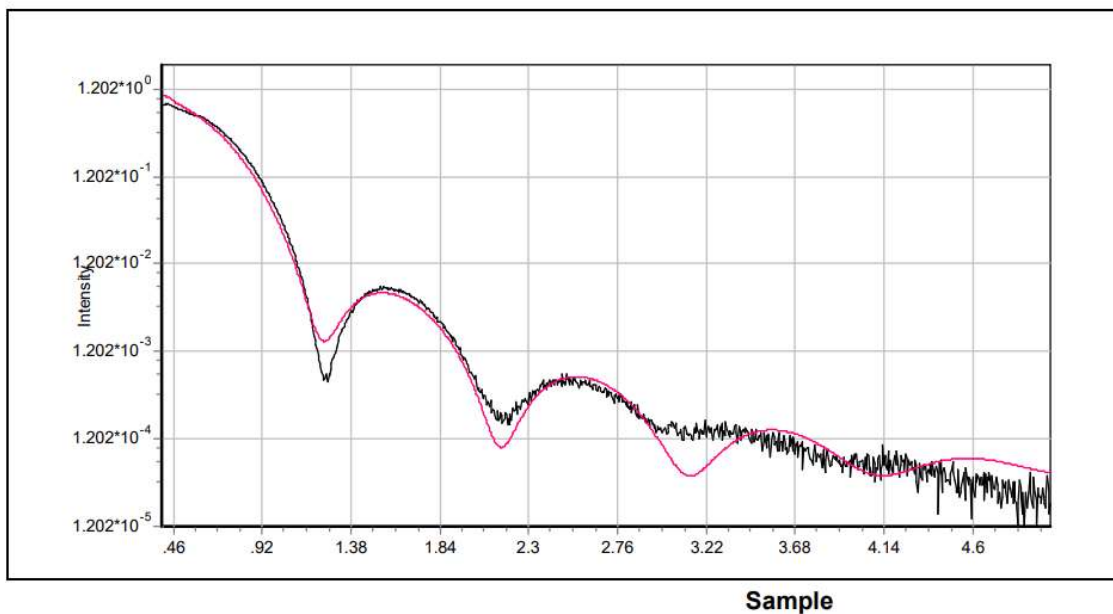
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	Co3O4	density	9.85	0.000	6.09000
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

- Medida realizada a una lámina de CoO_x crecida durante 20 minutos a 40 W



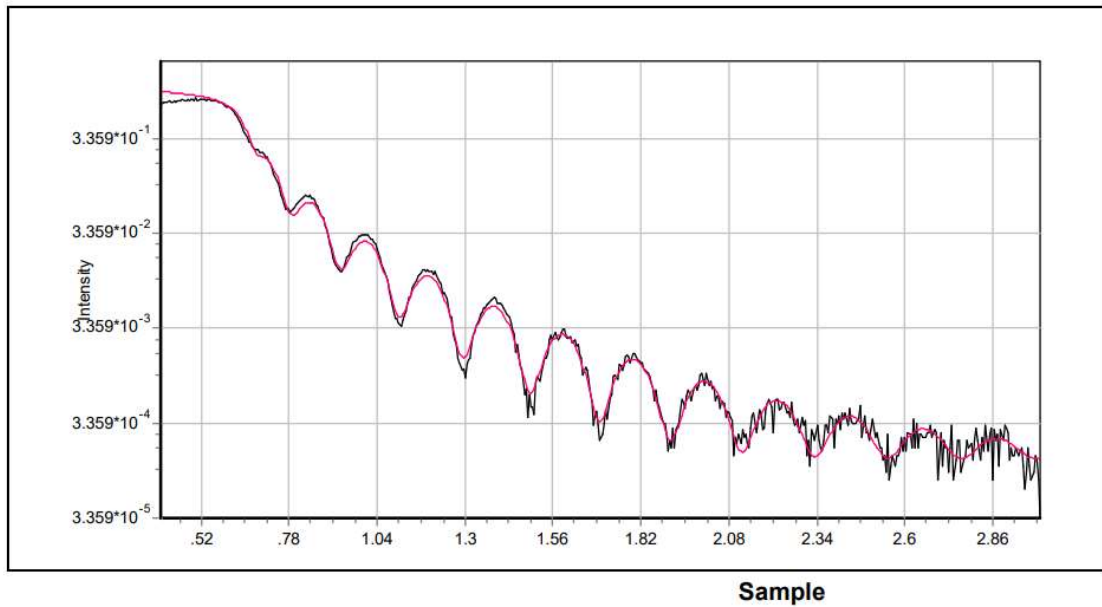
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	Co3O4	density	20.86	0.550	6.00000
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

- Medida realizada a una lámina de CoO_x crecida durante 5 minutos a 50W



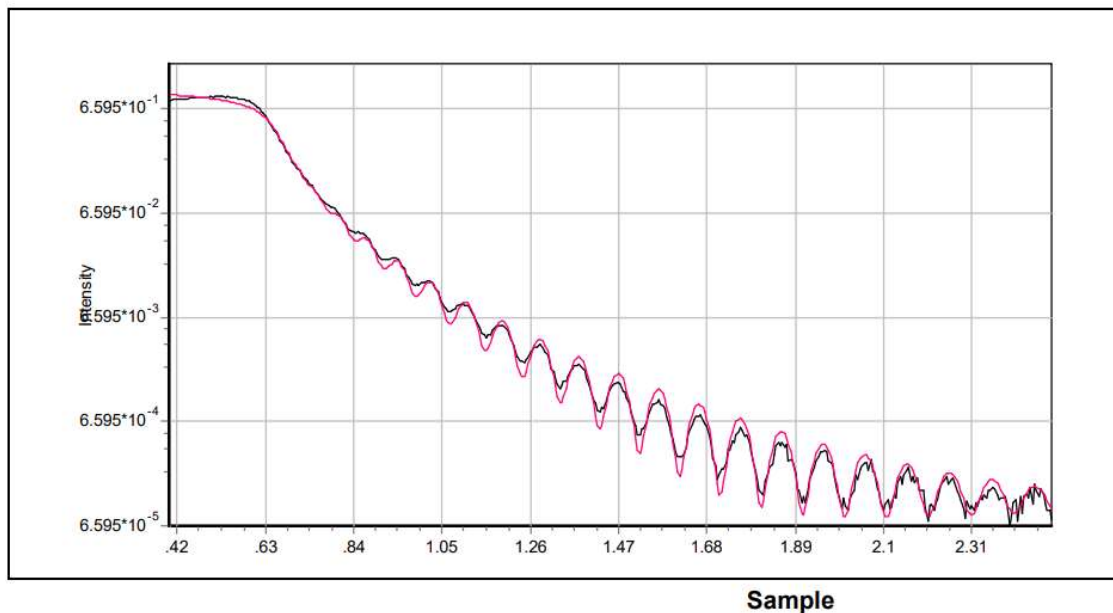
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	Co3O4	density	8.68	0.456	6.09780
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

