

**Estudios magnéticos y microestructurales de  
películas delgadas de ferritas de Ni y Zn:  
una aproximación al entendimiento del  
efecto Seebeck por espines**

**Johanna Gil Monsalve**

Tesis presentada como parte de los requisitos para optar al título de

*Doctor en Física*



*Instituto de Física*

*Facultad de Ciencias Exactas y Naturales*

*Universidad de Antioquia*

*Supervisor:*

**Dr. Oscar Arnache**

*Dedicado a mi madre, Carito y Kathe.*

# Abstract

This thesis deals one the most important effects in spin caloritronics: the spin Seebeck effect (SSE) in  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (ZFO) and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (NFO) thin films grown by means of a RF magnetron sputtering system and, deposited on Si (111), MgO (100) and  $\text{SrTiO}_3$  (100) substrates obtained commercially. Initially, we provide a brief description of the transport phenomena necessary for the understanding of SSE, such as the conventional Seebeck effect (SE), the spin Hall effect and the inverse spin Hall effect, as well as the dynamics of magnetization through the ferromagnetic resonance technique. According to the structural characterization, the targets presented a normal and inverse spinel structure for the ZFO and NFO respectively; while for the thin films, a mixed spinel structure was evidenced in both ferrites, associated with the cationic distribution in the crystalline structure. These results were confirmed by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and reflection electron energy loss spectroscopy (REELS). The magnetic response obtained for both ferrites was characterized by vibrating sample magnetometry (VSM). Particular, by means of ferromagnetic resonance technique (FMR), we investigated the magnetic properties of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  films, since  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  films did not show an absorption spectrum. Angular dependence of the FMR field showed the existence of twofold and fourfold anisotropies for the same material, although it was deposited on different substrates. By using a model that takes into consideration the relevant contributions to the free energy, we were able to estimate the following parameters: effective magnetization, cubic magnetocrystalline anisotropy field, in-plane, and out-of-plane uniaxial anisotropy fields, as well as the  $g$  factor. The samples deposited on Si (111) showed a twofold anisotropy while a fourfold magnetic anisotropy was observed for the samples on MgO (100) and  $\text{SrTiO}_3$  (100). Also, the samples deposited on MgO (100) indicated a

damping parameter to be  $\sim 10^{-2}$ . Finally, we investigate the longitudinal spin Seebeck effect (LSSE) in  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  thin films. The LSSE voltage signal exhibited a linear dependence with the temperature difference between both sides of the sample. The Seebeck coefficient for the thin films was three orders of magnitude greater than the coefficient found for the bulk sample, showing an efficient conversion of spin current into charge current within the Pt layer. Although the ZFO thin films presented an enhanced magnetic response around  $8 \mu_B$  compared with the magnetization of bulk sample ( $0.05 \mu_B$ ), the LSSE response do not only can be attributed to magnetism of material, since the type of substrate influences in the type of symmetry, which is related to the mismatch between the lattice of the film and the substrate, and which in turn can change significantly the magnitude of the spin Seebeck coefficient.

# Resumen

Esta tesis aborda uno de los efectos más importantes en la caloritrónica de espín: el efecto Seebeck por espines (SSE, por sus siglas en inglés) en películas delgadas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (ZFO) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (NFO) crecidas mediante un sistema RF magnetron sputtering y depositadas sobre Si (111), MgO (100) y  $\text{SrTiO}_3$  (100) adquiridos comercialmente. Inicialmente, se da una breve descripción de los fenómenos de transporte necesarios para la comprensión del SSE, como el efecto Seebeck convencional (SE), el efecto Hall de espín directo e inverso, así como la dinámica de la magnetización mediante la técnica de resonancia ferromagnética. De acuerdo con la caracterización estructural, los blancos presentaron una estructura espinela normal para la ferrita de zinc y una espinela inversa para la ferrita de níquel; mientras que para el material en película delgada se evidenció una estructura espinela mixta en ambas ferritas, asociado a la distribución catiónica en la estructura cristalina. Lo anterior fue confirmado mediante difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) y espectroscopía de pérdida de energía de electrones por reflexión (REELS, por sus siglas en inglés). La respuesta magnética en ambas ferritas se caracterizó mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM, por sus siglas en inglés). Particularmente, mediante la técnica de resonancia ferromagnética (FMR, por sus siglas en inglés) investigamos las propiedades magnéticas de las películas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , ya que las películas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  no mostraron un espectro de absorción. La dependencia angular del campo FMR mostró la existencia de una anisotropía uniaxial (two-fold anisotropy) y biaxial (four-fold anisotropy) para el mismo material aunque depositado sobre diferentes sustratos. Mediante el uso de un modelo que toma en consideración las contribuciones más relevantes de la energía libre, pudimos estimar los siguientes parámetros: magnetización efectiva, campo de anisotropía

---

magnetocristalina, campos de anisotropía uniaxial en el plano y fuera del plano, así como el factor  $g$ . Las muestras depositadas sobre Si (111) mostraron una anisotropía en el plano uniaxial; mientras que se observó una anisotropía biaxial para las muestras sobre MgO (100) y SrTiO<sub>3</sub> (100). Además, las muestras crecidas sobre MgO presentaron una constante de amortiguamiento de  $\sim 10^{-2}$ . Finalmente, investigamos el efecto Seebeck por espines longitudinal (LSSE, por sus siglas en inglés) en las películas de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mostrando una dependencia lineal del voltaje SSE con la diferencia de temperatura en ambos lados de la muestra. Se encontró un coeficiente Seebeck quince veces mayor que el encontrado en el material en bloque, mostrando una conversión eficiente de la corriente de espín en corriente de carga en la capa de Pt. Aunque las películas de ZFO presentaron una respuesta magnética mejorada alrededor de  $8 \mu_B$  comparada con la magnetización del material en bloque ( $0.05 \mu_B$ ), la respuesta LSSE no puede ser atribuída solamente al magnetismo del material por sí mismo, pues el tipo de sustrato influye en el tipo de simetría, la cual está relacionada con el desajuste (mismatch) entre la red de la película y el sustrato, que a su vez puede cambiar significativamente la magnitud del coeficiente Seebeck de espín.

# Lista de abreviaturas

<b>GMR</b>	magneto-resistencia gigante (Giant Magnetoresistance Effect)
<b>SE</b>	Efecto Seebeck (Seebeck Effect)
<b>SSE</b>	Efecto Seebeck por espines (spin Seebeck effect)
<b>LSSE</b>	Efecto Seebeck por espines en la configuración longitudinal (longitudinal spin Seebeck effect)
<b>TSSE</b>	Efecto Seebeck por espines en la configuración trasnversal (trasversal spin Seebeck effect)
<b>SHE</b>	Efecto Hall de espín (spin Hall effect)
<b>ISHE</b>	Efecto Hall de espín inverso (inverse spin Hall effect)
<b>XRD</b>	Difracción de rayos-X (X-ray diffraction)
<b>MS</b>	Espectroscopía Mössbauer (Mössbauer spectroscopy)
<b>VSM</b>	Magnetometría de muestra vibrante (Vibrating sample magnetometry)
<b>XPS</b>	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (X-ray photoelectron spectroscopy)
<b>REELS</b>	Espectroscopía de pérdida de electrones por reflexión (Reflection Electron Energy-Loss Spectroscopy)
<b>FMR</b>	Resonancia ferromagnética (Ferromagnetic resonance)
<b>ZFO</b>	Ferrita de zinc ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ )
<b>NFO</b>	Ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )
<b>STO</b>	Titanato de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ )
<b>Pt</b>	Platino

<b>FM</b>	Material ferromagnético o ferrimagnético
<b>NM</b>	Material no magnético (normal metal)
<b>OP</b>	Fuera del plano (Out-of-plane)
<b>IN</b>	En el plano (in-plane)
<b>HF</b>	Ácido fluohídrico.
<b>RF</b>	Radiofrecuencia.
<b>CBM</b>	Mínimo de la banda de conducción
<b>VBM</b>	Máximo de la banda de valencia



# Tabla de contenido

<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>Resumen</b>	<b>v</b>
<b>Lista de abreviaturas</b>	<b>vii</b>
<b>Lista de abreviaturas</b>	<b>vii</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2 Marco teórico</b>	<b>6</b>
2.1 Estructura cristalina y magnetismo de la ferrita de Zn y la ferrita de Ni . . .	6
2.2 Efecto Seebeck y efecto Peltier . . . . .	8
2.3 Efecto Hall de espín . . . . .	10
2.4 Efecto Hall de espín inverso . . . . .	11
2.5 Efecto Seebeck de espín . . . . .	12
2.6 Efecto Nernst anómalo . . . . .	15
2.7 Resonancia ferromagnética . . . . .	16
2.7.1 Dinámica de la magnetización . . . . .	16
2.7.2 Señal detectada en FMR . . . . .	20
2.8 Energía libre magnética y anisotropías . . . . .	22
2.8.1 Energía magnetostática o de desmagnetización . . . . .	23
2.9 Energía magnetocristalina . . . . .	24
2.9.1 Anisotropía cúbica . . . . .	24
2.9.2 Anisotropía uniaxial en el plano . . . . .	25

2.9.3	Anisotropía uniaxial fuera del plano o perpendicular . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Métodos experimentales</b>	<b>28</b>
3.1	Fabricación de películas delgadas por pulverización catódica . . . . .	28
3.2	Condiciones para la fabricación de las películas delgadas . . . . .	30
3.2.1	Películas delgadas de $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ - ZFO . . . . .	31
3.2.2	Películas delgadas de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ - NFO . . . . .	31
3.2.3	Sustratos de Si, MgO y $\text{SrTiO}_3$ . . . . .	32
3.3	Caracterización estructural . . . . .	32
3.3.1	Difracción de rayos X . . . . .	33
3.3.2	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X . . . . .	34
3.3.3	Espectroscopia de pérdida de energía de electrones reflejados (REELS)	37
3.3.4	Perfilometría . . . . .	39
3.4	Magnetometría de muestra vibrante (VSM) . . . . .	39
3.5	Espectroscopía Mössbauer (MS) . . . . .	41
3.6	Resonancia ferromagnética (FMR) . . . . .	43
3.7	Configuración longitudinal para la medición del efecto Seebeck de espines .	45
<b>4</b>	<b>Resultados y discusiones</b>	<b>48</b>
4.1	Caracterización estructural . . . . .	48
4.1.1	Difracción de rayos-X . . . . .	48
4.1.2	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) . . . .	54
4.1.3	Espectrometría de pérdida de energía de electrones por reflexión (REELS) . . . . .	65
4.2	Análisis de la magnetización por medio de magnetometría de muestra vi- brante (VSM) . . . . .	67
4.3	Resonancia ferromagnética (FMR) . . . . .	71
4.3.1	Modelo teórico . . . . .	72
4.3.2	Medidas FMR en el plano . . . . .	75
4.3.3	Medidas FMR fuera del plano . . . . .	78
4.3.4	Medidas FMR del ancho de línea . . . . .	81
4.4	Efecto Seebeck por espines (SSE) . . . . .	84

---

<b>5 Conclusiones y perspectivas</b>	<b>92</b>
5.1 Artículos publicados, en proceso de escritura y publicaciones relacionadas con esta tesis . . . . .	94
5.2 Participación en eventos . . . . .	95
5.3 Perspectivas . . . . .	96
<b>Anexo A Modelo para la difusión de la corriente de espín en el efecto Seebeck de espín en la configuración longitudinal</b>	<b>99</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>105</b>

# Introducción

Cada electrón en un átomo posee dos propiedades intrínsecas; la carga eléctrica y el espín; dependiendo de la forma en que estén alineados o no los espines en un sólido, este adquiere propiedades magnéticas, de manera que el magnetismo presente en un material es una consecuencia del momento magnético o espín asociado a cada uno de los electrones individualmente [1]. Debido a que un electrón posee tanto carga como espín, los electrones pueden transportar dos tipos de flujo; uno de carga y uno de espines, el primero es una corriente de carga o una corriente eléctrica, cuya manipulación y entendimiento se desarrolló ampliamente en el siglo anterior para generar y procesar señales [2]. La existencia de una corriente de carga implica naturalmente la existencia de un flujo de espín o corriente de espín, la cual había sido ignorada completamente hasta finales del siglo XX, debido a que esta información se pierde con los procesos de dispersión presentes cuando un electrón se propaga en un sólido. La longitud para la cual el espín del electrón se conserva típicamente toma valores en el rango de  $10^{-2}$  nm -  $10^{-1}$   $\mu$ m [3]; con el rápido progreso en la nanofabricación de materiales al obtenerse escalas físicas menores que la longitud de difusión del espín, esta propiedad del electrón empezó a llamar considerablemente la atención, pues la polarización del espín de la corriente es significativa, logrando descubrir nuevos fenómenos de transporte como lo fue inicialmente la magnetorresistencia gigante (GMR, por sus siglas en inglés) en 1988 [4], que dio paso a una nueva rama de la física llamada espintrónica [2, 3, 5].

La espintrónica se basa en la manipulación del espín de los portadores de carga en un material ordenado magnéticamente; cuando dicha manipulación se hace mediante corrientes de calor, un nuevo campo de investigación emerge llamado caloritrónica de espín. La

caloritronica combina la termoelectricidad, espintronica y nanomagnetismo, para estudiar la interacción entre el calor y el espín de los portadores de carga [6–8]. Una ilustración sobre la interacción entre la corriente de espín, de carga y de calor se muestra en la figura 1.1.

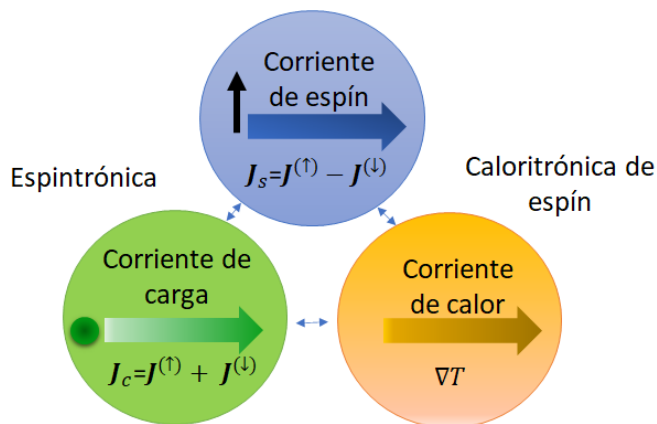


Figura 1.1: Ilustración sobre la interacción entre la corriente de espín, de carga y de calor. La termoelectricidad está relacionada con el acoplamiento entre la carga eléctrica y el calor; la espintrónica surge del acoplamiento entre la carga eléctrica y el espín del electrón; y la caloritronica surge de la interacción entre el espín y las corrientes de calor.

Uno de los fenómenos bien establecidos y más prometedores en la caloritronica de espín es el efecto Seebeck por espines (SSE, por sus siglas en inglés) descubierto en 2008 por Uchida et al [9]. El SSE es una combinación de dos fenómenos: la generación de una corriente de espín por medio de un gradiente de temperatura aplicado a través de un material magnético (FM), y la conversión de la corriente de espín en una corriente de carga en una película conductora no magnética (NM), la cual está adyacente al material FM por medio del efecto Hall de espín inverso (ISHE por sus siglas en inglés) [8, 10]. Desde el punto de vista de la ingeniería, la interacción de las corrientes de espines y las corrientes de calor es de crucial importancia, porque pueden ser usadas para desarrollar una conversión termoeléctrica más eficiente con materiales de estado sólido que pueden ser escalables [11]. Dicha eficiencia de la conversión depende de la polarización del espín en el material FM y de la dispersión del espín en la interfaz FM/NM; además de eliminar cualquier otro efecto que pueda interferir con la conversión de la corriente de espín [12]. El efecto Seebeck por espines se ha encontrado en una amplia variedad de materiales [9, 13–16], pero desde que se observó en aislantes magnéticos, alteró la interpretación de

este fenómeno pues se creía que al igual que el efecto Seebeck convencional (SE), el cual fue formulado en términos de la excitación térmica de los electrones de conducción, se creía que el SSE ocurriría también en metales y semiconductores solamente [2].

Entre los diferentes materiales magnéticos, durante los últimos años, las ferritas tipo espinela ( $MFe_2O_4$ ) como por ejemplo las ferritas de bario, níquel o magnesio, entre otras, han sido ampliamente consideradas como una alternativa más rentable que las ferritas tipo garnet  $(Bi, Lu, Y)_3(Fe, Ga)_5O_{12}$ , especialmente para aplicaciones en dispositivos de microondas de alta frecuencia [10, 17–19] y también como candidatas potenciales para su uso en dispositivos espintrónicos [17, 19–21]. Además, las ferritas proporcionan una estructura cristalina menos compleja en comparación con el YIG [22], y han exhibido una constante de amortiguamiento Gilbert alrededor de  $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$  [10, 23]. Por otra parte, la anisotropía magnetocristalina observada en algunas ferritas puede afectar la orientación preferida del vector de magnetización, afectando así los resultados obtenidos durante el estudio del SSE [8]. El coeficiente de Seebeck encontrado en algunas ferritas ha sido tan variado como las propiedades de las ferritas bajo diferentes condiciones de crecimiento. Por ejemplo, los valores reportados del coeficiente Seebeck de espín para algunas ferritas preparadas en slab son  $(Mn, Zn) Fe_2O_4$  ( $0.071 \mu V/K$ ) [9],  $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$  ( $0.11 \mu V/K$ ) [8], ferritas Ni-Zn ( $0.025 \mu V/K$ ) [24]; mientras que los valores reportados para algunas películas delgadas de ferritas son  $NiFe_2O_4$  ( $0.030 - 0.58 \mu V/K$ ) [25, 26],  $CoFe_2O_4$  ( $0.0941 \mu V/K$ ) [22].

En 2016, Arboleda et al. reportó la observación del efecto Seebeck por espines en una ferrita de zinc ( $ZnFe_2O_4$  - ZFO) policristalina tipo espinela en bloque, la cual estaba libre de efectos termomagnéticos como el efecto Nernst anómalo (ANE, por sus siglas en inglés). Estos resultados sugirieron que el SSE posiblemente podría provenir de la magnetización superficial del ZFO, dado que la ferrita de Zn pura es débilmente ferromagnética [27]. Con lo anterior, mediciones del SSE en películas delgadas de ZFO con diferentes espesores y sustratos podrían ayudar a aclarar el origen del efecto observado, ya que de acuerdo con Liang et al., el tipo de sustrato usado afecta significativamente la topografía superficial de las películas de ZFO; además, la orientación cristalográfica afectaría fuertemente la anisotropía magnética en el material [28, 29].

Esta tesis fue motivada por el interés de entender el efecto Seebeck por espines en

películas delgadas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , para dar una aproximación al entendimiento del SSE en este tipo de ferritas, que en cierta manera están relacionadas con trabajos anteriores realizados por J.D. Arboleda en el Laboratorio de Estado Sólido de la Universidad de Antioquia (UdeA) [24, 27]. Para ello, en lugar de estudiar ferritas de Zn y Ni en bloque como en [24, 27], hemos fabricado estas ferritas en película delgada como material apropiado para explorar este efecto y compararlas con su contraparte en bloque. Entonces, en esta tesis presentamos el trabajo de investigación desarrollado durante el programa de Doctorado en Física y está dividido en 5 secciones. En el *capítulo 1* comenzamos con una breve introducción al concepto general de corriente de carga y corriente de espín; se discute brevemente sobre la espin-caloritronica y se hace énfasis en el efecto Seebeck por espines en ferritas. También se describe la principal motivación y objetivo de nuestra investigación.

El *capítulo 2* tiene como objetivo presentar al lector algunos conceptos previos sobre las ferritas de zinc y de níquel, enfatizando en su estructura cristalina y cómo influye esta en las propiedades magnéticas de este tipo de material. Asimismo, para entender como son generadas las corrientes de espines por medio de un gradiente de temperatura en un material magnético, comenzaremos dando una descripción de los efectos termoeléctricos convencionales más importantes: el efecto Seebeck y el efecto Peltier, seguido de otros efectos comunes en espintrónica como el efecto Hall de espín directo e inverso, los cuales son fundamentales para comprender las medidas experimentales realizadas en el marco de esta tesis. Hacia el final de este capítulo se presentan las generalidades del efecto Seebeck por espines, estableciendo el tipo de configuración experimental y un modelo para las corrientes de espín en materiales ferromagnéticos. Además, se muestran los conceptos básicos de la técnica de resonancia ferromagnética, pasando por la dinámica de la magnetización, la absorción y potencia de la radiación y haciendo referencia a la anisotropía magnetocristalina que es susceptible en este tipo de medidas.

En el *capítulo 3*, se hace una descripción de las diferentes técnicas experimentales usadas en este trabajo. La técnica RF magnetron sputtering es descrita como la técnica de fabricación de las películas delgadas. Esta primera parte se enfoca en la metodología para fabricar las películas delgadas de ferritas de Zinc y Níquel sobre diferentes sustratos: Si(111), MgO(100) y STO(100) y con diferentes espesores. La segunda parte explora las técnicas de caracterización (estructural y magnética) usadas para estudiar las propiedades

de las películas usadas en el contexto de esta tesis, tales como difracción de rayos (XRD), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), espectroscopía de pérdida de energía de electrones reflejados (REELS), magnetometría de muestra vibrante (VSM), resonancia ferromagnética (FMR) y efecto Seebeck por espines en la configuración longitudinal.

El *capítulo 4* muestra los resultados obtenidos por medio de cada una de las técnicas utilizadas. La primera sección (4.1) muestra la caracterización estructural mediante difracción de rayos X, espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X y espectroscopía de pérdida de energía de electrones por reflexión, con el fin de obtener información acerca de la estructura electrónica de las películas como la composición química, estados de oxidación y gap de energía. La segunda sección (4.2) muestra la caracterización magnética por medio de magnetometría de muestra vibrante, con ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente y con el campo magnético aplicado en el plano y perpendicular al plano de la muestra. En la sección 4.3 se presentan los resultados obtenidos usando la técnica de resonancia ferromagnética (FMR), usada para determinar parámetros magnéticos como la magnetización de saturación, campos de anisotropía, factor de Landé y la constante de amortiguamiento Gilbert. Para interpretar los datos experimentales obtenidos por FMR, se desarrolló un modelo que tiene en cuenta las contribuciones más importantes de la energía libre magnética, para ajustar la dependencia angular en el plano y fuera del plano del campo de resonancia. Además, la dependencia angular del ancho de línea FMR fue estimado para encontrar la constante de amortiguamiento de Gilbert. La última sección, 4.4, presenta los resultados obtenidos por medio del estudio del efecto Seebeck por espines.

Finalmente, en el *capítulo 5* se presentan las conclusiones de los resultados más importantes encontrados durante el desarrollo de esta investigación. También se muestran los artículos publicados y sometidos a publicación, así como las perspectivas.



## Marco teórico

En este capítulo se discutirán algunos efectos que serán fundamentales para el entendimiento de los fenómenos investigados en esta tesis. Inicialmente, mencionaremos las características generales de las ferritas, particularmente discutiremos las propiedades magnéticas y estructurales de la ferrita de zinc y níquel en la sección 2.1. En la sección 2.2 se mencionan dos fenómenos termoeléctricos fundamentales: el efecto Seebeck y el efecto Peltier, que serán la base del fenómeno de interés a estudiar en esta tesis. En las secciones 2.3 y 2.4 discutiremos el efecto Hall de espín directo e inverso, y su relación con la interacción espín-órbita, los cuales son esenciales para entender la conversión de la corriente de espín en corriente de carga. Posteriormente discutiremos el efecto Seebeck por espines en la sección 2.5. La dinámica de la magnetización, enfocándonos en la técnica de resonancia ferromagnética se estudiará en la sección 4.3, junto con las anisotropías magnéticas para diferentes ejes cristalográficos, las cuales permitirán obtener la ecuación de energía libre utilizada para estudiar el modelo de ajuste de los datos experimentales obtenidos por resonancia ferromagnética.

### 2.1 Estructura cristalina y magnetismo de la ferrita de Zn y la ferrita de Ni

Las ferritas tipo espinela como la ferrita de zinc ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) y la ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) han sido ampliamente estudiadas durante años porque son potenciales candidatas para aplicaciones de micro-ondas [30–33]. Algunas de las ferritas espinela presentan un comportamiento ferrimagnético y semiconductor, por lo que en este caso, estos materiales son

una alternativa prometedora para una amplia gama de aplicaciones en espintrónica [34]. Las ferritas tipo espinela tienen una fórmula general  $MO \cdot Fe_2O_3$ , donde M representa uno o más iones metálicos divalentes; en nuestro caso, M representa los iones de  $Zn^{2+}$  y  $Ni^{2+}$  para las películas de  $ZnFe_2O_4$  y  $NiFe_2O_4$  respectivamente. Además, su estructura cristalina contiene dos tipos de sitios en la red, sitios tetraédricos conocidos como sitios A y sitios octaédricos llamados también sitios B [35, 36]. Basados en la distribución de los iones metálicos divalentes y los iones de Fe en los sitios tetraédricos u octaédricos, las ferritas tipo espinela pueden ser clasificadas en una estructura espinela normal, inversa o mixta.

$ZnFe_2O_4$  (ZFO) cristaliza en una estructura espinela normal; es decir, los iones de  $Zn^{2+}$  ocupan los sitios A y los iones de  $Fe^{3+}$  ocupan los sitios B; por lo que las propiedades magnéticas de la ferrita de zinc son dominadas por una interacción débil de superintercambio entre los iones de  $Fe^{3+}$ , localizados en los sitios B y mediada por los iones de  $O^{2-}$  ( $J_{BB}$ ), como se muestra en la figura 2.1 (a).

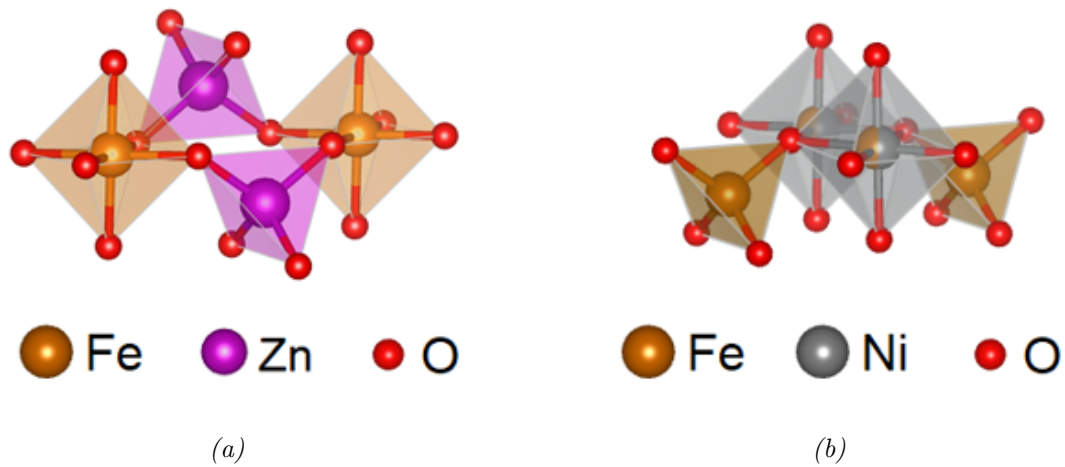


Figura 2.1: (a) Representación esquemática de la ferrita de zinc con una estructura espinela normal, con los iones de Zn coordinados tetraédricamente (sitios A) y los iones de Fe ocupando los sitios octaédricos (sitios B). (b) Representación esquemática de la ferrita níquel, con los iones de Ni coordinados octaédricamente (sitios B) y los iones de Fe ocupando tanto los sitios A como los sitios B.

Dado que los momentos magnéticos son antiparalelos entre sí, la ferrita de zinc en bloque presenta un comportamiento paramagnético a temperatura ambiente, de ahí la baja respuesta magnética de este material. No obstante, la situación es diferente cuando la ferrita de zinc se encuentra en película delgada, pues debido a que las propiedades de las

ferritas son altamente sensibles a diferentes factores durante el método de síntesis [37, 38], los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  podrían ocupar tanto los sitios A como los B, y este resultado podría causar una fuerte interacción de super-intercambio ( $J_{AA}$ ) y por ende una magnetización neta diferente de cero a temperatura ambiente [39–41]. Por lo tanto, la re-distribución catiónica en los sitios tetraédricos y octaédricos en las ferritas tipo espinela pueden afectar sus propiedades magnéticas y eléctricas.

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (NFO) cristaliza en una estructura espinela inversa. Para una espinela inversa ideal, los sitios B están ocupados principalmente por iones de  $\text{Ni}^{2+}$ , mientras que la mitad de los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  ocupan los sitios A y la otra mitad ocupan los sitios B [24], como se muestra en la figura 2.1 (b). Los momentos magnéticos de los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  en los sitios A y B son antiparalelos, así que el momento total del material se debe sólo a los iones de  $\text{Ni}^{2+}$ ; por lo tanto, el momento magnético neto de  $2 \mu_B$  por celda unitaria surge puramente de los iones  $\text{Ni}^{2+}$  [35, 36, 42]. Sin embargo, al igual que con la ferrita de Zn,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  podría tener una estructura espinela mixta cuando se encuentra en película delgada, donde algunos iones de  $\text{Ni}^{2+}$  podrían ocupar algunos sitios tetraédricos, resultando en una magnetización mejorada en comparación con la espinela inversa ideal [37, 42].

Por otro lado, NFO ha mostrado conductividad electrónica de tipo n o tipo p dependiendo del método de síntesis, debido a una deficiencia o exceso de Ni [31]. Por ejemplo, una deficiencia de Ni corresponde a una compensación de  $\text{Fe}^{2+}$ , cuya presencia se ha atribuido a un comportamiento tipo n, que permite el salto de electrones de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . El comportamiento tipo p se ha atribuido a la presencia de  $\text{Ni}^{3+}$  y al salto de huecos de  $\text{Ni}^{3+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$ . Este último se puede asignar a un exceso de Ni, que corresponde a una deficiencia de  $\text{Fe}^{3+}$  compensada con  $\text{Ni}^{3+}$  [31, 43]. Este mismo análisis se puede aplicar para la ferrita de zinc, por tal motivo, los resultados obtenidos mediante XPS y REELS nos podrían ayudar a dar claridad acerca del comportamiento de las películas delgadas fabricadas en esta tesis.

## 2.2 Efecto Seebeck y efecto Peltier

Los efectos termoeléctricos permiten la conversión directa entre el calor y la electricidad. Uno de los efectos termoeléctricos más representativos es el efecto Seebeck (SE), descubierto por T. J. Seebeck en 1821. Este efecto convierte una corriente de calor en una

corriente de carga, en metales y semiconductores [11, 44]. La corriente de calor generada por medio de un gradiente de temperatura aplicado en el material, arrastra portadores de carga con ella, ya sean electrones o huecos, si los hay, se difundirán desde el lado caliente hacia el lado frío del material; por consiguiente, un campo eléctrico o una corriente de carga es inducida térmicamente. De manera que para entender este efecto, debemos tener en cuenta la distribución de la densidad de portadores de carga en el nivel de Fermi (ver figura 2.2). De acuerdo con la función de distribución de Fermi-Dirac, hay una gran distribución de electrones por encima de la energía de Fermi ( $E_F$ ) en la región que se encuentra a mayor temperatura; la densidad de portadores de carga puede ser calculada como  $n = \int_{-\infty}^{\infty} N(E)f(E, T)dE$ , donde  $N(E)$  es la densidad de estados y  $f(E, T)$  es la distribución de Fermi-Dirac. Para la región de baja temperatura, la distribución de electrones por encima de  $E_F$  es pequeña comparada con la región a mayor temperatura. Como resultado, los portadores de carga se difundirán desde la región caliente a la región fría, lo que puede generar una diferencia de potencial en los extremos del material [2, 44, 45].

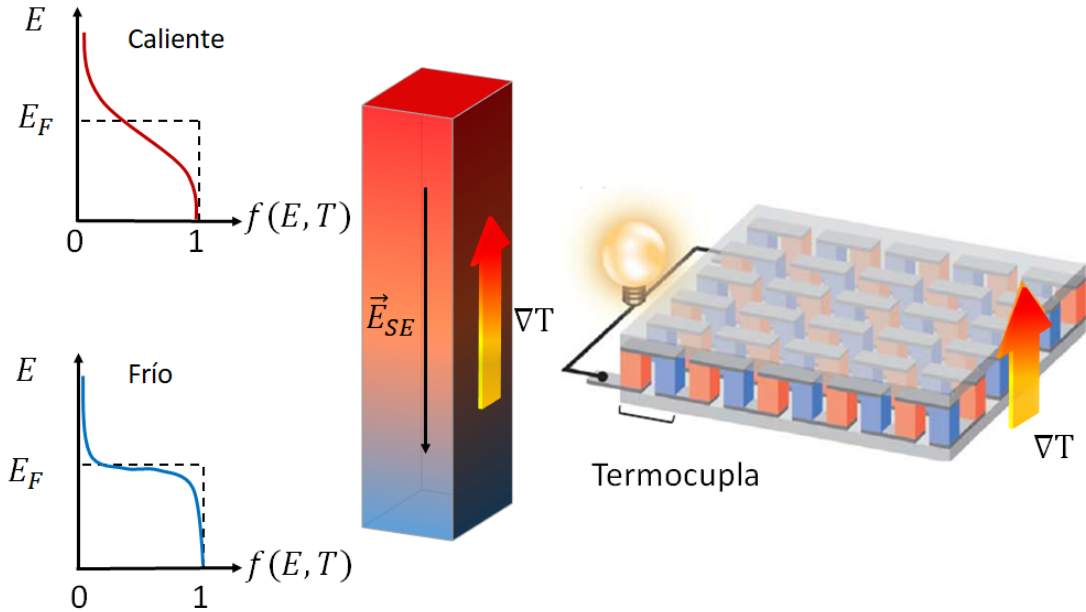


Figura 2.2: Ilustración de un elemento fundamental y un módulo termoeléctrico basado en el efecto Seebeck convencional.  $\nabla T$  es el gradiente de temperatura aplicado que genera una diferencia de temperatura  $T$  entre la parte superior (región cálida) e inferior (región fría) de la muestra.  $\vec{E}_{SE}$  es el campo eléctrico generado debido al gradiente de temperatura. A la izquierda se observa un esquema de la función de distribución de Fermi para ambas regiones. Modificada de [11]

El comportamiento de un dispositivo que trabaje bajo este efecto, como el caso de una

termocupla, depende en parte del coeficiente Seebeck, el cual es definido como la relación entre el campo eléctrico generado ( $\vec{E}_{SE}$ ) y el gradiente de temperatura aplicado  $\nabla T$ . La dirección del campo eléctrico es paralelo al  $\vec{\nabla}T$ .

$$S_{SE} = \vec{E}_{SE}/\vec{\nabla}T \quad (2.1)$$

Para mejorar la salida termoeléctrica, se construyen módulos termoeléctricos que consisten en varios termopares estructurados; es decir, uniones de dos materiales con diferentes coeficientes Seebeck conectados en serie, como es ilustrado en la figura 2.2. Así, el voltaje de salida del módulo termoeléctrico se puede mejorar en proporción al número de elementos conectados en serie, de manera que la salida termoeléctrica es proporcional al área del dispositivo [11].

El opuesto al efecto Seebeck es el efecto Peltier, descubierto por J. C. A. Peltier en 1834 [46], en el cual una diferencia de temperatura aparece debido a una corriente eléctrica a través de un material termoeléctrico. La expresión que define este efecto está dada por

$$Q = \Pi I \quad (2.2)$$

donde  $Q$  es la corriente de calor,  $I$  es la corriente que pasa a través del material y  $\Pi$  es el coeficiente Peltier. Al igual que con el efecto Seebeck, el efecto Peltier también es escalable conectando varios dispositivos en serie.

Desde el descubrimiento de estos dos efectos fundamentales, la ciencia de materiales se ha enfocado en la generación de energía termoeléctrica basado en el efecto Seebeck y la refrigeración electrónica basado en el efecto Peltier [46, 47].

## 2.3 Efecto Hall de espín

Este efecto es análogo al efecto Hall convencional, excepto que en este caso, se produce una acumulación de espín en lugar de una acumulación de carga [7]. El efecto Hall de espín (SHE, por sus siglas en inglés) fue propuesto por primera vez por Dyakonov y Perel en 1971 [2], mostrando que cuando una corriente eléctrica pasa a través de un material conductor con fuerte acoplamiento espín-órbita, los portadores de carga pueden dispersarse basado en la polarización de sus espines. Esa dispersión genera un flujo de espines perpendicular a la corriente eléctrica, resultando en una acumulación de espines

polarizados en la superficie del material, la cual es conocida como densidad de corriente de espín ( $\vec{J}_s$ ) y es generada aunque no exista la presencia de un campo magnético externo [7]. Un esquema de este efecto se muestra en la figura 2.3

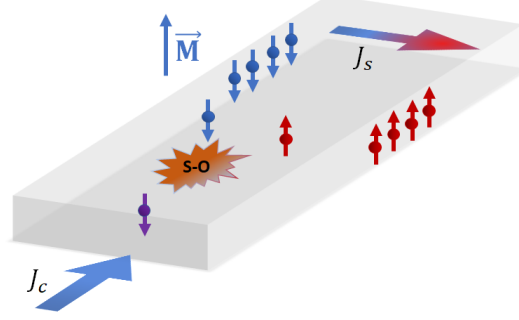


Figura 2.3: Ilustración del efecto Hall de espín. La dispersión de los electrones debido a la interacción espín-órbita (S-O) crea una acumulación de espines polarizados (densidad de corriente de espín) en dirección perpendicular a la densidad de la corriente de carga.

A pesar de que el SHE fue previsto en 1971 y re-descubierto en 1999 por J. E Hirsch, la primera observación experimental fue realizada en 2004.[48]. El efecto Hall de espín está asociado a los mecanismos de interacción espín-órbita y dependen de la geometría del material, impurezas presentes y densidad de portadores de carga [2].

En general, la ecuación 2.3 describe la densidad corriente de espín ( $\vec{J}_s$ ) generada por medio del efecto Hall de espín, cuando una densidad de corriente de carga  $\vec{J}_c$  (sin polarización de espín) pasa a través de un material con fuerte acoplamiento espín-órbita,

$$\vec{J}_s = \frac{\hbar}{2e} \theta_{SH} (\hat{\sigma} \times \vec{J}_c) \quad (2.3)$$

donde  $\theta_{SH}$  es el ángulo Hall de espín y  $\hat{\sigma}$  es el vector unitario que describe la polarización del espín, la cual es paralela al vector magnetización.

## 2.4 Efecto Hall de espín inverso

El recíproco Onsager del efecto Hall de espín es el efecto Hall de espín inverso (ISHE por sus siglas en inglés). En este caso, una corriente de espín ( $\vec{J}_s$ ) que fluye desde un material magnético hacia un material conductor no magnético (NM), es convertida en una corriente de carga ( $\vec{J}_c$ ) perpendicular a  $\vec{J}_s$  debido a una fuerte interacción espín-órbita del material NM (ver figura 2.4). Debido a que el ISHE permite que las corrientes de espín sean

detectadas como señales de voltaje, se usa ampliamente en mediciones de fenómenos que involucran corrientes de espín [47].

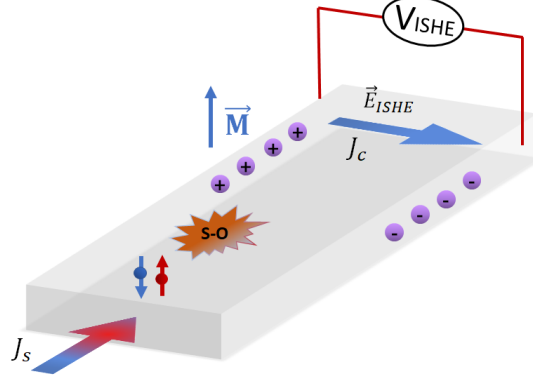


Figura 2.4: Ilustración del efecto Hall de espín inverso. La interacción espín-órbita crea una acumulación de carga ( $\vec{J}_c$ ) en dirección perpendicular a la densidad de corriente de espín ( $\vec{J}_s$ ).

Cuando la corriente de espín entra en el material, los electrones ya sea con espín up o espín down se desvían preferentemente hacia un lado del material, lo que lleva a una acumulación de carga negativa en ese lado. Simultáneamente, los electrones con orientación de espín opuesta se alejan hacia el lado opuesto, lo que conduce a una acumulación de carga positiva en esa región. Mientras se mantiene la neutralidad en la carga a lo largo de la dirección del flujo de espines, se establece un campo eléctrico en el material que es perpendicular y proporcional al flujo de espines [7]. Lo anterior puede ser expresado mediante la ecuación 2.4

$$\vec{J}_c = \frac{2e}{\hbar} \theta_{SH} (\vec{J}_s \times \hat{\sigma}) \quad (2.4)$$

donde  $\theta_{SH}$  es el ángulo Hall de espín y  $\hat{\sigma}$  es el vector unitario que describe la polarización del espín, la cual es paralela al vector magnetización.

## 2.5 Efecto Seebeck de espín

El efecto Seebeck de espín (SSE por sus siglas en inglés) se refiere a la generación de una corriente de espín o un flujo de momento angular de espín como resultado de un gradiente de temperatura. La detección de la corriente de espín se hace de manera indirecta por medio del efecto Hall de espín inverso (ISHE); por lo tanto, para la observación del SSE debemos colocar en contacto con el material magnético (FM) una película de material

conductor no magnético (NM), para hacer la conversión de la corriente de espín en corriente de carga y así detectar un voltaje ISHE.

Para la observación del SSE se usan dos configuraciones: transversal (TSSE) y longitudinal (LSSE) dependiendo de la dirección de la corriente de espín ( $\vec{J}_s$ ) con el gradiente de temperatura aplicado ( $\nabla T$ ). En esta tesis se utilizó la configuración longitudinal, como se muestra en la figura 2.5, por lo que  $\vec{J}_s$  es paralela a la dirección del  $\nabla T$ .