- Medida realizada a una lámina de CoO_x crecida durante 10 minutos a 60 W



N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	Co3O4	density	39.37	0.749	5.53817
SUB	1	Si	density	0.00	0.314	2.32908

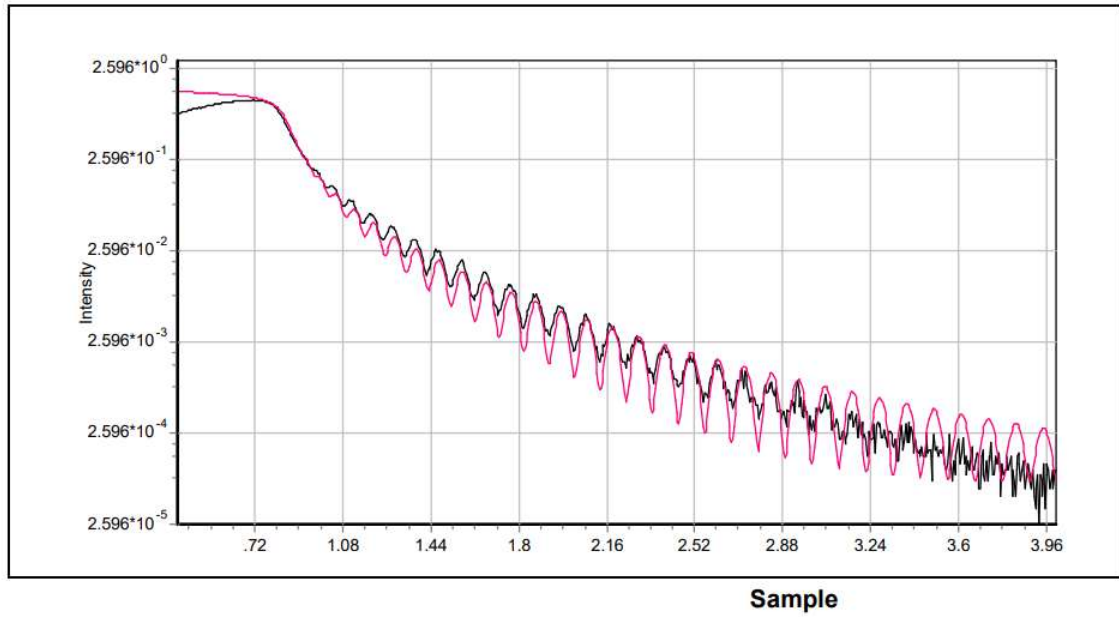
- Medida realizada a una lámina de CoO_x crecida durante 10 minutos a 70 W



N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	Co3O4	density	83.73	1.120	5.73348
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

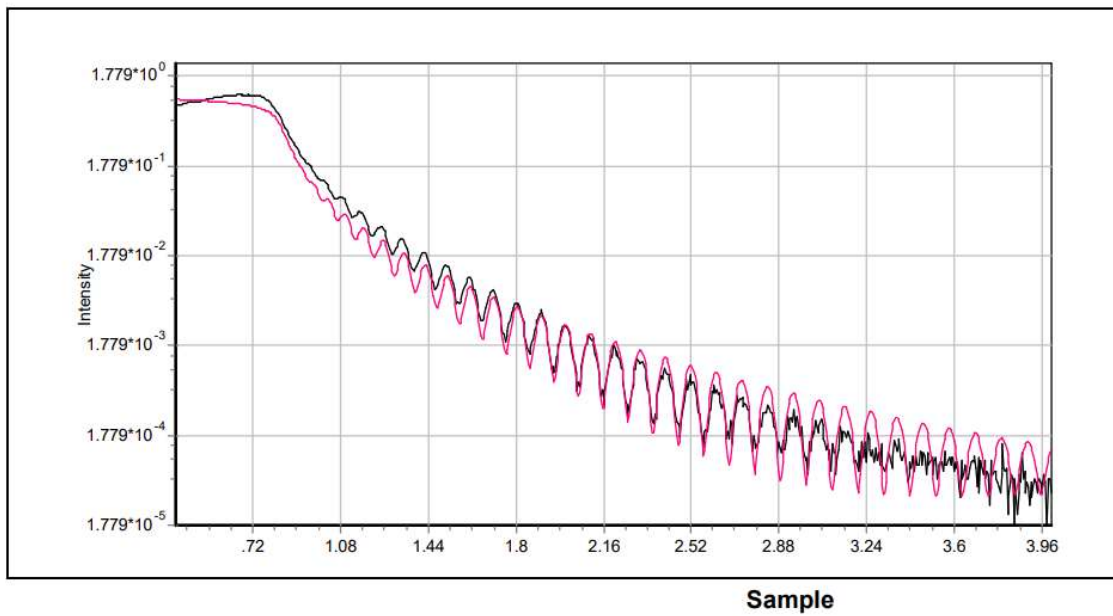
2. Láminas de IrO₂ dopadas con Co

- Medida de XRR de una lámina de IrO₂ dopado al 7 % de Co.



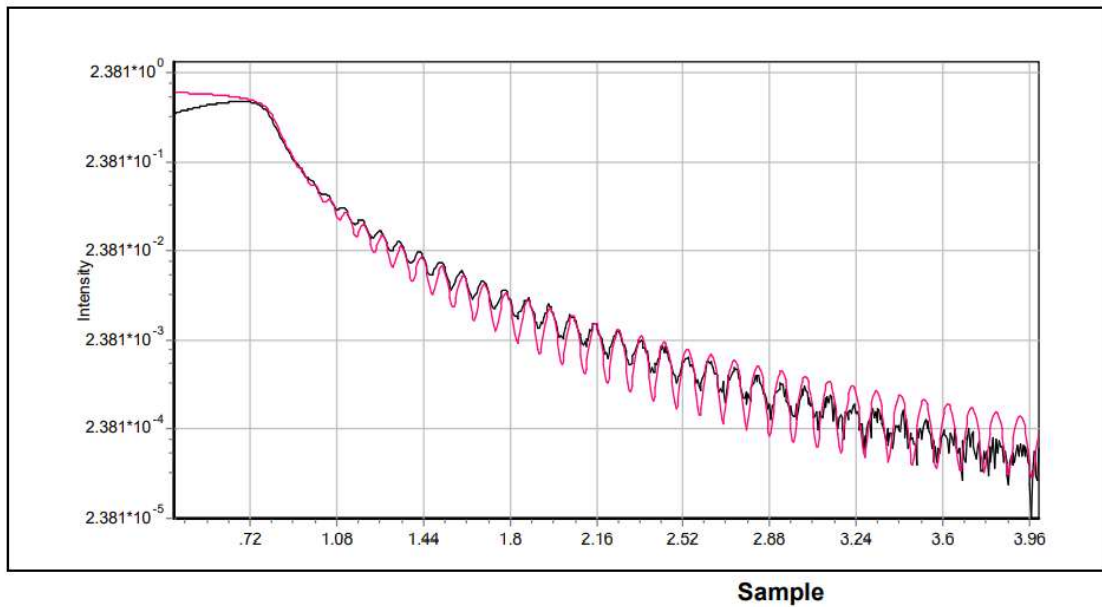
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	IrO2	density	76.66	0.413	10.67740
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

- Medida de XRR de una lámina de IrO₂ dopado al 12 % de Co.



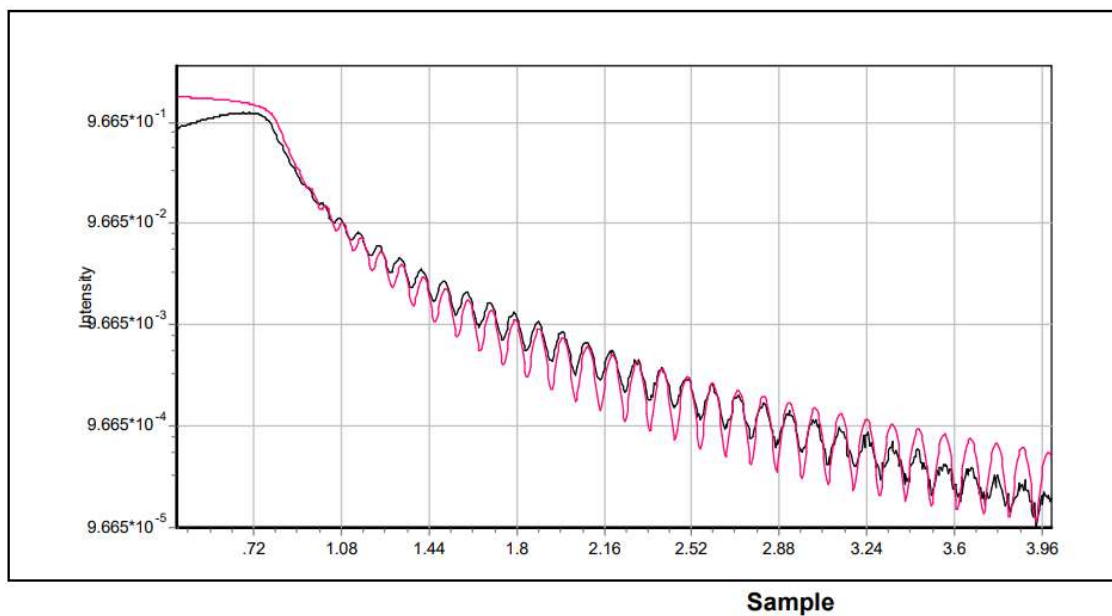
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	IrO2	density	79.87	0.500	10.42020
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

- Medida de XRR de una lámina de IrO₂ dopado al 15 % de Co.



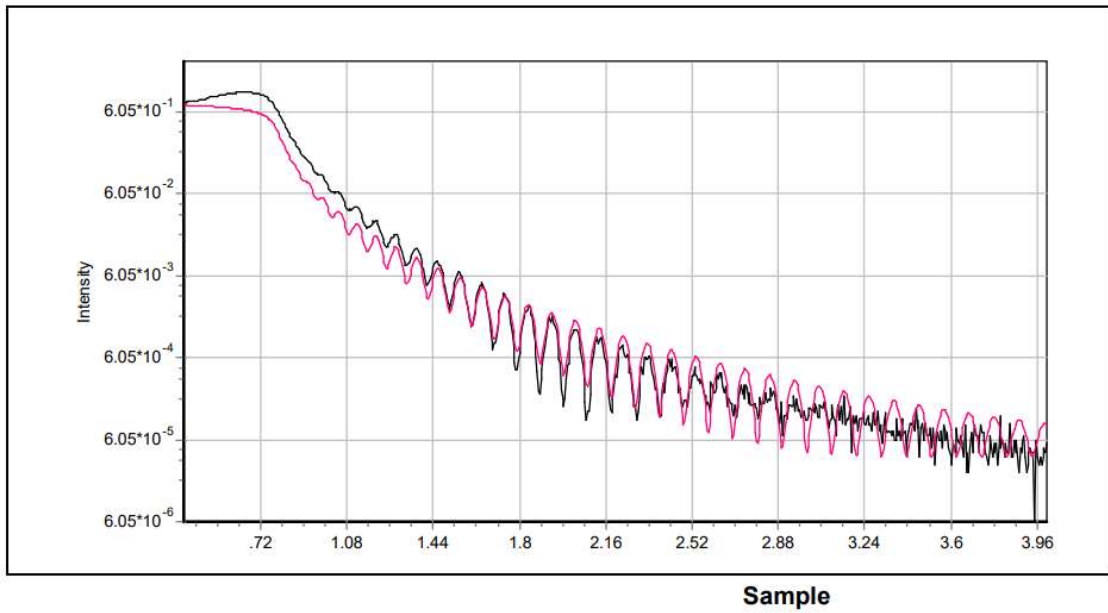
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	IrO2	density	86.30	0.284	10.03780
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

- Medida de XRR de una lámina de IrO₂ dopado al 20 % de Co.



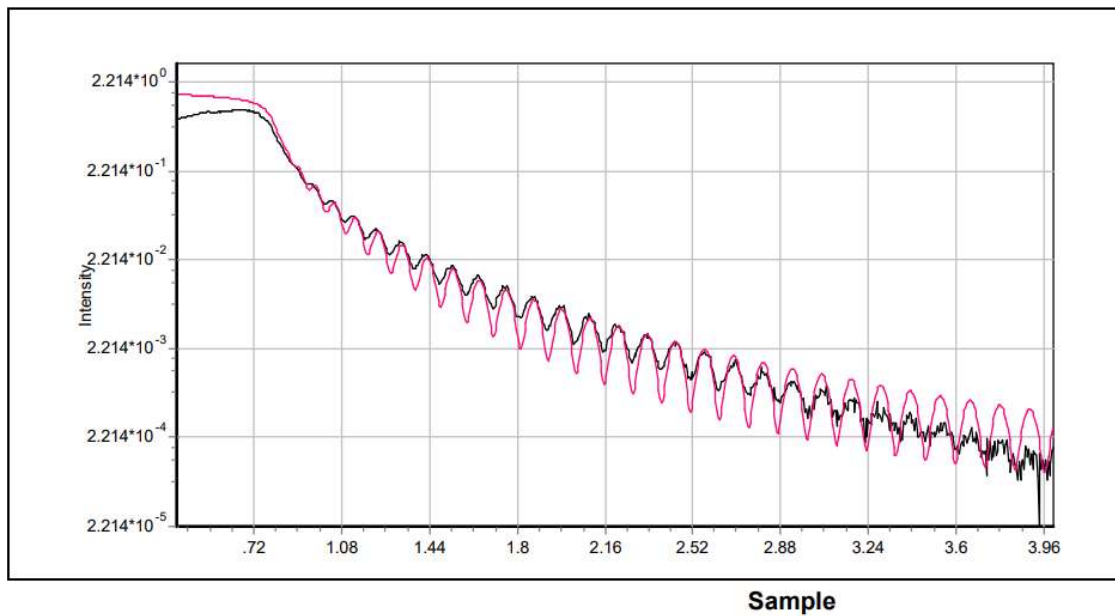
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	IrO2	density	80.30	0.000	10.13740
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

- Medida de XRR de una lámina de IrO₂ dopado al 30 % de Co.