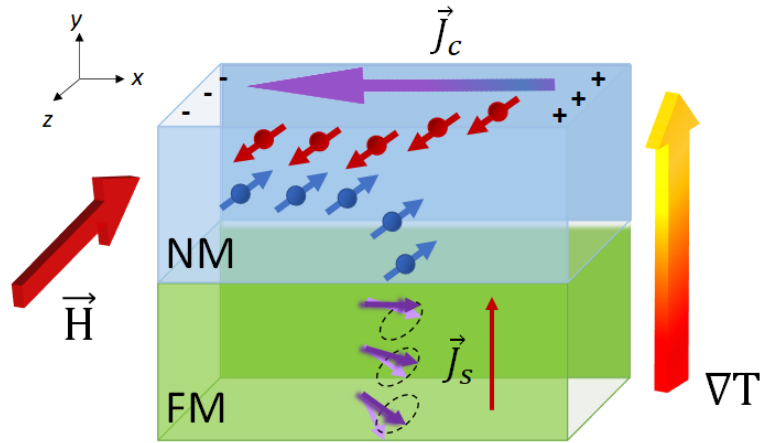


Figura 2.5: Ilustración del efecto Seebeck por espines. Cuando un  $\nabla T$  es aplicado en el material magnético (FM), una corriente de espín es generada a través de la dinámica de la magnetización, que bombea una corriente de espín a un material conductor paramagnético adyacente al FM. En el material NM, esta corriente de espín es convertida en una corriente de carga  $\vec{J}_c$  debido al efecto Hall de espín inverso (ISHE).

El efecto Seebeck por espines (SSE) fue descubierto en 2008 por Uchida et al. [9], en una película de  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Pt}$ . En 2010, este fenómeno se observó en semiconductores ferromagnéticos como  $\text{GaMnAs}$  por Jaworski et al. [13]; sin embargo, la sorpresa fue cuando se descubrió en aislantes magnéticos como  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (YIG),  $\text{LaY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (La: YIG) y  $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , indicando que el SSE es un fenómeno universal en los materiales magnéticos [2]. El descubrimiento del SSE en los aislantes magnéticos proporcionó información importante para comprender la física de este efecto, pues inicialmente, se creía que el SSE era un efecto exclusivamente de metales y semiconductores porque el efecto Seebeck convencional (SE) requería portadores de carga, por lo que parecía natural suponer que lo mismo ocurriría en el SSE; sin embargo, la observación del SSE en materiales aislantes cambia la interpretación convencional, pues los electrones de conducción no son



necesarios. Esta es una evidencia directa de que el voltaje de espín generado por el SSE está asociado con la dinámica magnética [2].

Partiendo de la existencia del SSE en aislantes, se han propuesto varios modelos. La primera explicación para este efecto fue propuesta por Xiao et al. [49], en la cual el SSE se basa en la diferencia de temperatura entre los magnones y fonones presentes en el sistema de estudio; no obstante, la teoría y los parámetros físicos encontrados por medio de los datos experimentales llevó a algunas contradicciones, por lo que se siguieron proponiendo otros modelos, como el presentado por Rezende et al., en 2014 [50]. Este modelo propone que la corriente de espín se origina en el flujo de magnones a través del espesor de la película magnética (FM) y no en la interfaz con la película NM como había sido propuesto por modelos anteriores a éste [50]. En este caso, la corriente de espín es propuesta como la suma de dos partes,  $\vec{J}_s = \vec{J}_{s\nabla T} + \vec{J}_{s\nabla n}$ , donde el primer término es la contribución del flujo de magnones (por convección) debido al gradiente de temperatura y el segundo término es debido a la variación espacial de la acumulación de magnones, la cual es una corriente de difusión. Con un gradiente de temperatura normal al plano de la película, la corriente de espines se da en una dirección perpendicular a la dirección en que se aplica  $\nabla T$ ; la ecuación 2.5 representa el efecto Seebeck de espín y es análoga a la ecuación para el efecto Seebeck convencional:

$$J_s = -S_s \nabla T \quad (2.5)$$

Debido al efecto Hall de espín inverso, la densidad de corriente de espín  $\vec{J}_s$  que fluye hacia el metal no magnético (NM) genera una densidad de corriente de carga dada por  $\vec{J}_c = \theta_{SH}(2e/\hbar)\vec{J}_s \times \vec{\sigma}$ , donde  $\theta_{SH}$  es el ángulo Hall de espín y  $\vec{\sigma}$  es la polarización de espín. Si el campo magnético se aplica en el plano, la corriente de carga resultante fluye a lo largo del NM (trasversal a  $\vec{H}$ ) y produce una corriente DC por medio del ISHE que da como resultado un voltaje SSE en los extremos del NM, dicho voltaje tiene la siguiente forma

$$V_{SSE} = R_N w \lambda_N \frac{2e}{\hbar} \theta_{SH} \tanh\left(\frac{t_N}{2\lambda_N}\right) \frac{B_1 B_s}{(B_0 B_2)^{1/2}} F \rho g_{eff}^{\uparrow\downarrow} \nabla T \quad (2.6)$$

donde  $R_N$ ,  $w$ ,  $t_N$  y  $\lambda_N$  son la resistencia, la longitud, el espesor y la longitud de difusión de la corriente de espín en el material NM, respectivamente,  $g_{eff}^{\uparrow\downarrow}$  es la conductancia mixta de espín efectiva, que tiene en cuenta las corrientes de espín bombeadas,  $\rho$  representa el efecto del espesor finito de la capa ferromagnética con la longitud de difusión de los

magnones,  $F$ ,  $B_0$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  y  $B_s$  dependen de parámetros del material [50, 51].

El coeficiente Seebeck de espín es obtenido por medio del voltaje medido en el material NM; sin embargo, el voltaje varía con la resistencia, por lo que dos muestras fabricadas con el mismo material FM pero con diferentes espesores del material NM tendrán diferentes coeficientes Seebeck de espín,  $S_{SSE} = I_{SSE}/\nabla T$ , donde  $I_{SSE} = V_{SSE}/R_N$  es la corriente de carga en la capa NM producida por el gradiente de temperatura  $\nabla T$  [51]. Teniendo en cuenta la ecuación 2.6, tenemos que el coeficiente Seebeck de espín está dado por

$$S_{SSE} = w\lambda_N \frac{2e}{\hbar} \theta_{SH} \tanh\left(\frac{t_N}{2\lambda_N}\right) \frac{B_1 B_s}{(B_0 B_2)^{1/2}} F \rho g_{eff}^{\uparrow\downarrow} \quad (2.7)$$

El desarrollo matemático para llegar a las expresiones anteriores se basa en el modelo presentado por Rezende et al. [50, 52] y es presentado en el anexo A.

## 2.6 Efecto Nernst anómalo

Cuando estamos investigando el SSE en materiales ferromagnéticos metálicos, debemos asegurarnos que la señal Seebeck de espín encontrada no está siendo afectada por otros efectos termomagnéticos como es el caso del efecto Nernst anómalo. En el efecto Nernst anómalo (ANE – Anomalous Nernst Effect), cuando una muestra está bajo la influencia de un campo magnético y un gradiente de temperatura simultáneamente, un campo eléctrico es generado en una configuración similar a la del efecto Seebeck de espín longitudinal, como se observa en la figura 2.6.

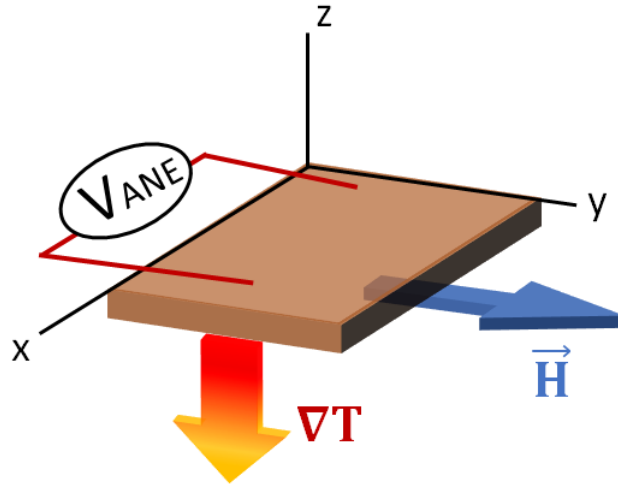


Figura 2.6: Ilustración esquemática del efecto Nernst anómalo.

Dependiendo de la configuración, el voltaje  $V_{ANE}$  se puede sumar o restar de la señal Seebeck ( $V_{SSE}$ ). Una expresión para este efecto es dada por

$$\vec{E}_{ANE} \propto \vec{M} \times \vec{\nabla}T \quad (2.8)$$

donde  $\nabla T$  es el gradiente de temperatura perpendicular al plano de la muestra,  $\vec{E}_{ANE}$  es el campo eléctrico generado en el plano que a su vez es proporcional al vector magnetización  $\vec{M}$  [47].

## 2.7 Resonancia ferromagnética

La resonancia ferromagnética (FMR) consiste en la excitación de un material ferrimagnético o ferromagnético con un campo magnético de microondas aplicado perpendicularmente a un campo magnético estático (ver figura 2.7 (a)) [51]. Una medida FMR puede ser fácilmente interpretada por medio de la susceptibilidad magnética del material, debido a que la dinámica de la magnetización se ve fuertemente afectada por la radiación de microondas, pues cuando la frecuencia del campo de microondas coincide con la frecuencia natural del sistema; es decir, con la frecuencia de precesión de los momentos magnéticos del material, la magnetización precesa con una mayor amplitud, absorbiendo la energía de la radiación incidente. La resonancia ferromagnética fue observada experimentalmente por Griffiths en 1946 [53], pero gracias a los trabajos teóricos de Landau y Lifshitz, dos años más tarde, C. Kittel es quien proporciona las bases para entender este fenómeno [53, 54]. En esta sección estudiaremos un poco la dinámica de la magnetización y las anisotropías magnéticas involucradas en la ecuación de la energía libre, la cual será la base para plantear un modelo teórico para estimar la dependencia angular del campo de resonancia.

### 2.7.1 Dinámica de la magnetización

El fenómeno de resonancia puede ser entendido a partir de la ecuación de movimiento de la magnetización. Considerando la dirección del campo magnético externo como  $H_0\hat{z}$ , la precesión de la magnetización ocurre en torno al eje  $z$  con una frecuencia de resonancia  $\omega_0 = \gamma\mu_0 H_0$  (ver figura 2.7 (b)), siendo  $\gamma = g\mu_B/\hbar$  la razón giromagnética, donde  $g$  es el factor de Landé y  $\mu_B$  el magnetón de Bohr [38]. No obstante, el proceso de precesión no

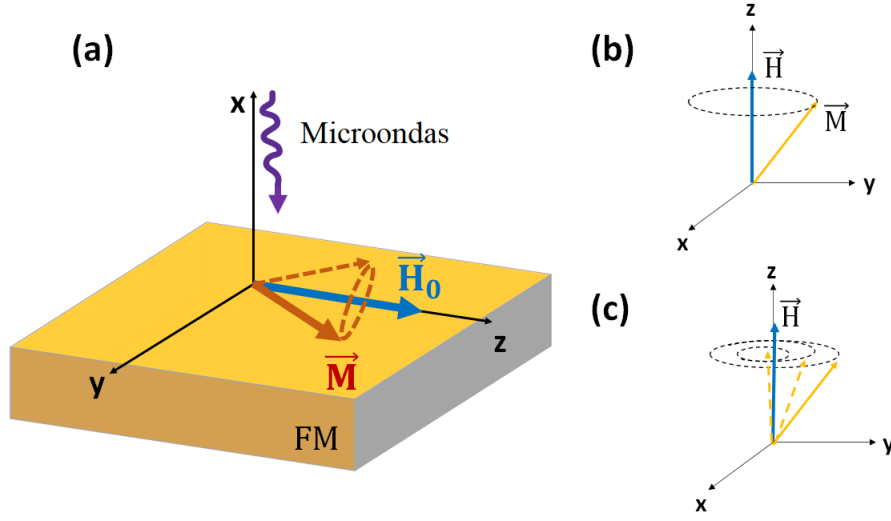


Figura 2.7: (a) Ilustración del sistema utilizado en FMR. (b) Precesión de la magnetización  $\vec{M}$  alrededor del campo magnético  $\vec{H}$ . (c) Proceso de relajación de la precesión de la magnetización en la dirección de equilibrio  $\hat{z}$ .

puede continuar de manera indefinida, pues finalmente la magnetización debe alinearse con el campo magnético como se ilustra en la figura 2.7 (c), moviéndose en espiral hacia la dirección del campo aplicado  $H_0$  con un factor de amortiguamiento del cual hablaremos más adelante.

En ausencia de amortiguamiento, la ecuación de movimiento de la magnetización  $\vec{M}$  en una muestra ferromagnética, sometida a un campo magnético externo  $\vec{H}$  está dada por

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma\mu_0\vec{M} \times \vec{H} \quad (2.9)$$

Como se muestra en la figura 2.7 (a), el material está sujeto a dos campos, un campo magnético estático  $\vec{H}_0$  y un campo de microondas  $\vec{h}(t)$  perpendicular al estático; por lo tanto, podemos escribir el campo magnético total aplicado y el vector magnetización como se muestra en las ecuaciones 2.10 y 2.11, respectivamente

$$\vec{H}(t) = \vec{h}(t) + H_0\hat{z} \quad (2.10)$$

$$\vec{M}(t) = \vec{m}(t) + M_s\hat{z} \quad (2.11)$$

además, si la dependencia temporal es armónica, podemos re-escribir las ecuaciones anteriores de la siguiente manera,

$$\vec{H}(t) = (h_x\hat{x} + h_y\hat{y}) e^{-i\omega t} + H_0\hat{z} \quad (2.12)$$

$$\vec{M}(t) = (m_x \hat{x} + m_y \hat{y}) e^{-i\omega t} + M_s \hat{z} \quad (2.13)$$

sustituyendo las ecuaciones 2.12 y 2.13 en la ecuación 2.9, tenemos que la componente en  $\hat{x}$  del vector magnetización es

$$\frac{d}{dt} (m_x e^{-i\omega t}) = -\gamma \mu_0 [m_y e^{-i\omega t} H_0 - M_s h_y e^{-i\omega t}] \quad (2.14)$$

$$-i\omega m_x e^{-i\omega t} = \mu_0 [\gamma H_0 m_y - \gamma M_s h_y] e^{-i\omega t} \quad (2.15)$$

con el mismo procedimiento usado para obtener  $m_x$ , para las componentes en  $\hat{y}$  y  $\hat{z}$  de la magnetización obtenemos,

$$-i\omega m_y e^{-i\omega t} = \mu_0 [\gamma M_s h_x - \gamma H_0 m_x] e^{-i\omega t} \quad (2.16)$$

$$0 = \mu_0 [\gamma m_x h_y - \gamma m_y h_x] e^{-2i\omega t} \quad (2.17)$$

Dado que  $m_x, m_y \ll M_s$  y  $h_x, h_y \ll H_0$ , y considerando poco significativos los términos del tipo  $m^2, h^2$  o  $mh$ , tenemos que,

$$-i\omega m_x = \mu_0 [\gamma H_0 m_y - \gamma M_s h_y] \rightarrow m_x = i \frac{\omega_0}{\omega} m_y - i \frac{\omega_M}{\omega} h_y \quad (2.18)$$

$$i\omega m_y = \mu_0 [\gamma H_0 m_x - \gamma M_s h_x] \rightarrow m_y = -i \frac{\omega_0}{\omega} m_x + i \frac{\omega_M}{\omega} h_x \quad (2.19)$$

donde  $\omega_0 = \gamma \mu_0 H_0$  es la frecuencia de resonancia o la frecuencia de precesión de Larmor e  $\omega_M = \gamma \mu_0 M_s$ . Ambas expresiones en el sistema CGS pueden ser escritas como  $\omega_0 = \gamma H_0$  y  $\omega_M = \gamma 4\pi M_s$  ya que  $\mu_0 = 1$  en ese sistema. Sustituyendo 2.18 en 2.19 y 2.19 en 2.18 obtenemos que las componentes en  $x$  y  $y$  de la magnetización son

$$m_x = -\frac{\omega_0 \omega_M}{\omega^2 - \omega_0^2} h_x - i \frac{\omega \omega_M}{\omega^2 - \omega_0^2} h_y \quad (2.20)$$

$$m_y = i \frac{\omega \omega_M}{\omega^2 - \omega_0^2} h_x - \frac{\omega_0 \omega_M}{\omega^2 - \omega_0^2} h_y \quad (2.21)$$

Bajo la acción de un campo magnético, la variación de la magnetización produce una respuesta que es definida como la susceptibilidad magnética ( $\overleftrightarrow{\chi}$ ), la cual representa una manera de cuantificar la relación entre el campo magnético y la magnetización del material mediante la expresión  $\vec{M} = \overleftrightarrow{\chi} \vec{H}$ , donde  $\overleftrightarrow{\chi}$  es el tensor de susceptibilidad magnética y está representado por una matriz cuadrada

$$\vec{M} = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} \end{pmatrix} \vec{H} \quad (2.22)$$

Comparando las ecuaciones 2.20 y 2.21, con la ecuación 2.22, obtenemos las componentes de la susceptibilidad magnética [51],

$$\chi_{xx} = \frac{\omega_0 \omega_M}{\omega_0^2 - \omega^2} = \chi_{yy} \quad (2.23)$$

$$\chi_{yx} = -\frac{\omega \omega_M}{\omega_0^2 - \omega^2} = -\chi_{xy} \quad (2.24)$$

Cuando  $\omega \rightarrow \omega_0$  los elementos de la matriz de susceptibilidad tienden al infinito en la condición de resonancia, por lo que es necesario adicionar los procesos de relajación magnética, o amortiguamiento Gilbert, lo que modifica la ecuación de movimiento de la magnetización inicialmente planteada en 2.9 por

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \mu_0 \vec{M} \times \vec{H} - \frac{\alpha}{M_s} \left( \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} \right) \quad (2.25)$$

esta ecuación es conocida como la ecuación de Ladau-Lifchitz-Gilbert, la constante de relajación  $\alpha$  es proporcional a la variación de la magnetización en el tiempo y puede ser obtenida mediante el ajuste de los espectros obtenidos por FMR [38, 54]. Su valor está directamente relacionado con el ancho de línea de los espectros; además puede influir en la respuesta Seebeck que se quiere estudiar en esta tesis.

El término de relajación magnética puede ser introducido en las ecuaciones 2.23 y 2.24 reemplazando  $\omega_0$  por  $\omega_0 - i\eta$ , donde  $\eta$  es la tasa de relajación magnética [51]; por lo que las componentes del tensor susceptibilidad magnética llegan a ser aproximadamente

$$\chi_{xx} = \frac{\omega_0 \omega_M}{\omega_0^2 - \omega^2 - i2\omega_0 \eta} = \chi_{yy} \quad ; \quad \chi_{xy} = i \frac{\omega \omega_M}{\omega_0^2 - \omega^2 - i2\omega_0 \eta} = -\chi_{yx} \quad (2.26)$$

donde asumimos que  $\eta \ll \omega_0$ , lo cual significa pequeños amortiguamientos. A partir de las ecuaciones anteriores podemos encontrar las componentes del tensor susceptibilidad, las cuales son números complejos que toman la forma  $\chi_{xx} = \chi'_{xx} - i\chi''_{xx}$  y  $\chi_{xy} = \chi'_{xy} - i\chi''_{xy}$ . Dado que la susceptibilidad es significativa solo en las proximidades de la resonancia, podemos considerar  $\omega \approx \omega_0$ , de manera que  $\omega_0^2 - \omega^2 \approx 2\omega_0(\omega_0 - \omega)$  [51]. Así, la parte real e imaginaria de la componente diagonal del tensor susceptibilidad pueden expresarse como

$$\chi'_{xx} = \chi'_{yy} = \frac{\omega_M(\omega_0 - \omega)/2}{(\omega_0 - \omega)^2 + \eta^2} \quad (2.27)$$

$$\chi''_{xx} = \chi''_{yy} = \frac{\omega_M \eta / 2}{(\omega_0 - \omega)^2 + \eta^2} \quad (2.28)$$

Note que la parte imaginaria tiene la forma de una función Lorentziana, con un máximo en  $\omega_0 = \omega$ . En función del campo magnético,  $\chi''_{xx}$  toma la siguiente forma:

$$\chi''_{xx} = \frac{1/2M_s\Delta H}{(H - H_R)^2 + (\Delta H)^2} \quad (2.29)$$

### 2.7.2 Señal detectada en FMR

El proceso de detección de la señal FMR consiste en medir la señal de microondas reflejada por la muestra en función del campo magnético. Esta medición es realizada por medio de un diodo detector de microondas que convierte la señal de radiación en una señal de voltaje DC. Por lo tanto, el voltaje medido en el detector  $V(H)$ , es proporcional a la potencia media absorbida por la muestra [55, 56]. Para obtener una expresión del voltaje detectado, consideremos que la energía del sistema con magnetización  $\vec{M}$  sometida a un campo magnético  $\vec{H}$  está dada por  $E = -\vec{M} \cdot \vec{H}$ , de modo que la potencia media absorbida dada por:

$$\bar{P} = \langle P \rangle = \left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle = -\left\langle \frac{d}{dt} (\vec{M} \cdot \vec{H}) \right\rangle = -\left\langle \frac{d\vec{M}}{dt} \cdot \vec{H} + \frac{d\vec{H}}{dt} \cdot \vec{M} \right\rangle \quad (2.30)$$

considerando  $\vec{M} = m_x e^{-i\omega t} \hat{x} + m_y e^{-i\omega t} \hat{y} + M_s \hat{z}$  y  $\vec{H} = h_x e^{-i\omega t} \hat{x} + h_y e^{-i\omega t} \hat{y} + H_0 \hat{z}$ , la potencia absorbida puede ser expresada en términos de las componentes del tensor susceptibilidad  $\overleftrightarrow{\chi}$  dado que  $\vec{M} = \overleftrightarrow{\chi} \cdot \vec{H}$

$$\bar{P} = -\frac{1}{2} \text{Re} \left[ 2i\omega \vec{h}(t) \cdot \overleftrightarrow{\chi} \cdot \vec{h}(t) \right] \quad (2.31)$$

Suponiendo que el campo de microondas que incide sobre la muestra está polarizado en la dirección  $x$  (tiene solo una componente en  $h_x$ ), y dado que las componentes del tensor susceptibilidad tienen una parte real e imaginaria  $\chi_{xx}(\omega) = \chi'_{xx}(\omega) - i\chi''_{xx}(\omega)$ , la potencia media absorbida por el material toma la forma de la ecuación 2.32 y, depende de la componente imaginaria de la susceptibilidad magnética, del cuadrado de la amplitud y de la frecuencia del campo de microondas incidente:

$$P(\omega) = -\frac{1}{2} \mu_0 \omega \chi''_{xx} h_x^2 \quad (2.32)$$

Por lo tanto, debido a que  $\chi''_{xx}$  tiene la forma de una función Lorentziana, la potencia absorbida por el material también adopta la misma forma. De manera que al hacer un

barrido en campo magnético ( $H_0$ ), cuando el valor de campo coincide con  $\omega/\gamma$ , la potencia absorbida será máxima, lo que caracteriza el fenómeno de resonancia magnética.

Al realizar una medida FMR, la señal de absorción generalmente es modulada, ya que permite ser detectada con mayor sensibilidad, lo cual es una ventaja cuando se trata de películas delgadas. La modulación de la señal de absorción se realiza mediante un campo magnético alterno de baja frecuencia ( $\omega_{mod} \ll \omega$ ) paralelo a  $H_0$  y amplitud  $h_{mod} \ll H_0$ , por lo que el campo total puede escribirse como  $H_T = H + h_{mod}\cos(\omega_{mod}t)\hat{z}$ , siendo  $H$  la contribución del campo magnético estático ( $\vec{H}_0$ ) y el de microondas ( $\vec{h}(t)$ ).

Con el fin de determinar los armónicos relacionados a la señal de voltaje, expandimos  $\mathbf{V}$  en serie de Taylor en relación a  $H$ :

$$V(H_T) = V(H_T) + \left. \frac{dV(H_T)}{dH_T} \right|_H (H_T - H) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V(H_T)}{dH_T^2} \right|_H (H_T - H)^2 + \dots \quad (2.33)$$

pero teniendo en cuenta que  $H_T = H + h_{mod}\cos(\omega_{mod}t)$  y reemplazando en la ecuación 2.33, tenemos que

$$V(H_T) \simeq V(H_T) + \left. \frac{dV(H_T)}{dH_T} \right|_H h_{mod}\cos(\omega_{mod}t) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V(H_T)}{dH_T^2} \right|_H h_{mod}^2\cos^2(\omega_{mod}t) \quad (2.34)$$

Seleccionando el primer armónico, y considerando que el campo de microondas incidente está polarizado en la dirección  $x$ , tenemos,

$$V(H) \simeq h_{mod} \left. \frac{dV(H_T)}{dH_T} \right|_{H_0} \propto h_{mod} \left. \frac{d\bar{P}(H_T)}{dH_T} \right|_{H_0} = \frac{1}{2} h_{mod}\omega h_x^2 \left. \frac{d\chi_{xx}''}{dH_T} \right|_{H_0} \quad (2.35)$$

$$V(H) = h_{mod}\omega h_x^2 M_s \left[ \frac{(H_0 - H_R)\Delta H}{[(\Delta H)^2 + (H_0 - H_R)^2]^2} \right] \quad (2.36)$$

La ecuación 2.36 es la derivada de la curva Lorentziana; por lo tanto, cuando realizamos una medida de absorción de FMR, lo que detectamos es la derivada de la curva de absorción, como se muestra en la figura 2.8. La distancia entre los dos picos de la curva es representada por  $\Delta H_{pp} = \frac{2}{\sqrt{3}}\Delta H$ , donde  $\Delta H$  es el ancho a media altura en los espectros obtenidos y se conoce como *full width at half maximum - FWHM*. El campo de resonancia  $H_R$  está asociado con los campos de anisotropía y la magnetización efectiva en el material; mientras que  $\Delta H$  está relacionado con los procesos de relajación de la magnetización.

Una de las medidas más importantes cuando se investiga FMR es la dependencia angular del campo de resonancia ( $H_R$ ); es decir, adquirir varios espectros de absorción como los mostrados en la figura 2.8 para obtener  $H_R$ , variando el ángulo de incidencia



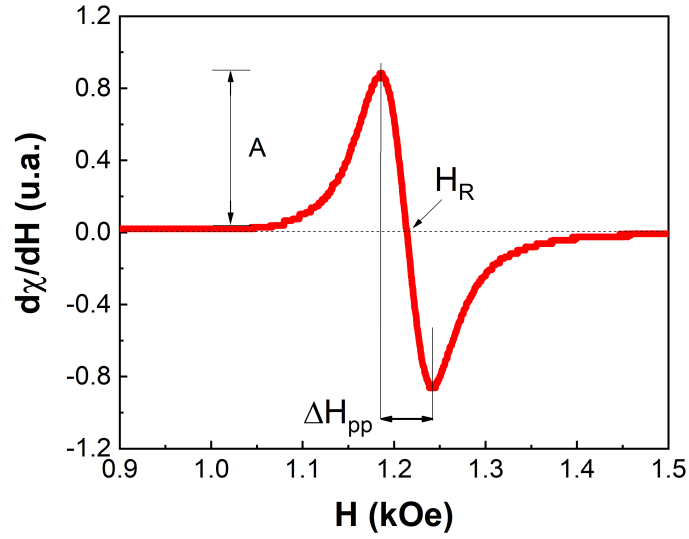


Figura 2.8: Ilustración de la derivada de la curva de absorción de microondas ( $d\chi/dt$ ) en función del campo aplicado ( $\vec{H}$ ). Se indican el campo de resonancia ( $H_R$ ), el ancho de línea pico a pico ( $\Delta H_{pp}$ ), del cual se obtiene  $\Delta H$  y la amplitud de la absorción ( $A$ ).

del campo magnético externo con respecto a la posición de la muestra. A partir de esta gráfica  $H_R$  vs  $\varphi$  se pueden deducir por medio de un modelo de ajuste parámetros como los campos de anisotropía, factor de Landé y magnetización efectiva en el material. Dicho modelo se describe con mayor detalle en la sección 4.3.

## 2.8 Energía libre magnética y anisotropías

Cuando una propiedad física de un material es afectada por la dirección en la que es medida, se dice que esa propiedad presenta una anisotropía. Por ejemplo, la susceptibilidad que está relacionada con la magnetización, está en función de la dirección en la que se aplica un campo magnético externo en el material [57]. Las anisotropías magnéticas tienen su origen en la forma del material, la simetría de la estructura cristalina, las tensiones sobre el, entre otros [57], incluso es posible inducir anisotropías mediante métodos de fabricación o tratamiento térmico [56, 57].

En materiales ferromagnéticos, la anisotropía magnetocristalina juega un papel relevante, pues es la energía necesaria para desviar los momentos magnéticos en la red cristalina desde una dirección de fácil magnetización hacia otras direcciones espaciales [58]. La posición de equilibrio de la magnetización es establecida entonces por el mínimo de la energía libre magnética del sistema. Por lo tanto, la densidad de la energía libre magnética

en una película delgada, bajo la acción de un campo magnético  $\vec{H}$  es fundamental si queremos estudiar la resonancia ferromagnética en el material. Fenomenológicamente, la energía libre es representada por:

$$E = -\vec{M} \cdot \vec{H} + \epsilon_{\text{magnetostática}} + \epsilon_{\text{magnetocristalina}} \quad (2.37)$$

donde el primer término es la energía Zeeman; el segundo término es la energía de desmagnetización, que surge debido a los dipolos no compensados en la superficie del material cuando está magnetizado y, el tercer término es la energía magnetocristalina, que tiene su origen en la interacción espín órbita y tiene la misma simetría de la estructura cristalina del material [36].

### 2.8.1 Energía magnetostática o de desmagnetización

El campo magnético dentro de un material magnético es llamado campo desmagnetizante  $\vec{H}_d$ , porque está orientado en dirección opuesta a la dirección del vector magnetización  $\vec{M}$  [59]. Dicho campo interno surge de la formación de dipolos no compensados que son inducidos en la superficie del material cuando éste está magnetizado. De manera que si la magnetización se origina a partir de un campo magnético externo  $\vec{H}$ , la intensidad del campo magnético interno  $H_i$  en el material toma la siguiente forma  $\vec{H}_i = \vec{H} - \vec{H}_d$  [60]. El campo de desmagnetización es igual a  $\vec{H}_d = -\overleftrightarrow{N} \cdot \vec{M}$ , donde  $\overleftrightarrow{N}$  es un tensor que depende de la geometría de la muestra y el ángulo entre su eje de simetría y el campo  $\vec{H}_i$  [59–61]. La energía de desmagnetización, también conocida como energía dipolar es definida como la integral sobre todo el volumen de la muestra [38]; entonces, considerando una muestra finita, una película de espesor  $t$  y área  $A$ , tenemos

$$\epsilon_d = -\frac{1}{2}t \int \vec{M} \cdot \vec{H}_d dA \quad (2.38)$$

para una película delgada,  $\overleftrightarrow{N}$  es un escalar igual a  $4\pi$  [38], por lo tanto, para un campo magnético aplicado en el plano de la película, la energía de desmagnetización por unidad de área toma la siguiente forma

$$\epsilon_d = 2\pi(\vec{M} \cdot \hat{n})t = (2\pi M^2 \cos^2\theta) \quad (2.39)$$

donde  $\hat{n}$  es el vector unitario que representa la dirección normal al plano de la película.

## 2.9 Energía magnetocrystalina

Una de las anisotropías más importantes es la anisotropía magnetocrystalina, la cual es causada por la interacción espín-órbita de los electrones. Dado que los orbitales de los electrones están vinculados a la estructura cristalográfica, debido a la interacción con los espines, hacen que estos últimos prefieran alinearse a lo largo de ejes cristalográficos bien definidos. Por lo tanto, hay direcciones en las que un material magnético es más fácil de magnetizar que en otras [62]. Las anisotropías magnetocrystalinas más comunes con las anisotropías uniaxiales y cúbicas [62]. Las anisotropías uniaxiales pueden surgir a partir de tensiones mecánicas inducidas durante el crecimiento de la película o en sistemas con simetría hexagonal como en el caso del Cobalto [57]. Las anisotropías cúbicas están relacionadas con la estructura cristalina cúbica, como en el caso del hierro y el níquel. No obstante; la forma que toma la expresión para la energía magnetocrystalina depende si el material es un sistema cúbico, tetragonal o hexagonal [62].

### 2.9.1 Anisotropía cúbica

La energía magnetocrystalina para un sistema cúbico puede ser escrita como:

$$\epsilon_c = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots \quad (2.40)$$

donde  $\alpha_i$  son los cosenos directores del vector magnetización con respecto a un sistema de ejes cristalográficos en la estructura cristalina, ya sea con los ejes [100], [010] y [001], como es ilustrado en la figura 2.9, y las constantes de anisotropía cúbica de primer y segundo orden son representadas por  $K_1$  y  $K_2$ , respectivamente [57, 63].

La energía relacionada con la anisotropía magnetocrystalina cúbica en el plano (100) (y las direcciones cristalográficas equivalentes (010) y (001)), se puede obtener reemplazando  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  y  $\alpha_3$  en  $\epsilon_c$ . Así, con  $K_1 \gg K_2$  tenemos que:

$$\epsilon_{c(100)} = \frac{K_1}{4} [\text{Sen}^4\theta \text{Sen}^2 2\varphi + \text{Sen}^2 2\theta] \quad (2.41)$$

Si tenemos en cuenta otros planos cristalográficos en la estructura cristalina cúbica, por ejemplo (110) y (111), los cuales están relacionados con ejes duros de magnetización [110] y [111] respectivamente, la energía libre del sistema cambia, pues es necesario definir nuevamente la energía magnetocrystalina, comenzando por establecer los cosenos direc-

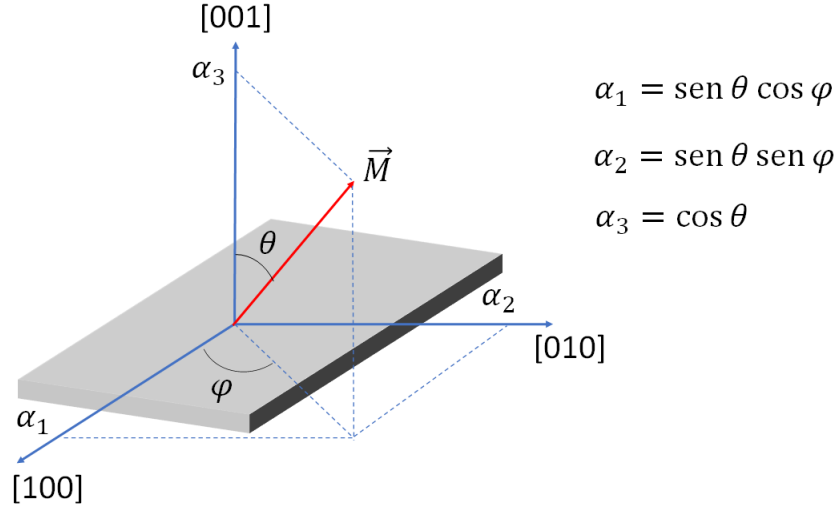


Figura 2.9: Representación de los cosenos directores del vector magnetización en coordenadas esféricas.

tores nuevamente [56, 64]. La tabla 2.1 muestra los cosenos directores y la energía de anisotropía magnetocristalina para ambos planos cristalográficos

Tabla 2.1: Energía de anisotropía magnetocristalina para diferentes planos cristalográficos

Plano	Cosenos directores	Energía magnetocristalina
(110)	$\alpha'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1 + \alpha_2)$ $\alpha'_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_2 - \alpha_1)$ $\alpha'_3 = \alpha_3$	$\epsilon_{c(110)} = \frac{1}{4}(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2$ $\epsilon_{c(110)} = \frac{1}{4} \sin^4 \theta \cos^2 2\varphi + \frac{1}{4} \sin^2 2\theta$
(111)	$\alpha'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1 - \alpha_2)$ $\alpha'_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\alpha_1 + \alpha_2) - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\alpha_3$ $\alpha'_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$	$\epsilon_{c(111)} = \frac{1}{4}(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)^2 - \sqrt{2}\alpha_1^2 \alpha_2 \alpha_3 + \frac{\sqrt{2}}{3}\alpha_2^3 \alpha_3 + \frac{1}{3}\alpha_3^4$ $\epsilon_{c(111)} = \frac{1}{4} \sin^4 \theta + \frac{1}{3} \cos^4 \theta + \frac{\sqrt{2}}{3} \sin^3 \theta \cos \theta (\sin^3 \varphi - 3 \cos^2 \varphi \sin \varphi)$
$\alpha'_1 = \text{sen } \theta' \cos \varphi' \quad \alpha'_2 = \text{sen } \theta' \text{sen } \varphi' \quad \alpha'_3 = \cos \theta'$		

Los resultados anteriores son relevantes para definir la ecuación de densidad de energía libre que describirá nuestro sistema, como será mostrado en la sección 4.3.

## 2.9.2 Anisotropía uniaxial en el plano

La magnetización de películas delgadas débilmente ferromagnéticas generalmente se encuentra en el plano de la película, con el fin de minimizar el campo de desmagnetización

[38]. Se puede inducir deliberadamente una anisotropía uniaxial en el plano  $K_{u\parallel}$  para controlar el proceso de inversión, ya sea mediante técnicas de recocido, aplicando un campo magnético durante la deposición de la película o realizando una deposición oblicua [65]. En algunas muestras se puede hacer la aproximación de que la anisotropía depende solo del ángulo  $\theta$  entre la magnetización y un eje cristalográfico dado, como en el caso de los sistemas hexagonales. Así, la energía de anisotropía uniaxial toma la forma:

$$\epsilon_U = K_{U_1} \text{sen}^2\theta + K_{U_2} \text{sen}^4\theta \quad (2.42)$$

Cuando un sistema presenta anisotropías del tipo uniaxial en el plano de la película ( $\theta = \pi/2$ ), deben aparecer potencias pares de  $\text{sen}(\varphi - \varphi_U)$ , por lo que la energía de anisotropía uniaxial en el plano puede ser expresada como:

$$\epsilon_{U\parallel} = K_{U_1} \text{sen}^2\theta \text{sen}^2(\varphi - \varphi_U) + K_{U_2} \text{sen}^4\theta \text{sen}^4(\varphi - \varphi_U) \quad (2.43)$$

donde  $\varphi_U$  representa la dirección del eje uniaxial con respecto a los ejes cristalográficos,  $K_{U_1}$  y  $K_{U_2}$  son las constantes de anisotropía uniaxial de primer y segundo orden respectivamente. Dependiendo de la magnitud de las constantes de anisotropía, el material puede presentar un eje fácil ( $K_1 > 0$ ) o duro ( $K_1 < 0$ ) de magnetización [66].

### 2.9.3 Anisotropía uniaxial fuera del plano o perpendicular

La anisotropía perpendicular puede surgir en una película delgada cuando ésta se crece con su eje fácil orientado perpendicularmente al plano de la película. La anisotropía perpendicular se presenta comúnmente en películas magnéticamente duras crecidas con una orientación preferencial, en materiales con baja magnetización de saturación o en materiales con anisotropía de superficie dominante, como en el caso de películas con pocos nanómetros de espesor [38]. La energía de anisotropía perpendicular puede ser expresada como:

$$\epsilon_{\perp} = K_{\perp} \left( \vec{M} \cdot \frac{\hat{n}}{M} \right)^2 \quad (2.44)$$

donde  $K_{\perp}$  es la constante de anisotropía perpendicular.

Retomando la ecuación para la energía libre de un sistema magnético, y teniendo en cuenta las energías de anisotropía involucradas en este tipo de sistemas, la energía libre

puede ser expresada como:

$$\begin{aligned}
E = MH (\text{Sen}\theta_M \text{Sen}\theta_H \text{Cos}(\varphi_M - \varphi_H) + \text{Cos}\theta_M \text{Cos}\theta_H) \\
+ K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 + 2\pi M_s^2 \text{Cos}^2 \theta_M - K_\perp \text{Cos}^2 \theta_M \\
+ K_{u\parallel} \text{Sen}^2 \theta_M \text{Sen}^2(\varphi_M - \varphi_u) \quad (2.45)
\end{aligned}$$

donde el primer término es la energía Zeeman; los términos con  $K_1$  y  $K_2$  están asociados con la energía magnetocristalina; el cuarto término es la energía de desmagnetización y los dos último términos representan las energías de anisotropías uniaxiales fuera y en el plano de la película [38, 56, 57, 67]. Como los términos de la energía de desmagnetización y de anisotropía uniaxial perpendicular tienen la misma dependencia angular, ellos pueden ser asociados para definir la magnetización efectiva  $4\pi M_{eff} = 4\pi M_s - H_\perp$ , con  $H_\perp = \frac{2K_1}{M_s}$ . Aquí,  $\varphi_u$  es el ángulo azimutal del eje uniaxial en el plano con respecto a la dirección de crecimiento preferencial [68–70].

## Métodos experimentales

Este capítulo presenta las diferentes técnicas experimentales usadas en esta tesis. Se divide en seis secciones, la primera parte se enfoca la técnica de deposición por pulverización catódica utilizada para el crecimiento de muestras películas. La segunda parte, detalla el procedimiento para la fabricación de las muestras, empezando con la fabricación del blanco hasta las condiciones de crecimiento de las películas delgadas. La tercera parte muestra las diferentes técnicas utilizadas para la caracterización estructural, tales como difracción de rayos X, espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y espectroscopía de pérdida de energía de electrones reflejados (REELS - Reflection Electron Energy-Loss Spectroscopy). La cuarta y quinta parte presenta la caracterización magnética utilizando magnetometría de muestra vibrante (VSM) y la técnica de resonancia ferromagnética (FMR). Finalmente, se muestra el montaje experimental para el estudio del efecto Seebeck por espines en la configuración longitudinal (LSSE).

### 3.1 Fabricación de películas delgadas por pulverización catódica

La técnica de deposición por pulverización catódica también conocida como *sputtering* es una de las técnicas más versátiles para la preparación de películas delgadas. Algunas de las ventajas de fabricar películas mediante sputtering es la alta uniformidad en los espesores obtenidos, buena adhesión al sustrato, la reproducibilidad del material depositado, así como la capacidad de depositar el material manteniendo la estequiometría del blanco o material original [71].