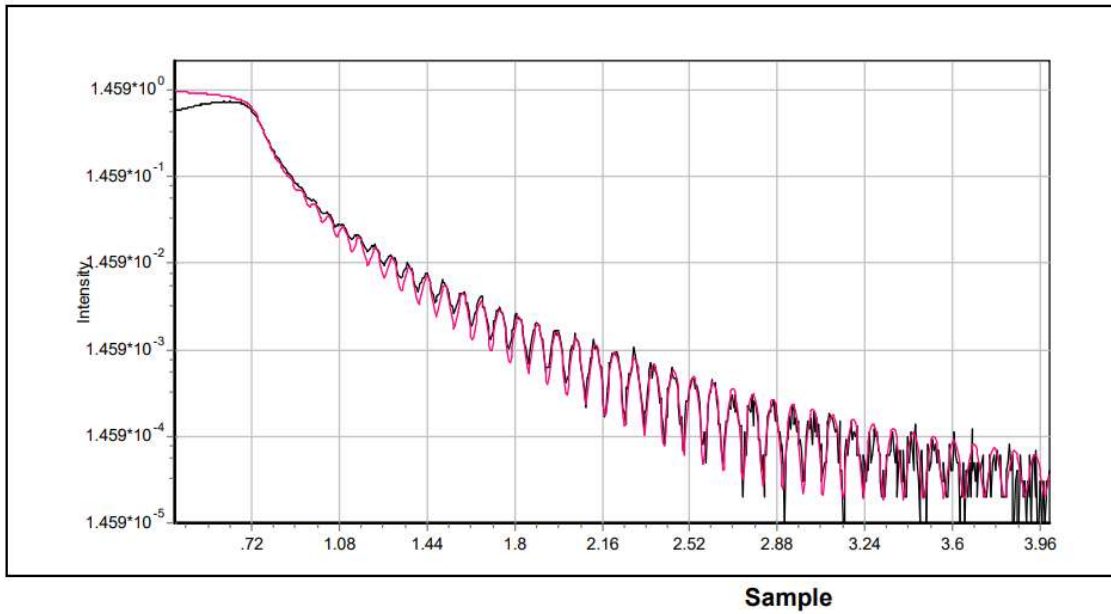
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	IrO2	density	82.36	0.500	9.30589
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

- Medida de XRR de una lámina de IrO₂ dopado al 40 % de Co.



N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	IrO2	density	70.46	0.141	9.46839
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

- Medida de XRR de una lámina de IrO₂ dopado al 50 % de Co.

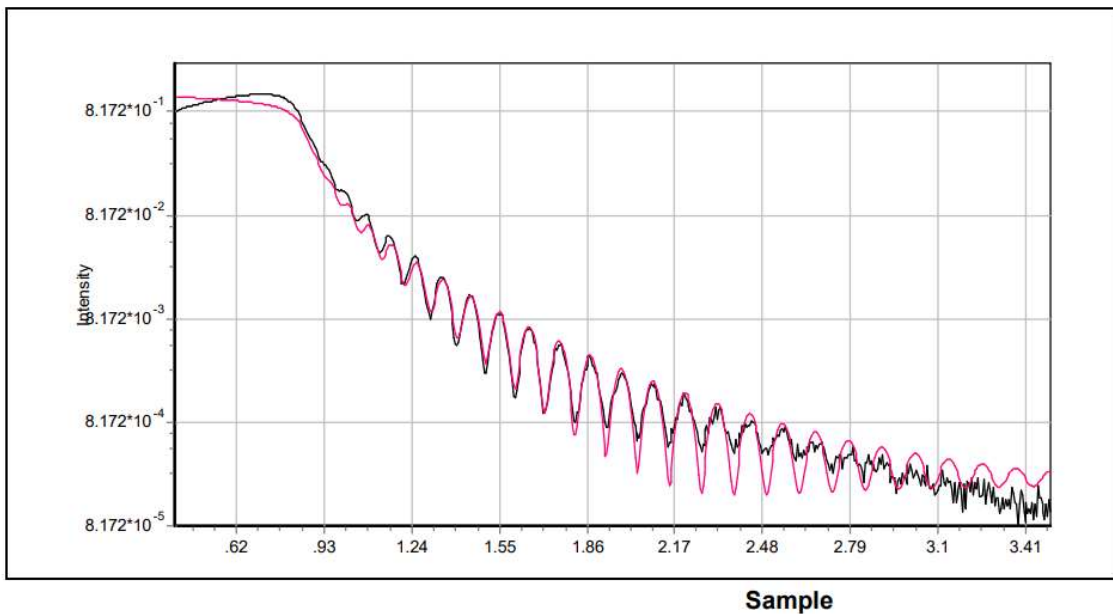


N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	IrO ₂	density	103.81	0.578	8.27246
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

3. Láminas de IrO₂ dopadas con Co tras el tratamiento térmico

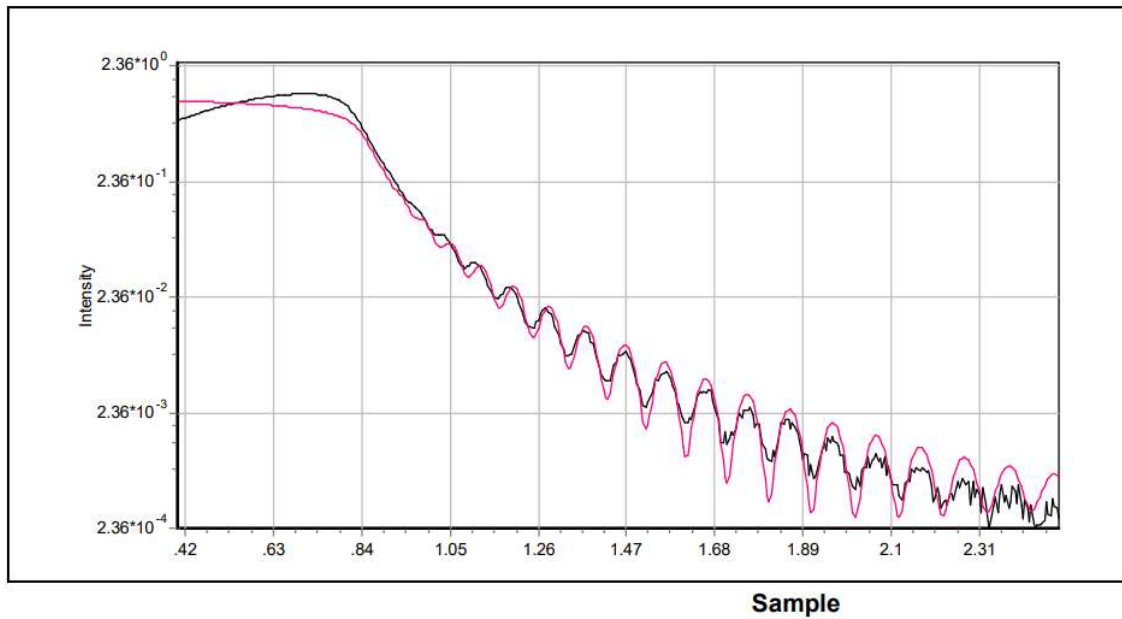
Para hacer el ajuste mediante Leptos en algunas ocasiones el programa ha ajustado mejor el grosor que la densidad, en aquellos casos se ha realizado una simulación variando el parámetro de densidad del modelo manualmente hasta conseguir una aproximación mejor. Este ha sido el caso de las láminas con un 30 y 40 % de Co.