En el proceso de *sputtering* básico, un blanco (cátodo) es bombardeado por iones altamente energéticos generados mediante plasma. Para generar el plasma, se introduce un gas reactivo o no, como en nuestro caso, gas Argón (Ar), dentro de una cámara que se encuentra inicialmente en condiciones de alto vacío. Posteriormente, un potencial eléctrico entre el blanco (cargado negativamente) y la pared de la cámara del cañón o el ánodo (cargado positivamente), ioniza los átomos de Ar produciendo  $\text{Ar}^+$  + electrones. Esos iones de  $\text{Ar}^+$  por atracción Coulombiana son atraídos hacia el blanco, de tal manera que si la energía de los iones incidentes es lo suficientemente alta, cuando los iones de  $\text{Ar}^+$  colisionan con la superficie del material (blanco), por transferencia de momento, causan que algunos de los átomos de la superficie del blanco sean expulsados y que luego se condensen en un sustrato en forma de película delgada. Los electrones libres producidos en la descarga pueden combinarse con los iones de  $\text{Ar}^+$  y debido a la ley de conservación de la energía, una vez que regresan a su estado fundamental, liberan fotones en el proceso, razón por la cual el plasma brilla [71–73].

Los procesos de pulverización catódica pueden dividirse en varias categorías: DC, RF, magnetron sputtering o reactivo, incluso combinaciones de ellas [72, 73]. El sputtering DC es generalmente usado para materiales metálicos; sin embargo, para materiales aislantes, la pulverización catódica DC no es recomendada porque conlleva a la acumulación de carga positiva en la superficie del blanco, de manera que desfavorece la colisión de iones de  $\text{Ar}^+$  en el material de interés debido a la repulsión Coulombiana. Para superar esto, en lugar de utilizar una fuente DC, se utiliza una fuente de radiofrecuencia (RF) en el proceso de pulverización catódica. El campo alterno permite bloquear las cargas positivas y neutraliza la superficie del blanco cuando el semi-ciclo es positivo, mientras que en el semi-ciclo negativo los átomos ionizados pueden bombardear los átomos del blanco [71, 72]. En consecuencia, las tasas de deposición por pulverización catódica RF son mejores en comparación con el sputtering DC. Por otra parte, la pulverización catódica con magnetron puede mejorar aún más la probabilidad de colisión de los iones contra la superficie del blanco, ya que los campos magnéticos inducidos mediante un arreglo de imanes permanentes (magnetron), que se posicionan encima o debajo del blanco, prolongan el tiempo de residencia de los electrones en el plasma, aumentando la probabilidad de las colisiones y, por lo tanto, obteniendo mayores tasas de deposición [71, 72].

En esta tesis, para la fabricación de las películas delgadas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  se utilizó



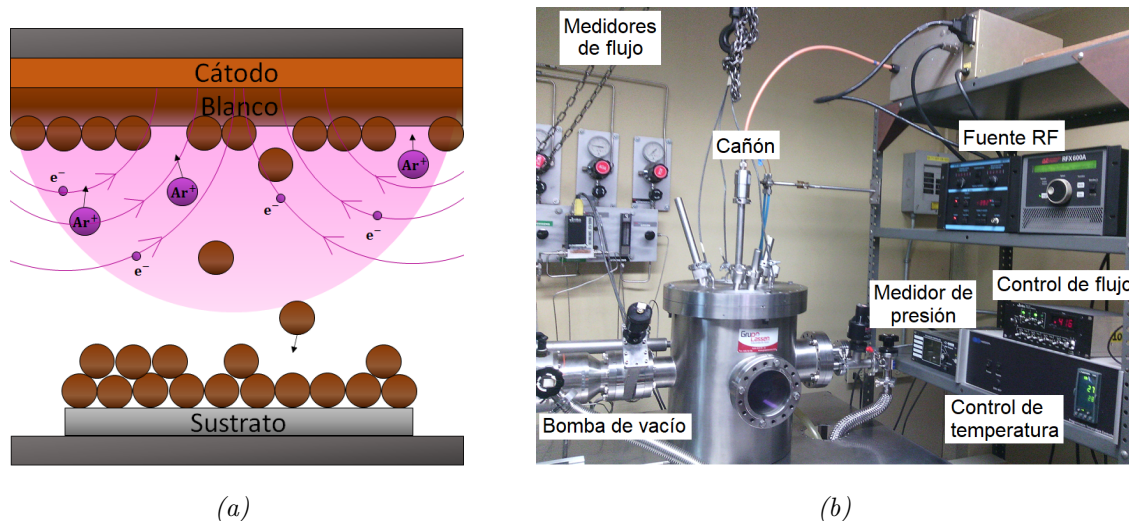


Figura 3.1: (a) Representación esquemática del proceso de pulverización catódica. (b) Sistema RF magnetron sputtering ubicado en el Grupo de Estado Sólido - UdeA

el sistema RF magnetrón sputtering perteneciente al laboratorio de Estado Sólido de la UdeA. La figura 3.1 (a) muestra un esquema del proceso de pulverización catódica, un potencial eléctrico alto genera iones de  $\text{Ar}^+$  y electrones (esferas color violeta), los cuales bombardean el blanco y expulsan los átomos de la ferrita para que puedan depositarse sobre el sustrato. Debido a la mezcla de gases ( $\text{Ar}$  y  $\text{O}_2$ ) que utilizamos para la fabricación de las películas, el plasma se muestra como un paraboloides elíptico de color violeta claro. La figura 3.1 (b) muestra el sistema en el que se fabricaron las películas delgadas para esta tesis doctoral, el cual consiste en una cámara diseñada en el Grupo de Estado Sólido (GES) de la UdeA, equipada con una bomba de vacío turbo molecular marca Alcatel - ATP80 para alcanzar una presión base de  $\sim 10^{-5}$  Torr y una bomba mecánica para hacer vacío grueso ( $\sim 10^{-3}$  Torr). La cámara tiene un cañón con magnetrón de una pulgada de diámetro marca Kurt Lesker; además, el sistema cuenta con una fuente de radio frecuencia Advanced Energy (13.56 MHz) con acople de impedancias, y un sistema Euroterm (hasta 1000 °C) para calentar el sustrato de manera controlada.

## 3.2 Condiciones para la fabricación de las películas delgadas

Las películas delgada de ferritas de zinc ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  - ZFO) y ferritas de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  - NFO) fueron depositadas sobre diferentes sustratos usando el sistema RF magnetrón

sputtering descrito en la sesión anterior.

### 3.2.1 Películas delgadas de $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ - ZFO

El blanco cerámico fue sintetizado mediante reacción de estado sólido, usando como óxidos precursores hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ). Los polvos cristalinos fueron inicialmente mezclados a mano usando un mortero de ágata y mecánicamente mezclados en un molino planetario modelo Fritsch Pulverisette, durante un periodo de tiempo de 2 h para obtener una mezcla más homogénea. Esta mezcla homogénea fue sometida a tratamiento térmico a  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h en un horno tubular abierto programable marca Carbolite. El material resultante fue prensado a 1500 psi y sinterizado a  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 h.

Para encontrar las mejores condiciones de crecimiento de las películas delgadas, inicialmente se escogieron sustratos monocristalinos de Si(100) y Si(111) obtenidos comercialmente; además cada sustrato fue sometido a un etching con ácido fluorhídrico (1%) a temperatura ambiente durante 10 min, con el fin de remover el óxido de Si nativo. De acuerdo con las condiciones de crecimiento de las películas, la potencia del sputtering fue de 20 W, la presión del gas dentro de la cámara y la temperatura del sustrato fue de 28 mTorr y  $500\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente. Las películas fueron crecidas en tres tipos de atmósfera; una mezcla de Ar/ $\text{O}_2$  en proporciones 2:1 y 1:2, así como Ar puro. El tiempo de deposición fue de 1h, obteniendo películas delgadas de ZFO de aproximadamente 90 nm. Una vez encontradas estas condiciones, la ferrita de zinc fue depositada sobre otros dos tipos de sustratos: óxido de magnesio ( $\text{MgO}(100)$ ) y titanato de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$  -  $\text{STO}(100)$ ), ambos obtenidos comercialmente con Crystal GmbH Company.

### 3.2.2 Películas delgadas de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ - NFO

Similar al procedimiento implementado para la fabricación de la ferrita de zinc, el blanco de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  fue sintetizado mediante reacción de estado sólido, mezclando hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ). No obstante; para las condiciones de crecimiento de las películas delgadas de NFO, fue necesario utilizar una potencia, presión y temperatura de 34 W, 58 mT y  $600\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente, valores más altos a los encontradas durante la deposición de las ferritas de ZFO. Inicialmente se usaron sustratos de Si(100) y Si(111), los cuales fueron sometidos al proceso de remoción del óxido nativo con ácido fluorhídrico. Las ferritas de níquel sobre Si se depositaron bajo tres tipos de atmósfera (Ar puro y Ar/ $\text{O}_2$  en

proporciones 2:1 y 1:2), con el fin de conocer cuál sustrato y atmósfera favorecía un mejor crecimiento cristalográfico de estas ferritas. Finalmente, la ferrita de níquel también fue depositada sobre MgO (100) y STO (100).

### 3.2.3 Sustratos de Si, MgO y SrTiO<sub>3</sub>

Para la fabricación de las películas delgadas se usaron sustratos monocristalinos de Si (111), MgO (100) y SrTiO<sub>3</sub> (100) adquiridos comercialmente en la Crystal GmbH y SurfaceNet GmbH. Para encontrar las mejores condiciones de crecimiento de las películas delgadas, se utilizaron inicialmente sustratos de silicio (Si) crecidos en las direcciones (100) y (111). El silicio tiene una estructura cristalina cúbica con un parámetro de red de 0.54 nm. Una vez encontradas las condiciones de crecimiento, se utilizaron dos sustratos más: óxido de magnesio (MgO) y titanato de estroncio (SrTiO<sub>3</sub> - STO), ambos con una estructura cristalina cúbica crecidos en la dirección (100) con parámetros de red de 0.42 nm y 0.39 nm respectivamente. Todos los sustratos no tienen un momento magnético neto ( $0 \mu_B$ ), lo cual es ideal para estudiar los fenómenos de interés en esta tesis. Las estructuras y planos cristalinos de cada uno de los sustratos se muestran en la figura 3.2.

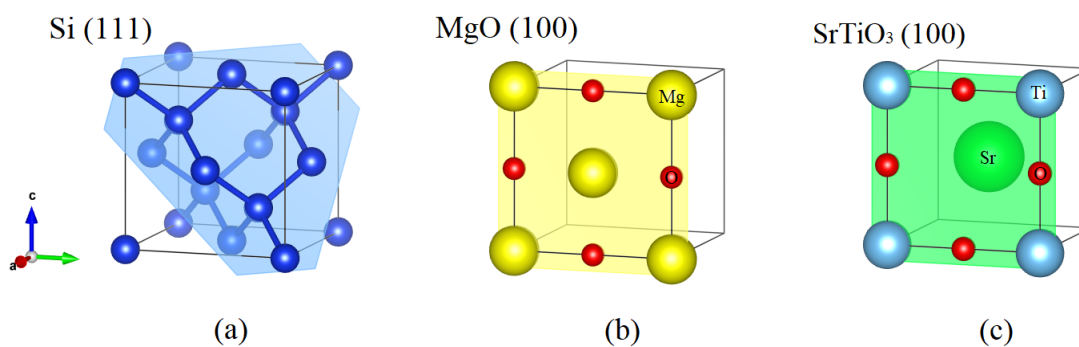


Figura 3.2: Estructura y planos cristalográficos de los sustratos utilizados para depositar las películas delgadas. (a) Si (111), (b) MgO (100) y (c) SrTiO<sub>3</sub> (100).

## 3.3 Caracterización estructural

La caracterización estructural de las muestras se llevó a cabo mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia de pérdida de electrones por reflexión (REELS).

### 3.3.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización estructural de un material, que se basa en el patrón de interferencia de un haz monocromático que interactúa con el material de estudio y hace posible obtener información sobre el parámetro de red, geometría de la estructura cristalina, las fases presentes en el material, tensiones epitaxiales y la presencia de defectos [1].

Cuando un haz monocromático y coherente de rayos X, con longitud de onda  $\lambda$  incide sobre un material sólido con un ángulo de incidencia  $\theta$ , parte de este haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos que se encuentran en el trayecto.

La figura 3.3 muestra un esquema de la configuración geométrica en un difractómetro de rayos X y cómo se produce el proceso de difracción por varios planos de átomos. El material de estudio (Muestra), la fuente de rayos X y el detector están en un mismo plano. La muestra y el detector se acoplan mecánicamente de modo que una rotación de  $\theta$  de la muestra representa un giro de  $2\theta$  en el detector, asegurando la permanencia de los ángulos incidentes y difractados.

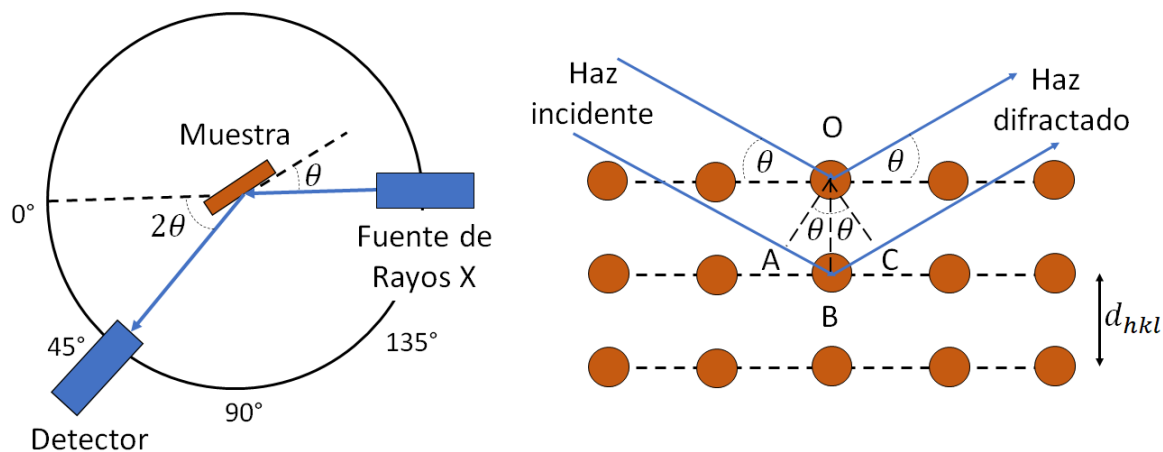


Figura 3.3: Izquierda: esquema de la configuración geométrica en un difractómetro de rayos X. Derecha: haz difractado por un plano de átomos.

Para el fenómeno de difracción (ver esquema a la derecha en la figura 3.3), consideremos varios planos paralelos de átomos separados una distancia interplanar  $d_{hkl}$ , donde  $h$ ,  $k$  y  $l$  representan los índices de Miller. Dos rayos de este haz son dispersados por los átomos  $O$  y  $B$ , ocurriendo una interferencia constructiva siempre que la diferencia de

recorrido sea equivalente a un número entero  $n$  de longitud de onda; es decir, la condición de difracción conocida como la ley de Bragg está dada por la ecuación 3.2:

$$2 d_{hkl} \text{sen}\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

A su vez, la magnitud de la distancia entre dos planos de átomos paralelos  $d_{hkl}$  es función de los índices de Miller y del parámetro de red [1]. Para el caso de estructuras cristalinas de simetría cúbica tenemos la siguiente expresión,

$$2 d_{hkl} = \frac{a}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.2)$$

la cual es muy útil para calcular los parámetros de red del material de estudio y el sustrato, en el caso de películas delgadas. Para estimar el mismatch o desajuste en los parámetros de red de la película ( $a_{film}$ ) y el sustrato ( $a_{sust}$ ), se usó la siguiente expresión Desajuste (Mismatch) =  $(a_{film} - a_{sust})/a_{sust}$ .

Para la caracterización estructural de las películas delgadas estudiadas en esta tesis se utilizó un difractómetro de Rayos X (DRX) Malvern-PANalytical Modelo Empyrean 2012 del Grupo de Catalizadores y Absorbentes de la Universidad de Antioquia, el cual cuenta con un detector Pixel 3D y una fuente de Cu ( $\lambda = 1.540598$ ) a 45kV y 40mA; Goniómetro: Omega/2 theta. El paso fue de  $0.05^\circ$  y un tiempo por paso de 50 s.

### 3.3.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés), permite la caracterización química superficial de una gran cantidad de materiales. El análisis superficial mediante XPS se logra irradiando una muestra con un haz monocromático de rayos X y analizando la energía de los electrones emitidos. Una fuente monocromática de Mg-K $\alpha$  (1253.6 eV) o Al-K $\alpha$  (1486.7) son las que se usan frecuentemente.

La figura 3.4 (a) muestra el proceso de fotoemisión. Cuando un haz de rayos X incide sobre el material, los fotones que están limitados en una profundidad de penetración en el sólido, del orden de  $10^{-6}$  m, interactúan con los átomos de la superficie mediante el efecto fotoeléctrico [74]. Por lo tanto, un fotoelectrón es emitido dejando detrás de sí una vacancia en el átomo [75].

En el ejemplo de la figura 3.4 (a), el hueco se ha creado en el orbital 1s, causando que

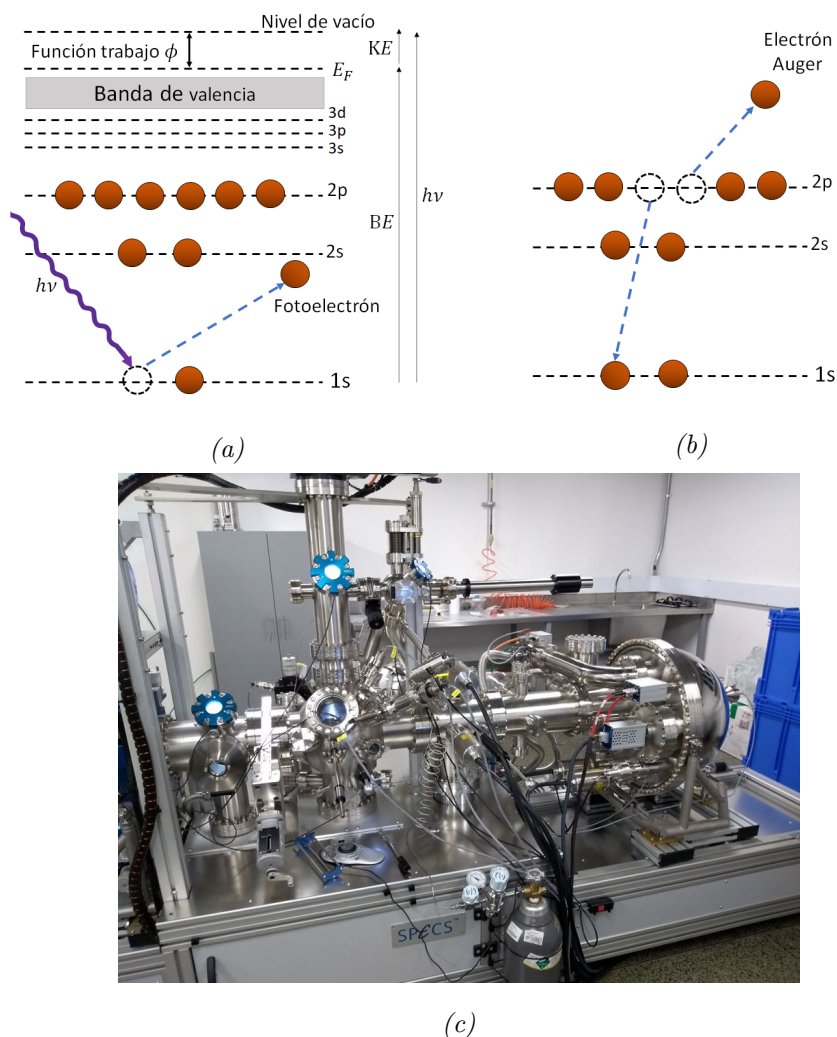


Figura 3.4: (a) Esquema del proceso de fotoemisión. El nivel de vacío representa el nivel en el cual el electrón ya no se encuentra enlazado al átomo,  $BE$  representa la energía de enlace del electrón,  $h\nu$  representa la energía del fotón incidente y  $KE$  es la energía cinética del electrón expulsado. (b) Esquema del proceso de expulsión de un electrón Auger. (c) Sistema XPS ubicado en el laboratorio NAP-XPS en la Sede de Investigación Universitaria de la UdeA usado para la caracterización del material.

los electrones sean emitidos con una energía cinética ( $KE$ ) dada por:

$$KE = h\nu - BE - \phi \quad (3.3)$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $BE$  es la energía de enlace del orbital atómico desde el cual el electrón se origina, y  $\phi$  es la función trabajo del espectrómetro. Debido a la gran variedad de posibles iones que pueden ser expulsados desde cada tipo de átomo, hay una variedad correspondiente de energías cinéticas de los electrones emitidos; además, hay una probabilidad diferente (cross-section) para cada proceso. Con el

material ionizado, los espectros representativos muestran los dobletes característicos del acoplamiento espín-orbita, lo que conlleva a observar los orbitales  $p_{1/2}$ ,  $p_{3/2}$ ,  $d_{3/2}$ ,  $d_{5/2}$ ,  $f_{5/2}$  y  $f_{7/2}$  en una proporción 1:2 para los orbitales p, 2:3 para d y 3:4 para los orbitales f. Aunque los espectros XPS se relacionen principalmente con los fotoelectrones y sus energías cinéticas, la emisión de electrones por cuenta de otros procesos también pueden suceder, como por ejemplo la emisión de los electrones Auger, que pueden ocurrir después del evento fotoelectrónico. En este caso, un electrón más externo cae hacia una vacancia en un orbital más interno y, un segundo electrón es emitido para compensar el exceso de energía (ver figura 3.4 (b)). De hecho, la energía de los electrones emitidos no pueden exceder la energía de los fotones ionizados [74–77].

Mientras la ionización ocurre a una profundidad de unos pocos micrómetros, solo aquellos electrones que se originan dentro de decenas de Angstroms por debajo de la superficie del material pueden salir de la superficie sin pérdida de energía. Son estos electrones los que producen los picos en los espectros, es por esta razón que este tipo de espectroscopía se produce bajo condiciones de ultra alto vacío [75]. Los electrones que son expulsados de la muestra son detectados de acuerdo con sus energías cinéticas. El analizador usualmente es operado en una ventana de energía, aceptando sólo los electrones que tiene una energía dentro del rango fijo en la ventana.

Es importante tener en cuenta que existen otras componentes menores en los espectros de emisión obtenidos; por ejemplo, para cada pico fotoelectrónico principal en los espectros, hay una familia de picos menores con energías de enlace más altas, las cuales se denominan *satelites*, estos están asociados con pérdidas de energía de ciertos fotoelectrones, causadas por un cambio repentino en el potencial de Coulomb cuando el fotoelectrón es emitido [74, 78].

Para la caracterización superficial de las películas delgadas estudiadas en esta tesis doctoral se utilizó el sistema XPS del laboratorio NAP-XPS de la Sede de Investigación Universitaria de la UdeA. El espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (NAP-XPS) es de la marca Specs con un analizador PHOIBOS 150 1D-DLD. Se usó una fuente monocromática de  $Al-K\alpha$  (1486.7 eV, 13 kV, 100 W) con energía de paso de 90 eV para los espectros generales y 20 eV para los espectros de alta resolución. El paso fue de 1 eV para los espectros generales y de 0.1 eV para los espectros de alta resolución. Para cada espectro de alta resolución se realizaron 20 ciclos y para los espectros generales 5 ciclos. Se usó

compensación de carga de 3eV y 20  $\mu$ A.

### 3.3.3 Espectroscopia de pérdida de energía de electrones reflejados (REELS)

La espectroscopia de pérdida de energía de electrones por reflexión (REELS por sus siglas en inglés), es una técnica basada en el bombardeo de una muestra con un haz de electrones de baja energía, con el fin de medir la distribución de energía de los electrones reflejados. La región de baja pérdida de energía ( $< 100$  eV) está fuertemente asociada con las excitaciones plasmónicas y las transiciones electrónicas entre las bandas. Así, la distribución de energía obtenida contiene información correspondiente a las pérdidas discretas de energía de estos electrones, ya sea por la excitación de estados vibracionales, excitación de plasmones superficiales y/o la ionización de electrones de las capas internas, lo cual provee información sobre la estructura electrónica y el tipo de enlace químico presente en la superficie del material [76, 79, 80]

Por otro lado, los espectros obtenidos por análisis de REELS tienen la ventaja de tener la capacidad de detectar hidrógeno en un material, ya que la interacción de los electrones con los átomos de hidrógeno genera un pico con una pérdida de energía de 1.8 eV de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E_r = 4 \frac{m_e}{m_H} E_0 \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (3.4)$$

donde  $E_r$  es la energía de retroceso,  $m_e$  es la masa del electrón,  $m_H$  es la masa del hidrógeno,  $E_0$  la energía incidente de los electrones y  $\theta$  es el ángulo de dispersión en el proceso [81].

En REELS, la mayoría de los electrones se reflejan directamente desde la superficie sin perder energía y, se detectan con una energía cinética que tiene la misma magnitud de la energía del haz. Estos electrones dispersos elásticamente forman la parte más intensa del espectro REELS, que define la posición 0 eV en la escala de pérdida de energía. Cuando un electrón interactúa con la superficie, cede parte de su energía para promover un electrón que se encuentran en el máximo nivel de valencia ocupado (VBM, por sus siglas en inglés), hacia un estado desocupado en la mínima banda de conducción (CBM, por sus siglas en inglés). Debido a que cada material tiene una banda de energía prohibida finita, los electrones incidentes no pueden ceder cualquier cantidad de energía a la superficie; deben





*Figura 3.5: Sistema XPS Escalab 250Xi (ThermoFisher). Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMA), Monterrey, México*

ceder al menos una energía equivalente a la que tiene la banda prohibida, información muy útil para definir el tipo de conductividad del material. En un espectro REELS, este efecto aparece en una brecha de energía entre el pico debido a los electrones dispersados elásticamente y la estructura debido a los electrones dispersados inelásticamente. Así, con los datos obtenidos mediante REELS y la información sobre la banda de valencia obtenida mediante XPS, hace que ambas técnicas sean complementarias para obtener información más detalladas sobre el material de interés.

Las medidas de la estructura electrónica, información de la brecha de energía, función trabajo y tipo de conductividad de las películas fabricadas fueron obtenidas mediante REELS, con un sistema Thermo Scientific ESCALAB 250Xi XPS, el cual cuenta con una fuente de rayos X de aluminio monocromado (1486.68 eV). La figura 3.5 muestra el sistema utilizado. Para las medidas de la función trabajo, un voltaje bias de -30 V fue aplicado para evitar la influencia de la función trabajo del espectrómetro. La brecha de energía (band gap) de las películas delgadas fue determinado por REELS con una fuente electrónica de 1 kV.

### 3.3.4 Perfilometría

Los espesores de las películas se determinaron con un perfilómetro de aguja modelo Bruker DektakXT, como el mostrado en la figura 3.6. La perfilometría es una técnica de análisis superficial, la cual consiste en una aguja móvil que se pone en contacto con la superficie de la muestra, manteniendo una fuerza constante. La aguja está conectada a un sistema de medición, de manera que al realizar un barrido lineal sobre la superficie de la muestra, graba los desplazamientos verticales que sufre en su recorrido y por lo tanto, los cambios en el espesor de la muestra.

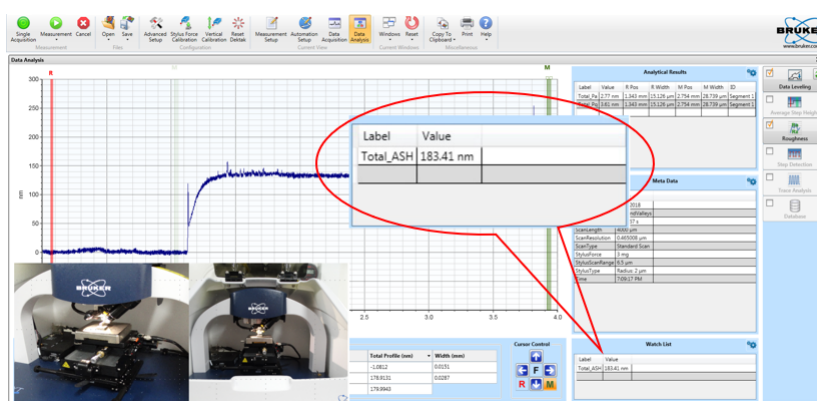


Figura 3.6: Sistema Bruker DektakXT para hacer perfilometría, ubicado en el Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales - CIDEMAT

Las mediciones se realizaron manteniendo los mismos parámetros de medición, longitud de escaneo y duración de escaneo. La adquisición de datos se realizó utilizando el software Vision64. La figura 3.6 muestra una imagen del perfilómetro y el software utilizado para la medición de los espesores; además, una de las medidas obtenidas para un tiempo de deposición de 2h.

## 3.4 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Un magnetómetro de muestra vibrante (VSM, por sus siglas en inglés) se basa en la variación del flujo magnético en una bobina, cuando una muestra magnética vibra cerca de esta [35]. La configuración experimental básica se muestra en la figura 3.7. Se coloca el material de interés en el extremo de una varilla rígida, mientras que el otro extremo de la varilla se une a una membrana que hace vibrar la muestra a una frecuencia  $f$ .

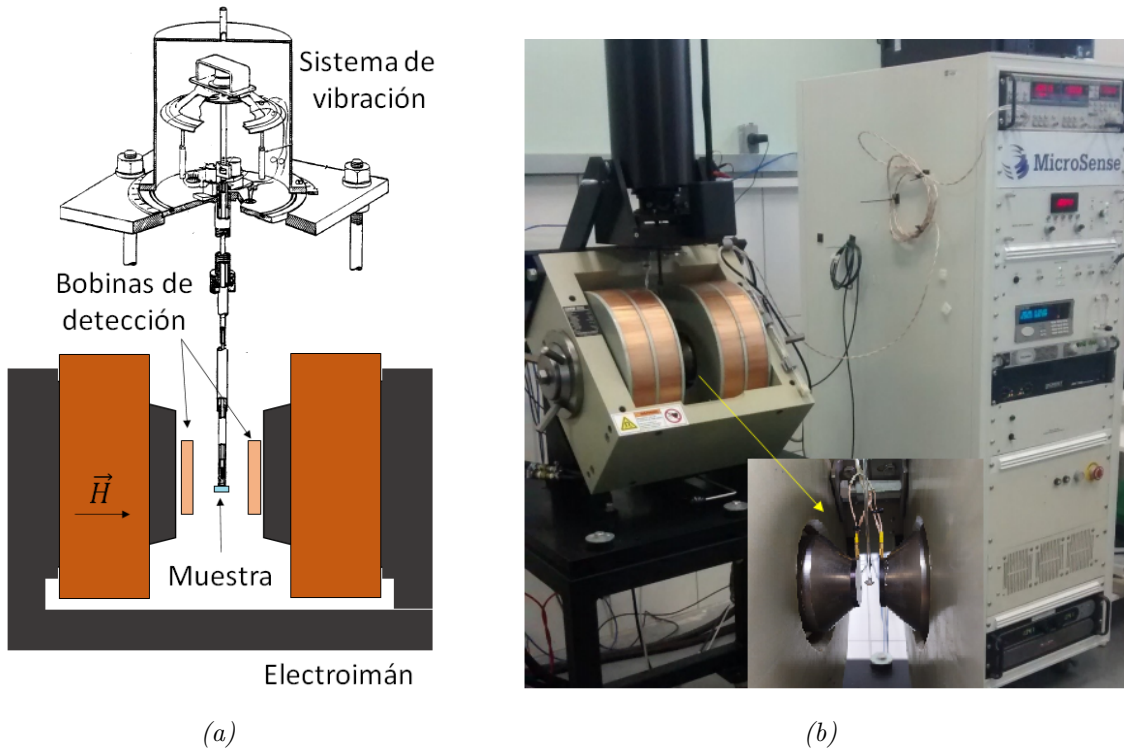


Figura 3.7: (a) Esquema básico para un magnetómetro de muestra vibrante (b) VSM utilizado para la caracterización magnética, ubicado en el Departamento de Física de la Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

La muestra que está bajo la influencia de un campo magnético generado por un electroimán, vibra bajo una función sinusoidal en presencia de  $\vec{H}$ , induciendo una señal eléctrica alterna en las bobinas de detección dada por la ecuación 3.5:

$$E = \sigma GA 2\pi f C \cos(2\pi ft) \quad (3.5)$$

donde  $\sigma$  es el momento magnético de la muestra, G está en función de la geometría de las bobinas de detección y A es la amplitud de la vibración [82, 83].

La caracterización magnética en esta tesis se realizó con un magnetómetro de muestra vibrante modelo MicroSense-EV7, que tiene una sensibilidad del orden de  $10^{-6}$  emu. Todas nuestras mediciones con el VSM se tomaron a temperatura ambiente y los ciclos de histéresis se realizaron tanto en el plano (IP) como fuera del plano de la muestra (OP).

### 3.5 Espectroscopía Mössbauer (MS)

Esta técnica está basada en el efecto Mossbauer descubierto en 1957 [35], la cual se refiere a la emisión y absorción resonante de radiación gamma por los núcleos atómicos en un sólido [84]. El mecanismo básico consiste en exponer una muestra a radiación gamma, mientras un detector mide la intensidad de la radiación transmitida a través de la muestra. La figura 3.8 muestra una ilustración esquemática sobre los principios de esta técnica. Usualmente, la fuente utilizada para obtener  $^{57}\text{Fe}$  consiste de  $^{57}\text{Co}$ , el cual experimenta un decaimiento beta a un estado excitado de  $^{57}\text{Fe}$ . La mayor parte de la desintegración se produce rápidamente en el estado  $I = 3/2$  que luego decae al estado fundamental  $I = 1/2$ . Esta transición libera un fotón de 14.4 eV, emitiendo el rayo gamma deseado [35, 36]. El experimento se realiza moviendo una fuente de  $^{57}\text{Co}$  con una velocidad  $\vec{v}$  del orden de unos pocos mm/s respecto a la muestra, la cual debe contener núcleos de la misma naturaleza de la fuente para que se pueda presentar una absorción resonante. Simultáneamente, un detector mide la intensidad de la radiación del rayo transmitido a través de la muestra. De acuerdo con el efecto Mössbauer, una fracción significativa de la energía de los rayos gamma emitidos es producida sin que se produzca un retroceso de los átomos que la emiten, por lo que no habrá pérdida de energía y por lo tanto tendrá aproximadamente la energía correcta a ser absorbida por los átomos del mismo tipo en la muestra en estudio, así que las únicas diferencias son atribuibles al ambiente químico de la muestra, que es lo que se desea observar. Por tanto, moviendo la fuente, se modifica la energía de los fotones incidentes, dicha intensidad del rayo gamma es graficada como una función de la velocidad de la fuente. En el espectro, se encontrarán velocidades para las cuales habrá emisión y absorción sin retroceso; cuando hay absorción resonante, se presentará un mínimo en la intensidad transmitida; mientras que en el caso en que no haya resonancia, la intensidad transmitida aumentará [35, 84].

Esta técnica permite determinar con una precisión entre  $10^{-12}$  -  $10^{-15}$  la separación energética de los niveles nucleares, por lo que permite el estudio de las interacciones hiperfinas entre los electrones y el núcleo, tales como el desplazamiento isomérico, la interacción eléctrica cuadrupolar y la interacción dipolar magnética, con las cuales se pueden estudiar los cambios en la estructura electrónica, magnética o posibles defectos en la red [84]. El *desplazamiento isomérico* surge de la interacción electrostática entre las distribuciones de carga electrónica y nuclear, la cual está asociada con un ligero aumento en el tamaño

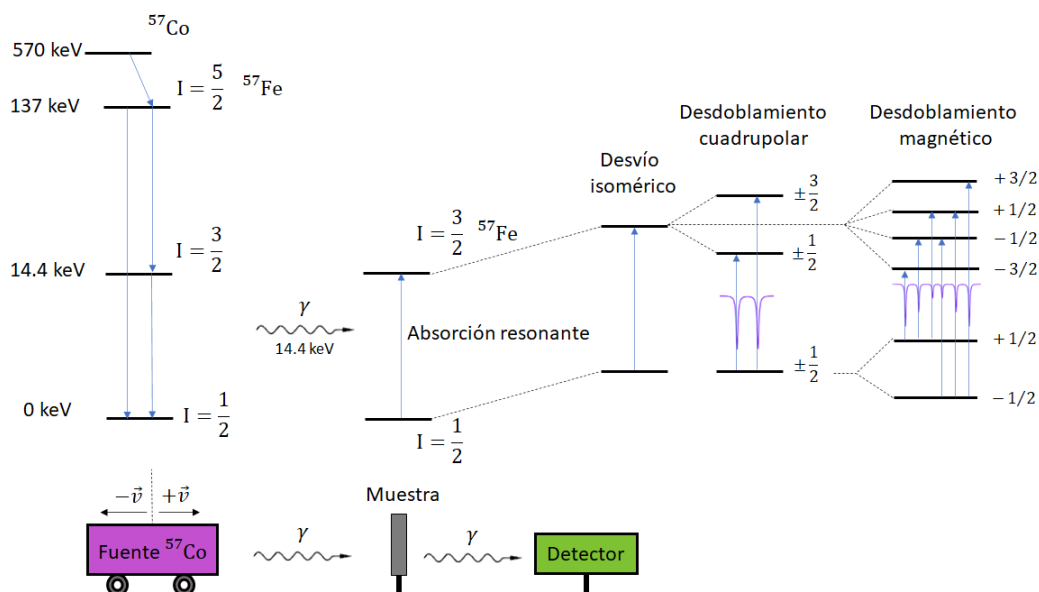


Figura 3.8: Ilustración esquemática de la técnica de espectroscopía Mössbauer. Las flechas muestran las transiciones nucleares de  $^{57}\text{Co}$  a  $^{57}\text{Fe}$  y los niveles de energía de los estados base y excitados, resultando en las interacciones hiperfinas presentes en un espectro Mössbauer. Modificada de [35]

de los núcleos en los estado base y excitado cuando un núcleo atómico sufre una transición [85]. El desplazamiento isomérico es observado en los espectros como un desplazamiento (ya sea a la izquierda o a la derecha) de todos los picos correspondientes a un entorno atómico particular; además, da información sobre el ambiente químico y los estados de oxidación presentes en el material de estudio. De acuerdo con el *desdoblamiento cuadrupolar*, cuando la distribución de carga alrededor del núcleo no es esférica, dicho núcleo posee un número cuántico de momento angular superior a  $1/2$ , por lo que existe una interacción electrostática entre el momento cuadrupolar del núcleo y el gradiente de campo eléctrico (creado por la distribución de cargas en su entorno). El efecto que produce esta interacción es un desdoblamiento de los niveles de energía nuclear. En el caso de un estado excitado  $I = 3/2$ , tal como el caso del  $^{57}\text{Fe}$ , si el núcleo está sujeto a un gradiente de campo eléctrico (debido a cierto ambiente cristalino), la interacción entre el momento cuadrupolar del núcleo y el gradiente de campo eléctrico produce que el estado excitado se desdoble en dos estados  $m_I = \pm 1/2$  y  $m_I = \pm 3/2$  como mostrado en la figura 3.8, lo cual se muestra en el espectro Mössbauer como un doblete. El desdoblamiento cuadrupolar se mide como la separación entre estos picos [35, 86]. Por otra parte, en presencia de un campo magnético, el momento de espín nuclear experimenta una interacción dipolo-

lar con el campo magnético, produciendo un desdoblamiento de los niveles de energía (*desdoblamiento magnético*), la cual surge desde el efecto Zeeman. En el caso del  $^{57}\text{Fe}$ , su estado fundamental, con  $I=1/2$  se desdoblará en dos subniveles con  $m_I = \pm 1/2$ ; y el estado excitado  $I=3/2$  se desdoblará en cuatro subniveles con valores de  $m_I = \pm 1/2$  y  $m_I = \pm 3/2$ . Esta interacción da cuenta de las propiedades magnéticas del material, pues se refiere al campo magnético que siente el núcleo debido a los átomos vecinos en la estructura cristalina. En casos donde tiene lugar tanto la interacción cuadrupolar como la interacción magnética, el espectro consistirá de seis picos, como se muestra en la figura 3.8.

### 3.6 Resonancia ferromagnética (FMR)

Una de las técnicas más sensibles para la investigación de las propiedades magnéticas en las películas delgadas es la resonancia ferromagnética (FMR), la cual permite extraer parámetros tales como la magnetización de saturación, campos de anisotropía y mecanismos de relajación en el material. Esta técnica se basa en la absorción de radiación de microondas, cuando la frecuencia del campo de microondas está cercana a la frecuencia natural de precesión del momento magnético en el material [55, 87]. Experimentalmente existen dos formas básicas de realizar una medida FMR; la primera consiste en fijar el campo magnético y realizar un barrido en frecuencia, muy común cuando no se tiene una cavidad resonante. En la segunda configuración, se fija la frecuencia y se varía la intensidad del campo magnético. La señal FMR obtenida es proporcional a la potencia absorbida por la muestra, por lo tanto, es proporcional al campo RF de microondas, al volumen de la muestra y a la susceptibilidad de absorción al campo. Para muestras con volumen pequeño y poca susceptibilidad, se utiliza una cavidad resonante para aumentar la amplitud de la señal [51]. Las medidas realizadas en esta tesis utiliza la configuración de frecuencia fija, campo magnético de intensidad variable y cuenta con una cavidad resonante. El sistema FMR utilizado es un espectrómetro implementado por el grupo de magnetismo del Departamento de Física de la UFPE, que se muestra en el esquema de la figura 3.9.