- Medida de XRR de una lámina de IrO₂ dopado al 7 % de Co tras el tratamiento térmico.



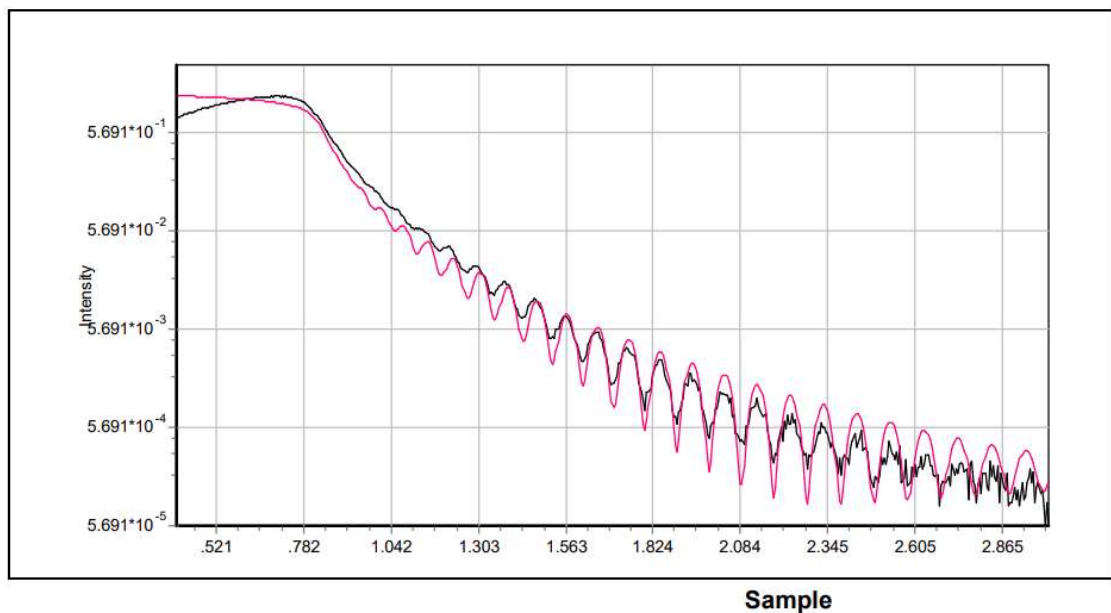
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	IrO ₂	density	71.57	0.819	10.98300
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

- Medida de XRR de una lámina de IrO₂ dopado al 12 % de Co tras el tratamiento térmico.



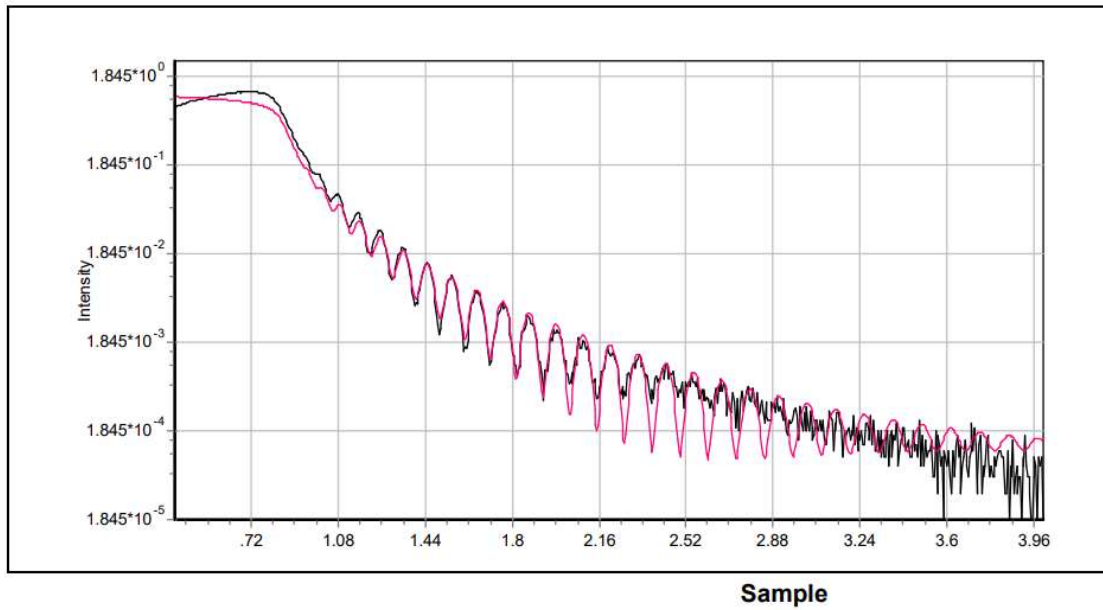
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	IrO2	density	77.29	1.063	10.78810
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

- Medida de XRR de una lámina de IrO₂ dopado al 15 % de Co tras el tratamiento térmico.



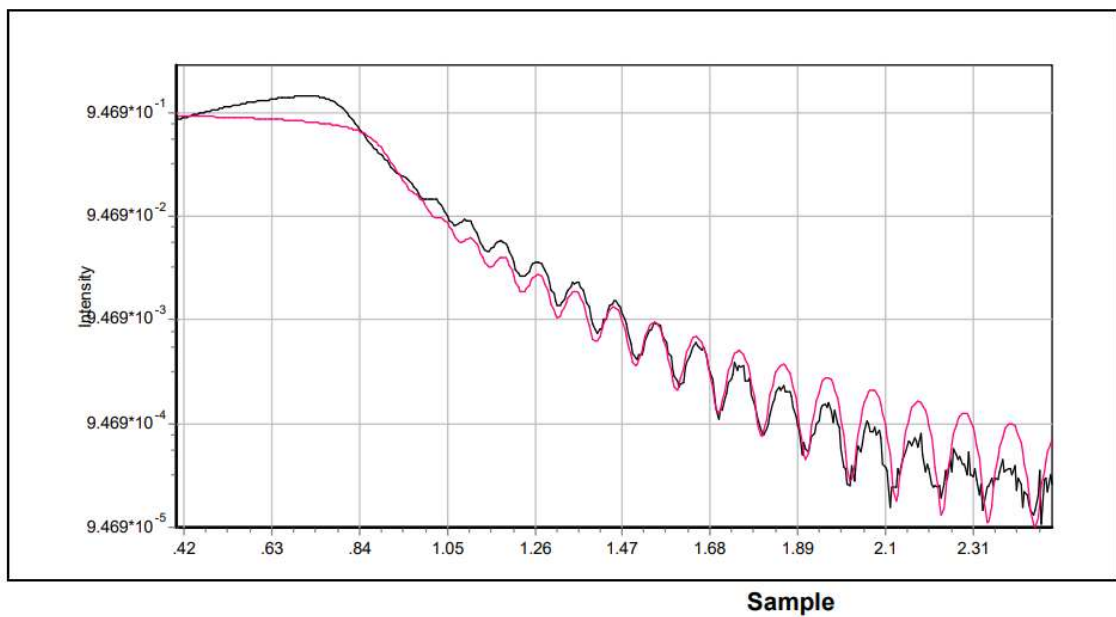
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	IrO2	density	83.00	0.886	10.38580
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

- Medida de XRR de una lámina de IrO₂ dopado al 20 % de Co tras el tratamiento térmico.



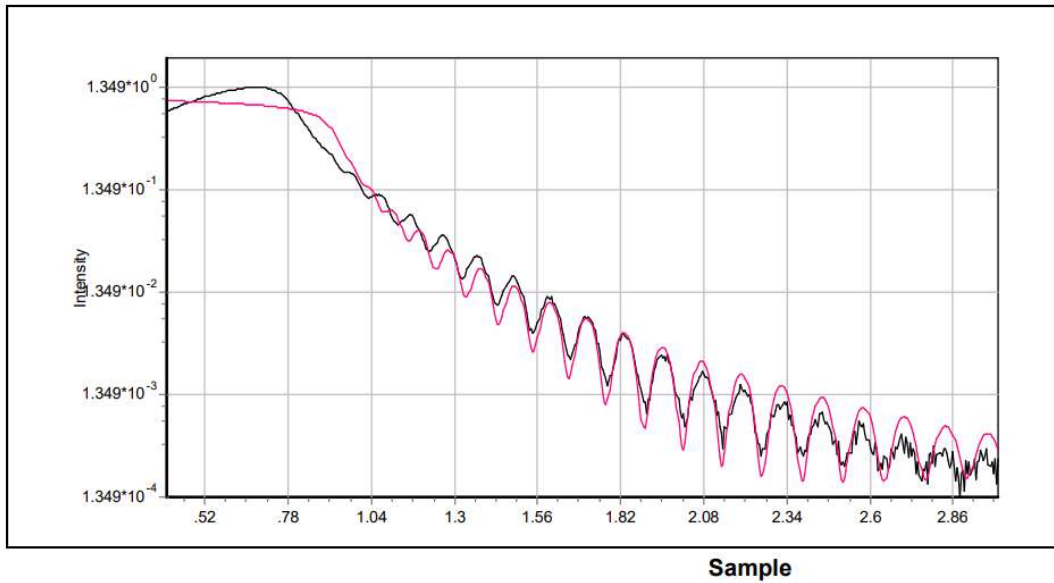
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	IrO2	density	71.54	0.719	10.87820
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

- Medida de XRR de una lámina de IrO₂ dopado al 30 % de Co tras el tratamiento térmico.



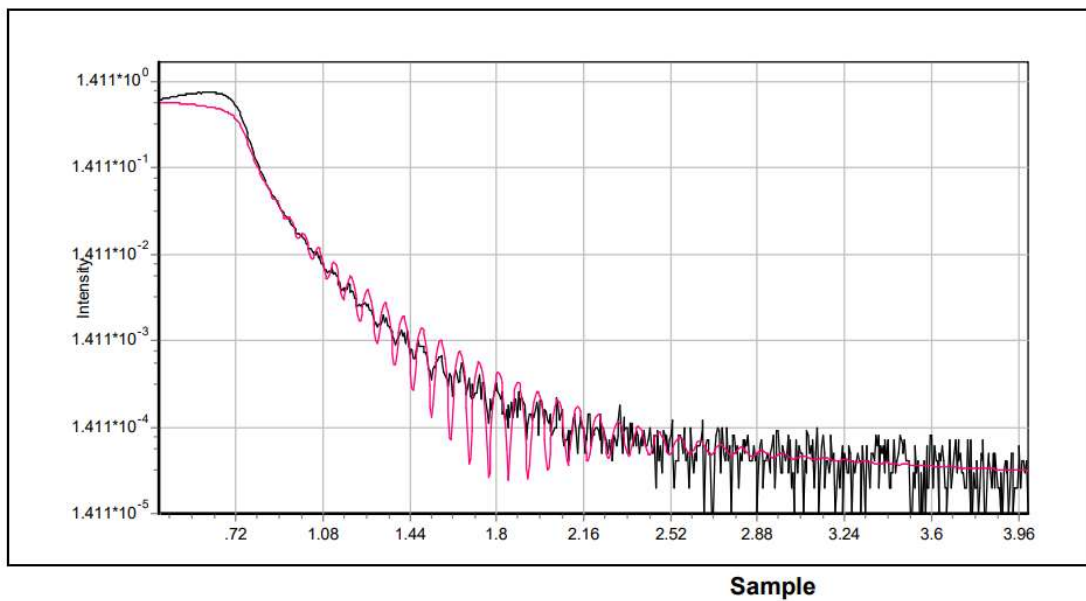
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	IrO2	density	73.21	0.790	11.95850
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

- Medida de XRR de una lámina de IrO₂ dopado al 40 % de Co tras el tratamiento térmico.