Para generar un campo magnético de intensidad variable se utiliza una fuente de corriente DC para alimentar un electroimán. La modulación de este campo se realiza por

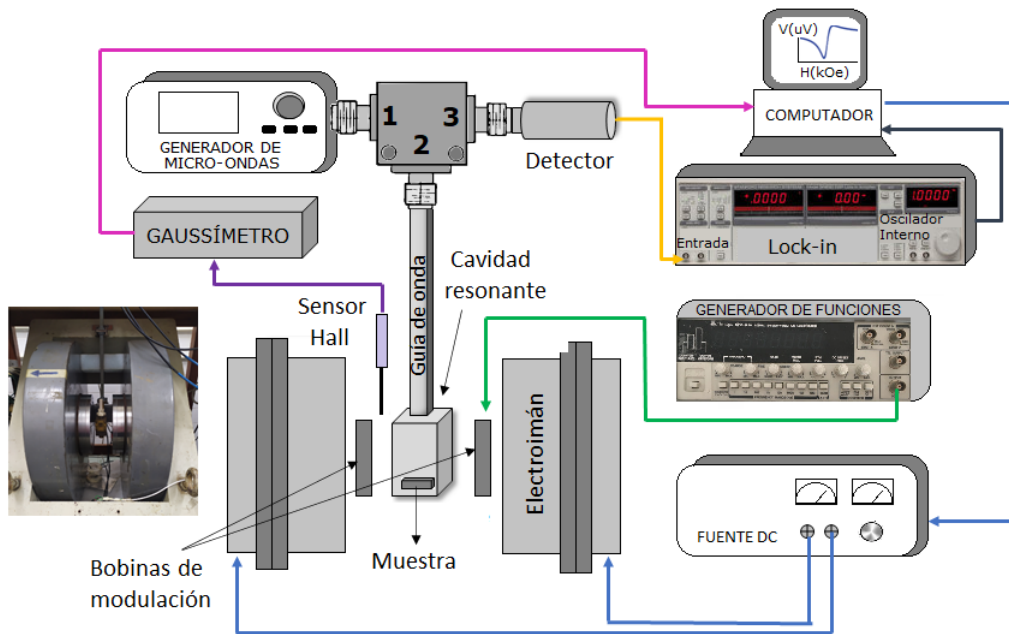


Figura 3.9: Diagrama de bloques del montaje FMR del Departamento de Física de la UFPE.

medio de un par de bobinas Hemholtz ubicada entre los polos del electroimán. En cuanto a la generación de la radiación, se utiliza un generador de microondas modelo E8257D de Agilent Technologies para trabajar en la banda-X (8-12) GHz.

La radiación incide por el puerto 1 de un circulator y se transmite por el puerto 2 hacia una guía de onda, la cual conduce dicha radiación hacia el material de estudio dentro de una cavidad resonante rectangular, que opera en una frecuencia fija de 9.5 GHz. Cuando la frecuencia de precesión de los espines de la muestra es igual a la frecuencia de la radiación incidente, ocurre la resonancia, lo cual modifica la radiación reflejada por la cavidad. Dicha radiación reflejada es retornada hacia el circulator, entrando por el puerto 2 y saliendo por el puerto 3 donde se encuentra un detector de microondas.

El diodo detector rectifica la radiación reflejada por la cavidad de microondas, al mismo tiempo que convierte dicha señal en una señal de voltaje DC, haciéndola pasar por un amplificador sintonizado en frecuencia con la frecuencia del campo de modulación. Posteriormente, la señal es enviada a un amplificador Lock-in donde se realiza la detección diferencial fijada en fase y frecuencia con la señal de modulación. En el montaje utilizado la frecuencia de la señal de modulación se mantuvo en 1.2 kHz por medio de un generador de funciones.

La señal detectada en el computador corresponde a la derivada de la energía absorbida por la muestra. Esta señal que ha sido adquirida a través del Lock-in junto con el campo

de resonancia adquirido por medio de un gaussímetro, son visualizadas en un computador por medio de una interfaz de usuario en LabVIEW. Una GPIB comunica todos los equipos involucrados con el computador.

### 3.7 Configuración longitudinal para la medición del efecto Seebeck de espines

El efecto Seebeck de espín (SSE) se refiere a la generación de una corriente de espín en materiales ferri/ferromagnéticos (FM) por medio de un gradiente de temperatura, que se encarga de crear excitaciones de los espines en el material FM. El SSE generalmente es detectado por medio de un voltaje generado en una capa metálica (normal metal - NM) adyacente a la capa FM, como resultado de la conversión de la corriente de espín en una corriente de carga por medio del efecto Hall de espín inverso (ISHE). El material FM puede ser un metal, semiconductor o aislante; mientras que el NM es un material metálico paramagnético con un acoplamiento espín-órbita fuerte [9, 88].

El experimento consiste en someter una bicapa compuesta por una película de ferrita (FM) y sobre ésta una capa de platino (Pt) o metal no magnético (NM) en un campo magnético estático de intensidad variable  $\vec{H}$ , al aplicar un gradiente de temperatura  $\nabla T$  perpendicular al plano de la muestra, una cantidad de magnones es creada fuera del equilibrio. Como la población de magnones fuera del equilibrio depende de la orientación de la magnetización, el voltaje generado por la conversión ISHE, llamado voltaje Seebeck ( $V_{SSE}$ ) varía acompañando el vector magnetización de la muestra.

Para medir la señal Seebeck de espín se utilizó un montaje experimental implementado en el Departamento de Física de la UFPE representado en la figura 3.10. Todas las medidas se realizaron en el plano de la muestra y a temperatura ambiente.

Inicialmente, el material a estudiar se coloca entre dos módulos Peltier comerciales de  $4 \times 4$  mm, fijados con pasta térmica a ambos lados de la muestra, para mejorar el contacto térmico entre las superficies. Para generar el gradiente de temperatura, ambos módulos Peltier son conectados a una fuente de corriente DC, de tal manera que la dirección de la corriente que circula por ellos sea opuesta, así una de las caras de los módulos Peltier se calentará y la otra estará a una temperatura menor, haciendo que la muestra se encuentre sumergida en un baño térmico.



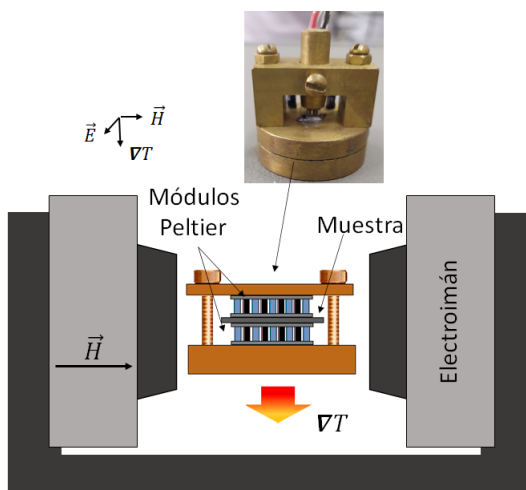


Figura 3.10: Esquema del montaje experimental para medir el efecto Seebeck de espín del Departamento de Física de la UFPE.

Para adquirir la señal de voltaje  $V_{SSE}$  generada en el NM por la conversión ISHE, los contactos eléctricos son hechos con alambre de Cu fijados con pintura de Ag en los extremos del Pt, que fue el material NM utilizado en nuestros experimentos.

Todo el montaje descrito anteriormente descansa sobre un bloque de latón, ya que por ser un material no magnético no afectará las medidas cuando se coloque entre los polos de un electroimán, con el cual se aplica un campo magnético uniforme de intensidad variable. Los contactos eléctricos que se fijaron con pintura de Ag a la muestra, se conectan directamente a un nanovoltímetro por el otro extremo, para medir la señal  $V_{SSE}$  que fue del orden de  $10\mu\text{V}$  para esta investigación.

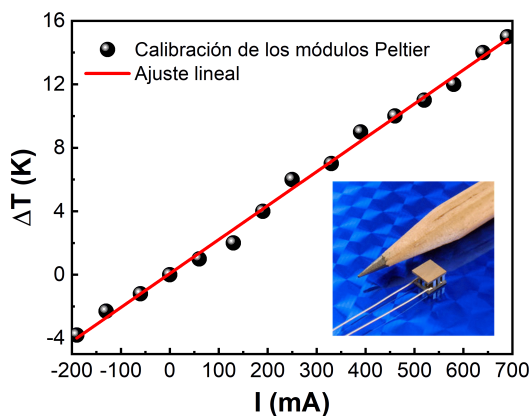


Figura 3.11: Curva de calibración de los módulos Peltier utilizados para generar el gradiente de temperatura.

Para garantizar el gradiente de temperatura, se realiza una curva de calibración de los módulos Peltier ( $\Delta T$  vs  $I$ ), usando una termocupla para leer la diferencia de temperatura entre ambos lados de la muestra y una fuente de corriente DC para alimentar los módulos Peltier. La curva de calibración se muestra en la figura 3.11. La muestra de calibración es un sustrato de Si, que se coloca entre los módulos Peltier. Conectamos los electrodos de los módulos Peltier a la fuente de corriente DC y se varía la corriente que circula por ellos sin exceder la corriente máxima que pueden soportar, medimos la temperatura en cada una de las caras del Si y registramos la diferencia de temperatura entre ellas. Si se invierte el sentido de la corriente, el sentido del gradiente de temperatura también se invertirá, por lo tanto, el mismo procedimiento es realizado cuando se invierte el sentido de la corriente eléctrica.

## Resultados y discusiones

Este capítulo presenta el análisis de los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas utilizadas. Se divide en 5 secciones. La primera parte se enfoca en el análisis estructural mediante difracción de rayos X (DRX) y el análisis de la estructura electrónica, estados de oxidación y energía de bandas mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y espectroscopía de pérdida de energía de electrones reflejados (REELS). La tercera parte se enfoca en el análisis de las propiedades magnéticas de la muestra, analizadas mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM). La cuarta parte analiza las anisotropías encontradas mediante resonancia ferromagnética (FMR), las cuales se pueden clasificar en anisotropía uniaxial (two-fold anisotropy) y anisotropía biaxial (four-fold anisotropy). Finalmente, se analizan la respuesta Seebeck encontrada mediante el estudio del efecto Seebeck de espín en la configuración longitudinal (LSSE).

### 4.1 Caracterización estructural

#### 4.1.1 Difracción de rayos-X

##### **Análisis de difracción de rayos-X en películas delgadas de ZFO**

Antes de la fabricación de las películas delgadas de ZFO, se fabricó el blanco o “target” de ZFO, que al igual que en trabajos preliminares [27], se pudo confirmar la presencia de una única fase de ZFO (ver figura 4.1 (d)). El blanco tiene una estructura espinela típica con un parámetro de red de 8.44 Å obtenido mediante análisis Rietveld (ICSD collection code: 85869). Además se pudo evidenciar que todos los iones de Zn se encuentran en

los sitios tetraédricos (A); mientras que los iones de Fe son forzados a ocupar todos los sitios octaédricos (B). Para una mejor visualización de la distribución de estos iones en la estructura de la espinela de ZFO, se logró modelar a través del software VESTA la estructura de la ferrita de ZFO fabricada en esta tesis (ver figura 4.1)

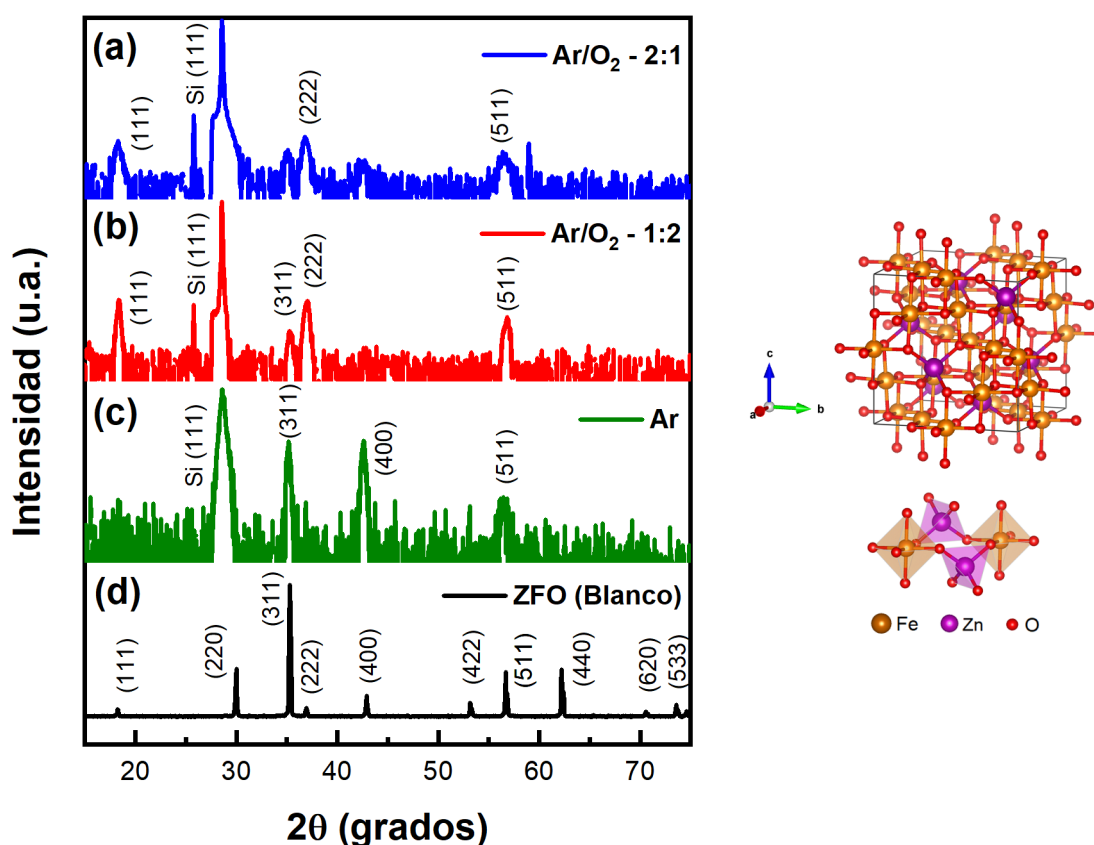


Figura 4.1: Izquierda: patrón de difracción del blanco de  $ZnFe_2O_4$  y las películas delgadas de aproximadamente 90 nm depositadas en Si (111) bajo diferentes atmósferas. (a)  $Ar/O_2$  de 2:1, (b)  $Ar/O_2$  de 1:2, (c) Ar puro y (d) Blanco. Derecha: estructura cristalográfica del blanco ZFO obtenido mediante el software VESTA.

Con el fin de obtener información más precisa acerca de la ubicación de los átomos de Fe en los sitios tetraédricos u octaédricos en la estructura cristalina, se hizo un análisis de espectroscopía Mössbauer del material en bloque de ZFO. El espectro fue tomado en la geometría de transmisión estándar, usando una fuente de  $Co^{57}/Rh$  y  $\alpha-Fe$  como muestra de calibración. El espectro consistió de un doblete, como se ilustra en la figura 4.2, con un desvío isomérico de 0.36 mm/s y desdoblamiento cuadrupolar de 0.36 mm/s, correspondiente a un estado de valencia de  $Fe^{3+}$  en una estructura espinela normal, donde

todos los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  ocupan los sitios B y los iones de Zn ocupan los sitios A.

Una vez obtenido el blanco de ZFO con la estequiometría apropiada y logrando las mejores condiciones de fabricación para el material en película delgada, la figura 4.1 muestra los patrones de difracción de rayos X para las películas delgadas depositadas sobre Si(111) en diferentes atmósferas. En los difractogramas correspondientes la intensidad se encuentra en escala logarítmica para una mejor visualización.

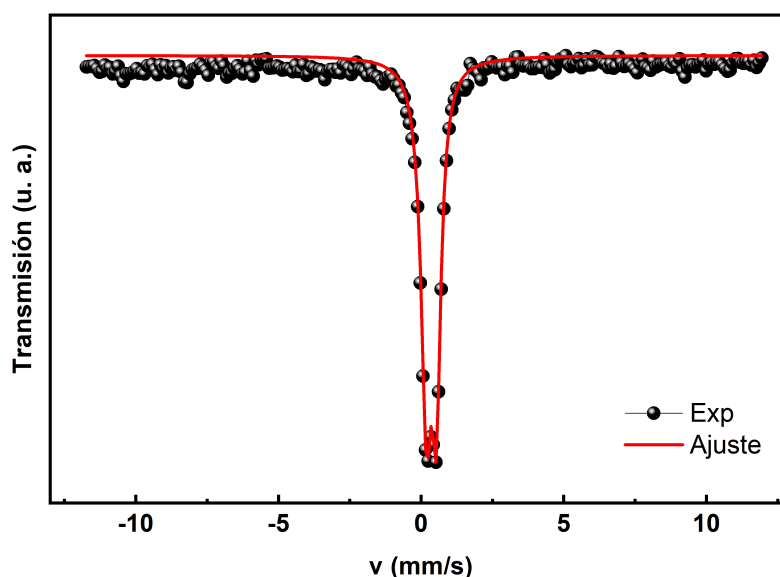
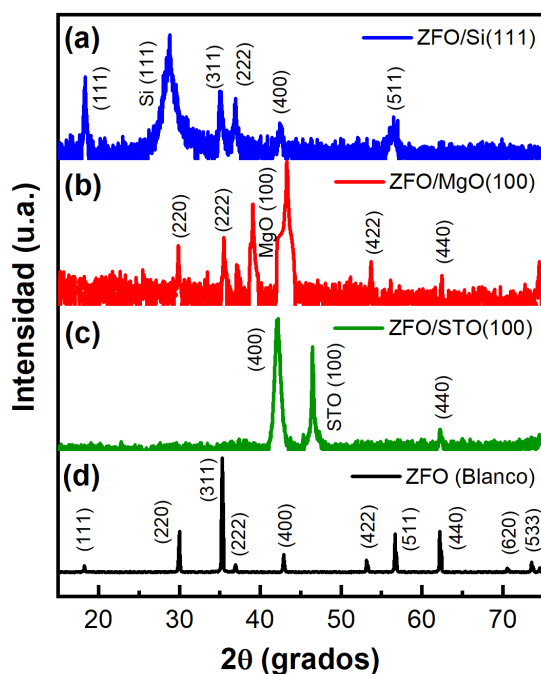


Figura 4.2: Espectro Mössbauer del blanco de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . La línea continua roja corresponde al ajuste de los datos experimentales (círculos color negro) usando el software Recoil.

De acuerdo con las películas delgadas, las películas depositadas sobre Si(111) mostraron una orientación altamente cristalográfica en comparación con las películas crecidas sobre Si(100). El parámetro de red para las películas delgada de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  fue calculado a partir de los picos de difracción y la ley de Bragg. Las películas que presentaron el parámetro de red más cercano a la constante de red del material en bloque fueron aquellas crecidas bajo una atmósfera de  $\text{Ar}/\text{O}_2$  en una proporción de 1:2, con un valor de  $8.43 \text{ \AA}$ . Además, se escogió el Si(111) como sustrato porque tres veces su parámetro de red ( $5.43 \text{ \AA}$ ) es similar a dos veces el parámetro de red de la ferrita de Zn ( $8.44 \text{ \AA}$ ), presentando una diferencia entre el parámetro de red de la película y el sustrato (mismatch) de 3.9%.

Teniendo en cuenta las mejores condiciones de crecimiento encontradas, también se depositaron películas delgadas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sobre otros sustratos tales como  $\text{MgO}(100)$  y  $\text{SrTiO}_3 - \text{STO}(100)$  en una atmósfera de  $\text{Ar}/\text{O}_2$  1:2, que fue la que favoreció el crecimiento de las películas; en este caso, el desajuste reportado fue mayor. La figura 4.3

muestra los difractogramas de las películas depositadas sobre diferentes sustratos y el valor del desajuste obtenido para cada muestra.



Muestra	Desajuste (Mismatch)
ZFO/Si(111)	3.90 %
ZFO/MgO(100)	4.12 %
ZFO/STO(100)	4.51 %

Figura 4.3: Izquierda: patrón de difracción de la ferrita de zinc depositada en una mezcla de Ar/O<sub>2</sub> de 1:2 sobre diferentes sustratos. (a) ZFO/Si(111), (b) ZFO/MgO(100), (c) ZFO/STO(100) y (d) Blanco. Derecha: desajuste entre película y sustrato obtenido a partir de los picos cristalográficos obtenidos por DRX.

#### Análisis de difracción de rayos-X en películas delgadas de $NiFe_2O_4$

La Figura 4.4 muestra los patrones de difracción de rayos X para el blanco y las películas delgadas de  $NiFe_2O_4$  depositadas sobre Si(111) bajo diferentes atmósferas. Dado que la atmósfera que favoreció la formación de la ferrita de Zn estaba enriquecida en O<sub>2</sub> (Ar/O<sub>2</sub> - 1:2), adicional al procedimiento seguido para la ferrita de zinc, la película de NFO también se depositó en una atmósfera de O<sub>2</sub>, para saber si era favorecida la formación de la estructura. Los resultados de XRD muestran que la atmósfera que favoreció las características estructurales para la ferrita de Ni fue la mezcla de Ar/O<sub>2</sub> en una proporción 2:1, contrario a lo que sucedió con la ferrita de Zn.