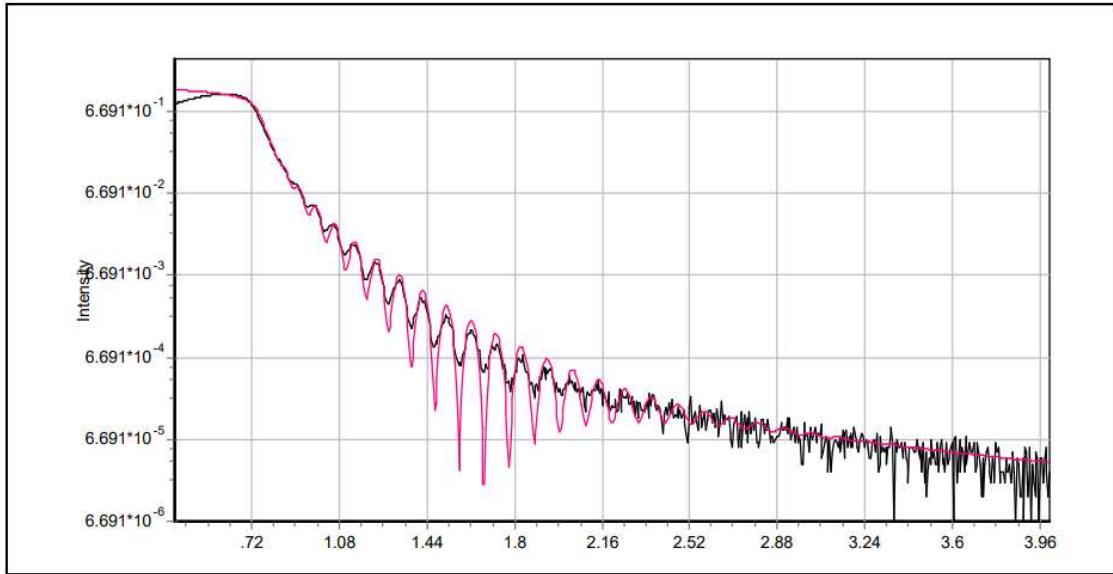
N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	IrO2	density	64.16	0.784	12.83710
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

- Medida de XRR de una lámina de IrO₂ dopado al 50 % de Co tras el tratamiento térmico.



N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	IrO2	density	99.26	1.314	8.41011
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

- Medida de XRR de una lámina de IrO₂ dopado al 60 % de Co tras el tratamiento térmico.



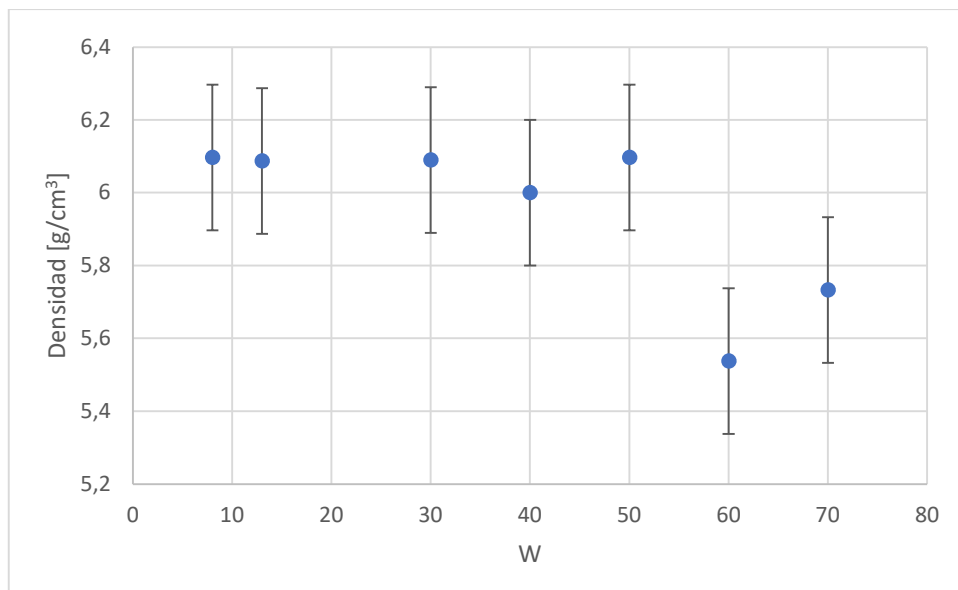
Sample

N	R	Material	Cell input	Thickness	Roughness	Density T
1	1	IrO ₂	density	76.89	1.402	8.55879
SUB	1	Si	density	0.00	0.000	2.32908

4. Densidades de CoO_x

A continuación, se encuentran los valores de densidad de las láminas crecidas para realizar la calibración del óxido de cobalto. En el caso del Co, el sputtering reactivo podría dar lugar a la deposición de distintos óxidos. Aunque la reflectividad no es un método directo para conocer el tipo de óxido depositado, los valores de densidad si pueden dar una indicación sobre si su estructura se aproxima más a CoO , Co_2O_3 o Co_3O_4 . Estos valores sugieren que el óxido formado para potencias menores de 50 W es algo parecido al CoO mientras que para potencias mayores de 50 W crece algo parecido al Co_3O_4 . Los valores de densidad son de $6,44 \text{ g/cm}^3$ para CoO , $5,18 \text{ g/cm}^3$ para Co_2O_3 y $6,07 \text{ g/cm}^3$ para Co_3O_4 [23].

Las densidades tanto del IrO_2 como de los óxidos de cobalto son parecidas a sus valores nominales, pero algo inferiores. Es esperable que las densidades obtenidas sean menores que las nominales debido a que esta técnica introduce poros y defectos que afectan a la medida.

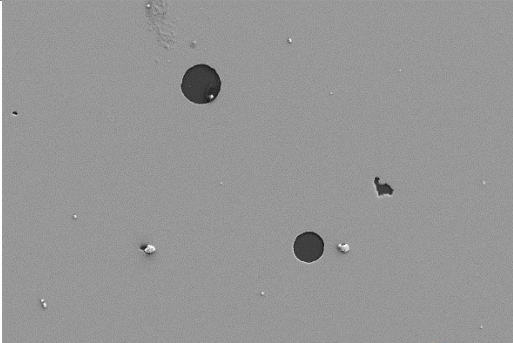
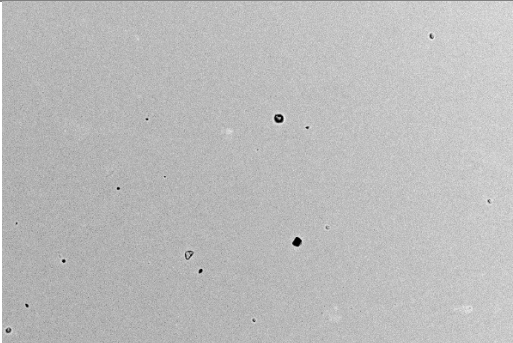
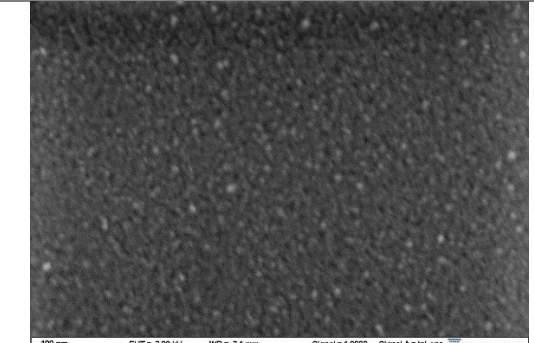
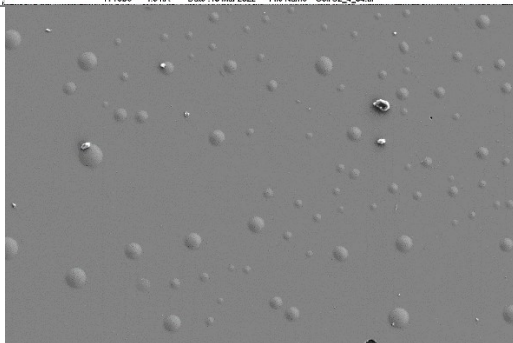
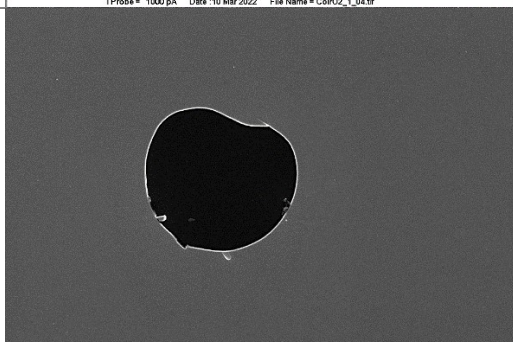
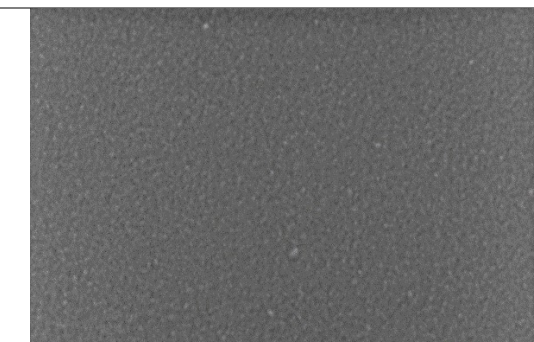


Densidad de las láminas de calibración de óxido de cobalto obtenidas variando la potencia y el tiempo. Se ha añadido una barra de error de $0,2 \text{ g/cm}^3$ debido a la variación del resultado al realizar el ajuste.

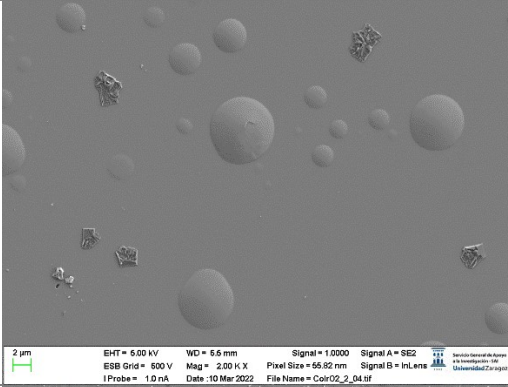
B. Medidas de SEM

En esta sección se incluyen aquellas imágenes más representativas obtenidas mediante el SEM. Todas las imágenes pertenecen a las láminas de IrO_2 dopadas con Co tras el tratamiento térmico. En algunas de las imágenes con una escala de $2 \mu\text{m}$ como son las correspondientes a 15 % de Co y 40 % de Co se puede apreciar una

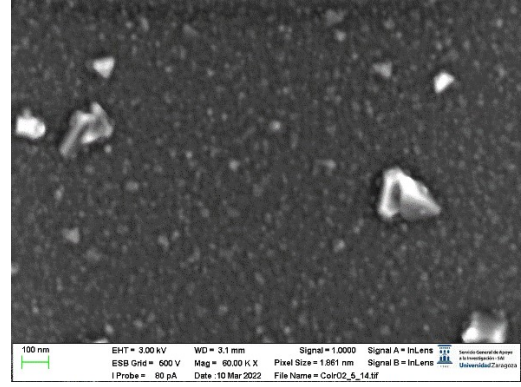
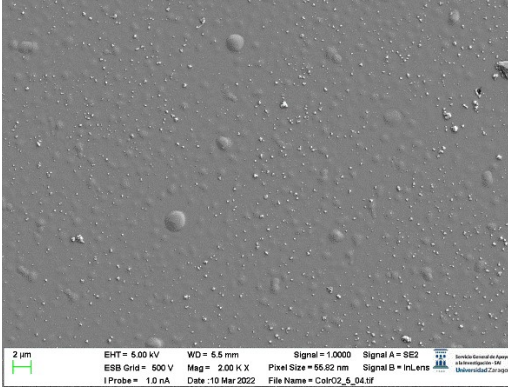
descamación del material depositado. En otras imágenes como la de 7 % de Co y 30 % de Co se pueden ver zonas donde el material depositado ha dejado a la vista el sustrato. Además, en las imágenes con una escala de 100 nm se pueden apreciar el tamaño de los granos.

% Co	2 μ m	100 nm
7	 <p data-bbox="293 824 807 864"> <small>2 μm</small> EHT = 5.00 kV WD = 5.5 mm Signal = 1.0000 Signal A = SE2 <small>ESB Grid = 600 V</small> Mag = 2.00 K X Pixel Size = 55.82 nm Signal B = InLens <small>I Probe = 1.0 nA</small> Date :10 Mar 2022 File Name = Colr02_8_04.tif </p>	
12	 <p data-bbox="293 1207 807 1247"> <small>2 μm</small> EHT = 5.00 kV WD = 5.5 mm Signal = 1.0000 Signal A = ESB <small>ESB Grid = 600 V</small> Mag = 2.00 K X Pixel Size = 55.82 nm Signal B = InLens <small>I Probe = 1.0 nA</small> Date :10 Mar 2022 File Name = Colr02_4_04.tif </p>	 <p data-bbox="815 1207 1350 1247"> <small>100 nm</small> EHT = 3.00 kV WD = 3.1 mm Signal = 1.0000 Signal A = InLens <small>ESB Grid = 500 V</small> Mag = 60.00 K X Pixel Size = 1.861 nm Signal B = InLens <small>I Probe = 80 pA</small> Date :10 Mar 2022 File Name = Colr02_4_11.tif </p>
15	 <p data-bbox="293 1590 807 1630"> <small>2 μm</small> EHT = 5.00 kV WD = 5.5 mm Signal = 1.0000 Signal A = SE2 <small>ESB Grid = 600 V</small> Mag = 2.00 K X Pixel Size = 55.82 nm Signal B = InLens <small>I Probe = 1.000 pA</small> Date :10 Mar 2022 File Name = Colr02_1_04.tif </p>	
30	 <p data-bbox="293 1973 807 2013"> <small>2 μm</small> EHT = 3.00 kV WD = 3.1 mm Signal = 1.0000 Signal A = InLens <small>ESB Grid = 600 V</small> Mag = 5.00 K X Pixel Size = 22.33 nm Signal B = InLens <small>I Probe = 80 pA</small> Date :10 Mar 2022 File Name = Colr02_3_04.tif </p>	 <p data-bbox="815 1973 1350 2013"> <small>100 nm</small> EHT = 3.00 kV WD = 3.1 mm Signal = 1.0000 Signal A = InLens <small>ESB Grid = 500 V</small> Mag = 40.00 K X Pixel Size = 2.791 nm Signal B = InLens <small>I Probe = 80 pA</small> Date :10 Mar 2022 File Name = Colr02_3_07.tif </p>

40



50



60