Bajo estas circunstancias, las películas delgadas de  $NiFe_2O_4$  se depositaron con esta misma atmósfera (Ar/O<sub>2</sub> - 2:1) en otros dos tipos de sustratos: MgO(100) y STO(100)

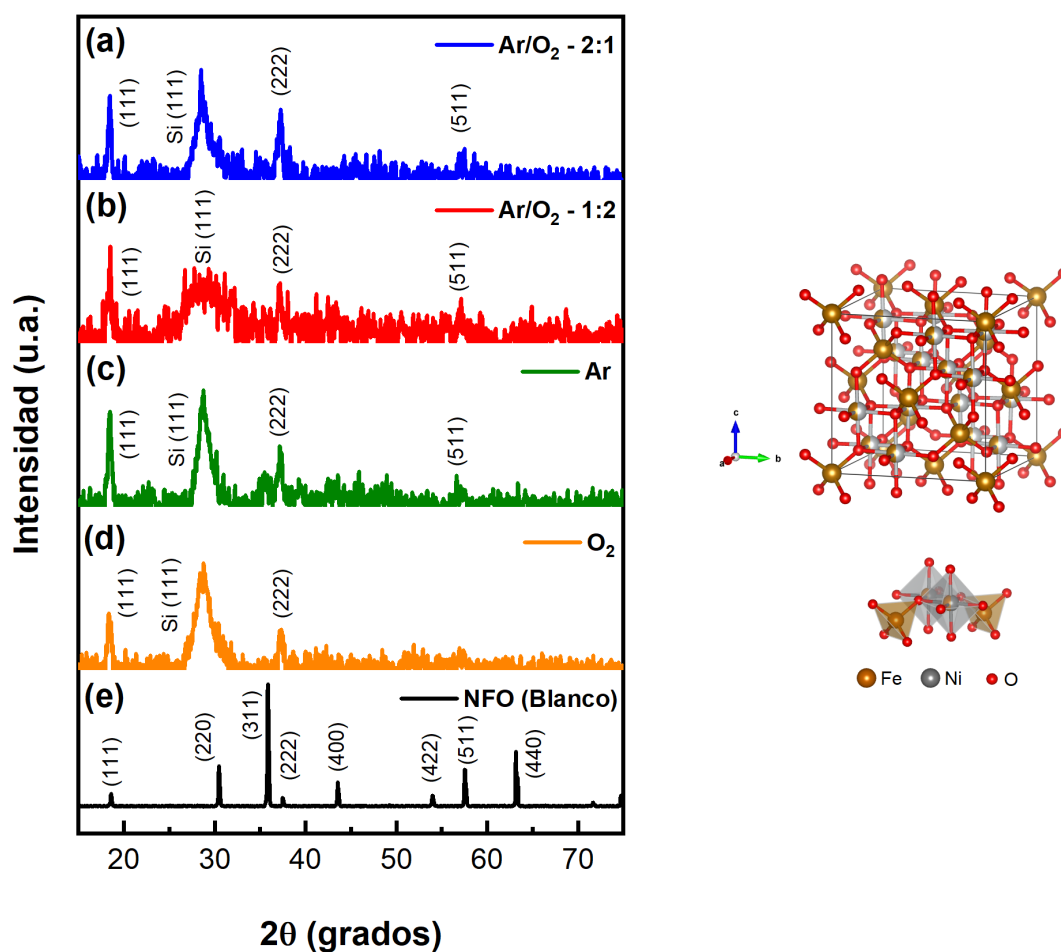
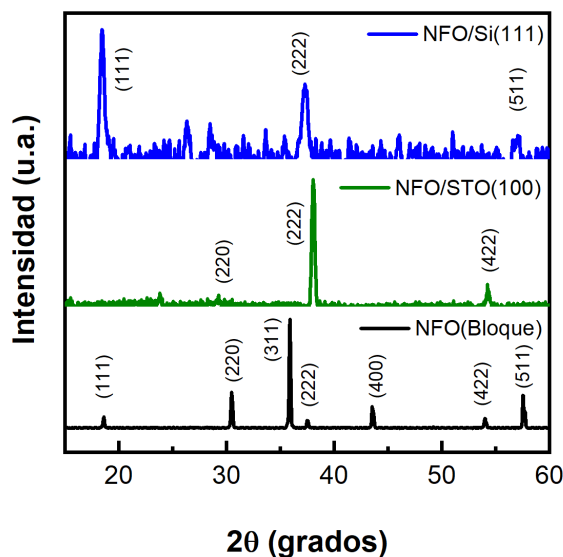


Figura 4.4: Izquierda: patrón de difracción del blanco de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y las películas delgadas depositadas sobre Si (111) bajo diferentes atmósferas. (a)  $\text{Ar}/\text{O}_2$  de 2:1, (b)  $\text{Ar}/\text{O}_2$  de 1:2, (c) Ar, (d)  $\text{O}_2$  y (e) Blanco. Derecha: estructura cristalográfica del blanco obtenido mediante el software VESTA.

debido a que el parámetro de red de ambos podría coincidir mejor con el parámetro de red de la ferrita de Ni y disminuir el desajuste (mismatch). El tiempo de deposición fue de 3h obteniendo películas delgadas con espesores de aproximadamente 90 nm para la depositada sobre Si, 30 nm para la película crecida sobre STO y 20 nm para la ferrita de Ni sobre MgO. La figura 4.5 muestra los difractogramas y el desajuste para cada muestra. El blanco presentó una única fase de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  con un parámetro de red de 8.34 Å obtenido mediante análisis Rietveld (ICSD collection code: 165448). A partir de los resultados de refinamiento se confirmó una estructura espinela inversa típica. Los parámetros de red de las películas de NFO presentaron valores cercanos a la constante de red encontrada para

el material en bloque ( $8.34 \text{ \AA}$ ), generando un desajuste entre película y sustrato de 2.75% para las depositadas sobre Si(111) y 2.02% para las películas crecidas sobre MgO(100) y STO(100).



Muestra	Desajuste (Mismatch)
NFO/Si(111)	2.75 %
NFO/STO(100)	2.02 %

Figura 4.5: Izquierda: patrón de difracción de la ferrita de zinc depositada en una mezcla de Ar/O<sub>2</sub> de 1:2 sobre diferentes sustratos. (a) ZFO/Si(111), (b) ZFO/MgO(100), (c) ZFO/STO(100) y (d) Blanco. Derecha: desajuste entre película y sustrato obtenido a partir de los picos cristalográficos obtenidos por DRX.

Al igual que con la ferrita de Zn, para obtener información más precisa sobre la ubicación de los átomos de Fe en los sitios tetraédricos u octaédricos en la estructura cristalina, un espectro Mössbauer (MS) de la ferrita de Ni en bloque se muestra en la figura 4.6.

El espectro Mössbauer consiste en dos sextetos bien definidos como se muestra en la figura 4.6, con un desvío isomérico de 0.25 mm/s y 0.36 mm/s, además el desdoblamiento cuadrupolar fue de 0.01 mm/s y 0.0 mm/s, los cuales son consistentes con la presencia de Fe<sup>3+</sup> en dos estados diferentes como confirmado en [24]. Se encontró que los sitios B están ocupados principalmente por iones de Ni<sup>2+</sup>; mientras que la mitad de los iones de Fe<sup>3+</sup> ocupan los sitios A y la otra mitad ocupa los sitios B, formando una espinela inversa.



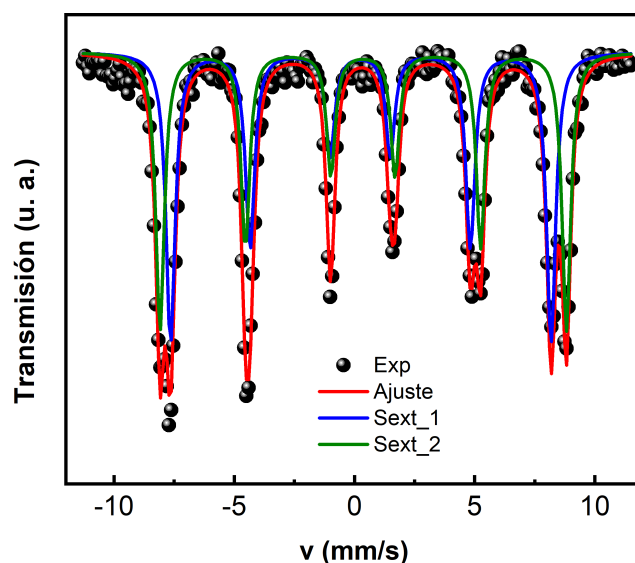


Figura 4.6: Espectro Mössbauer del blanco de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . La línea continua roja corresponde al ajuste de los datos experimentales (círculos color negro) usando el software Recoil.

## 4.1.2 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

### Análisis XPS en películas delgadas de ZFO

Para obtener información acerca de la composición química y estados de oxidación de las películas delgadas de ferrita de zinc, se utilizó espectrometría de fotoelectrones emitidos por rayos X. La figura 4.7 muestra los espectros XPS de las películas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  crecidas sobre Si(111) bajo las atmósferas de Ar/ $\text{O}_2$  con una razón de 2:1, 1:2 y Ar puro. En cada espectro, se identificaron Zn, Fe y O. Para el análisis detallado de los espectros, se utilizó el software XPSPEAK 4.1.

El espectro del Zn  $2p_{3/2}$  de todas las muestras depositadas sobre Si es ilustrado en la figura 4.7. De acuerdo con otros trabajos, aunque se podría esperar un solo pico correspondiente al zinc coordinado tetraédricamente, en algunos casos, la señal de Zn  $2p_{3/2}$  en el espectro puede además presentar una segunda componente, que se atribuye a un incremento del desorden estructural en la espinela. Por ejemplo, en muestras tratadas mecánicamente, la señal del Zn  $2p_{3/2}$  corresponde no sólo a los sitios tetraédricos sino también a sitios octaédricos, donde la posición del nuevo pico tiene la misma posición que una señal asignada al zinc coordinado octaédricamente [89–93]. En nuestro caso, para cada una de las muestras depositadas bajo los tres tipos de atmósfera, el espectro del Zn 2p exhibe energías de enlace en 1021.0 eV y 1044.1 eV, las cuales corresponden a Zn

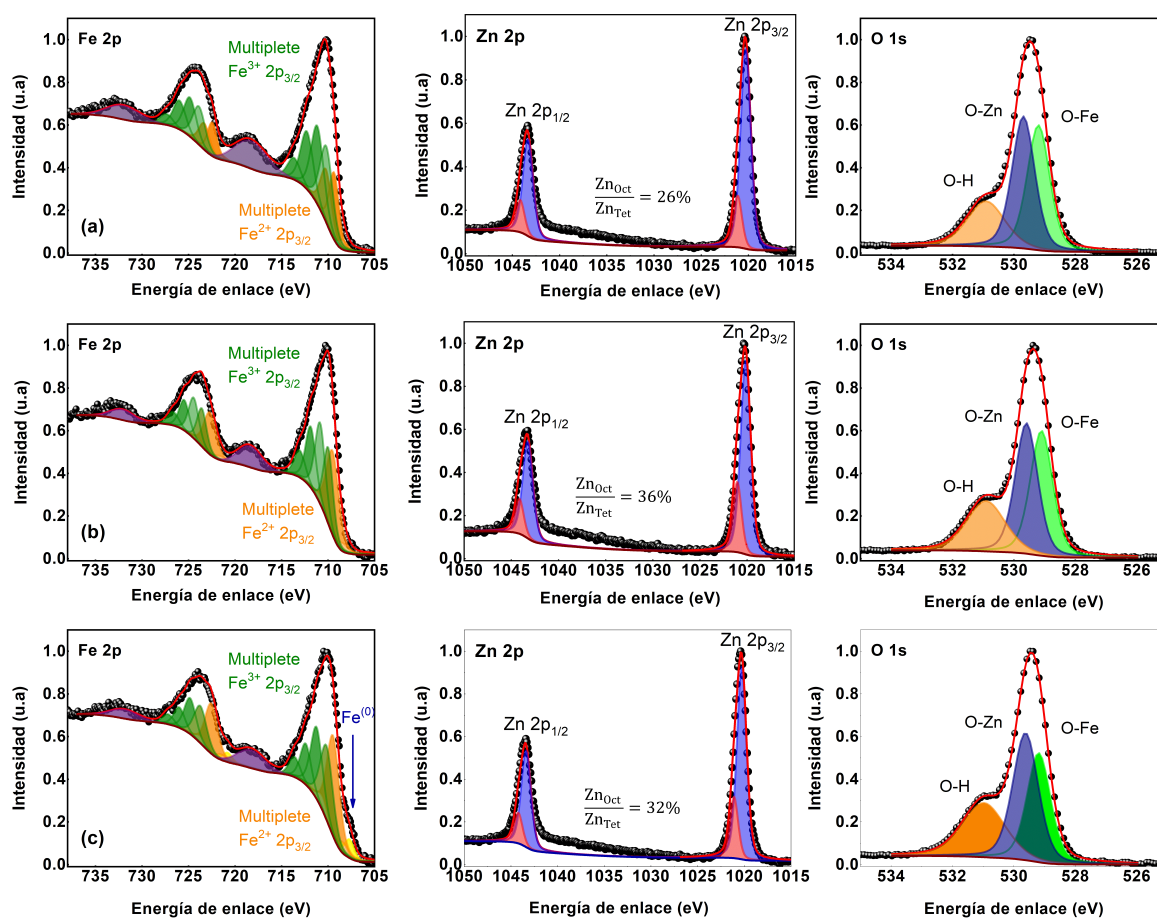


Figura 4.7: Espectro XPS de las películas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  depositadas bajo diferentes atmósferas, cada fila representa una atmósfera de crecimiento: (a)  $\text{Ar}/\text{O}_2$  de 1:2, (b)  $\text{Ar}/\text{O}_2$  de 2:1 y (c)  $\text{Ar}$  puro. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas continuas representan los ajustes finales. Cada componente o pico asociado a los elementos en la película de ZFO es representada por un color distinto.

$2p_{3/2}$  y  $\text{Zn } 2p_{1/2}$  con estado de oxidación  $\text{Zn}^{2+}$  [94–96]. El pico del  $\text{Zn } 2p_{3/2}$  pudo ser deconvolucionado en dos picos alrededor de 1020.2 y 1021.0 eV, indicando los diferentes ambientes químicos de  $\text{Zn}^{2+}$  en las películas de ZFO [92, 97]. El pico ubicado en la parte de menor energía de enlace está asociado con los iones de  $\text{Zn}^{2+}$  en sitios coordinados tetraédricamente (A); mientras que el pico ubicado en la parte de energías de enlace más altas corresponde a iones de  $\text{Z}^{2+}$  en sitios octaédricos. Este incremento de la energía de enlace cuando los iones  $\text{Zn}^{2+}$  ocupan los sitios B se puede entender basándose en el aumento del número de coordinación de 4 a 6 [98, 99]. Por lo tanto, el grado de inversión en la superficie  $\delta$ , determinado por XPS y definido como la fracción de sitios octaédricos

ocupados por iones  $\text{Zn}^{2+}$ , aumenta desde 0.26 a 0.36 con el aumento de la proporción de Ar en la atmósfera de crecimiento.

El espectro del Fe 2p reveló un patrón multiplete con una distribución de intensidades aproximada a los patrones multipletes para las especies de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  calculados por [100–102]. En el caso de los óxidos de hierro, tales como  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  y  $\text{FeOOH}$ , el espectro estándar del Fe  $2p_{3/2}$ , puede mostrar pequeñas diferencias en las energías de enlace, intensidades relativas y estructuras satélite, identificando tres o cuatro picos multipletes para las especies de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  respectivamente [103]. Una comparación de esos espectros de Fe  $2p_{3/2}$  y los resultados obtenidos en este trabajo permite determinar la existencia de especies de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en las películas delgadas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  fabricadas. La tabla 4.1 representa los parámetros de los picos multipletes usados para ajustar el Fe  $2p_{3/2}$  de la figura 4.7. Para todas las muestras, los picos 2 al 4 representan las especies de  $\text{Fe}^{2+}$ ; mientras que los picos 5 al 8 representan los multipletes para las especies de  $\text{Fe}^{3+}$ . En el caso de la muestra depositada en la atmósfera de Ar puro, el pico 1 de baja intensidad y en el rango de bajas energías de enlace, permite dar cuenta de la formación de iones de Fe con estado de oxidación 0 ( $\text{Fe}^0$ ) debido a la producción de defectos en sitios vecinos [101, 103]. Estos resultados están de acuerdo con el efecto del bombardeo de Ar, incluso para energías relativamente bajas producen efecto de reducción en los átomos de Fe [103]. El  $\text{Fe}^0$  en las muestras depositadas en una atmósfera de Ar/ $\text{O}_2$  no está presente.

*Tabla 4.1: Parámetros de ajuste de los picos multiplete usados para las componentes del  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  de las películas ZFO/Si depositadas con diferentes atmósferas.*

Ar/O2	Pico 1 (eV)	Pico 2 (eV)	Pico 3 (eV)	Pico 4 (eV)	Pico 5 (eV)	Pico 6 (eV)	Pico 7 (eV)	Pico 8 (eV)
Relación	[FWHM]	[FWHM]	[FWHM]	[FWHM]	[FWHM]	[FWHM]	[FWHM]	[FWHM]
1:2		708.40	709.35	710.21	710.18	711.15	712.28	713.67
		[1.2]	[1.2]	[1.4]	[1.6]	[1.6]	[1.6]	[1.6]
2:1		708.40	709.50	710.80	709.97	710.85	711.87	713.05
		[1.4]	[1.6]	[1.3]	[1.2]	[1.3]	[1.3]	[1.4]
Ar	707.70 [1.2]	708.40	709.45	710.60	710.16	711.23	712.40	713.60
		[1.2]	[1.6]	[1.4]	[1.6]	[1.5]	[1.4]	[1.4]

La presencia del  $\text{Fe}^{2+}$  puede ser atribuida al efecto de la atmósfera de crecimiento en la fabricación de las películas, como es el caso presentado en algunos trabajos, donde reportan que en una atmósfera inerte como el Ar o el Ni, los procesos de reducción son favorecido. Por ejemplo, una pirita puede convertirse en pirrotina o, películas de óxidos

de Fe pueden reducirse desde  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; sin embargo, muchos de estos procesos ocurren a temperaturas relativamente altas (>500°C) como mostrado en otros trabajos [104–106]. Además, el recocido (annealing) a bajas presiones, es sugerido para la reducción de los óxidos de Fe [104]. Por lo tanto, es claro que la temperatura también puede ser un factor importante en los procesos de reducción.

Adicionalmente, los picos en las energías de enlace alrededor de 718.3 eV y 732.3 eV están acorde con las estructuras satelitales para el Fe 2p<sub>3/2</sub> y Fe 2p<sub>1/2</sub> respectivamente [95, 96, 107]. Aunque los espectros XPS no permiten la distinción de los sitios tetraédricos y octaédricos de los iones de Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> [102], en concordancia con otros reportes [94, 95, 108, 109], los picos en el rango de energías de 710 - 711 eV son atribuidos a los cationes de Fe<sup>3+</sup> localizados en sitios octaédricos (sitios B) en la espinela; mientras que las energías de enlace en el Fe 2p<sub>3/2</sub> mayores a 711 eV corresponden a sitios tetraédricos (sitios A). Esta información es significativa porque los iones de Fe<sup>3+</sup> pueden migrar hacia los sitios A en las películas delgadas de ferritas de Zn, mediando arreglos paralelos de los momentos magnéticos de los iones de Fe localizados en los sitios B, permitiendo una mejora en la respuesta magnética [39, 40].

También es posible observar cambios estructurales en la ferrita de zinc por medio de XPS y otras técnicas como XMCD, donde se ha observado que un exceso de hierro Fe<sup>3+</sup> sustituye a Zn<sup>2+</sup> en los sitios tetraédricos, y el exceso de carga se equilibra reduciendo el Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> en los sitios octaédricos [91, 93]. Esto estaría de acuerdo con nuestros resultados; por lo que podríamos decir que hay una transformación parcial de una estructura espinela tipo normal de ZFO en bloque, en una espinela invertida en película delgada.

El espectro del O 1s muestra la existencia de oxígeno en tres diferentes estados de valencia. Los picos en las energías de enlace alrededor de 529.2 eV y 529.6 eV pueden ser asignados a los oxígenos de la red (Fe-O y Zn-O); mientras que el pico alrededor de 530.9 eV está asociado a los oxígenos adsorbidos OH<sup>-</sup> en la superficie de las muestras [97, 110, 111].

Las razones atómicas de Fe/Zn y O/Zn para las películas de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> depositadas bajo diferentes atmósferas fueron calculadas mediante los espectros XPS (ver tabla 4.2). La razón atómica Fe/Zn fue similar a las composiciones estequiométricas de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mientras que la razón O/Zn varió desde 2.90 a 8.74 en todas las películas, lejos de la razón nominal que es 4 pero similar a la presentada por Guo et. al. en [112]. Este valor indica que una sobrepoblación de especies de oxígeno está presente en las películas delgadas de

ZFO. Es importante notar que a pesar de tener diferentes concentraciones de oxígeno en la atmósfera de crecimiento, siempre tuvimos un ambiente enriquecido de este elemento en las muestras preparadas. Además, las concentraciones de oxígeno incrementaron con el aumento de la proporción de oxígeno en la atmósfera de crecimiento como era esperado. No obstante, el análisis XPS mostró que las películas depositadas deben tener algún grado de vacancia de oxígeno, la cual podría contribuir a los resultados observados con la caracterización magnética descrita en la próxima sección; ya que de acuerdo con trabajos reportados sobre la misma ferrita, el pico en el espectro del O 1s centrado en aproximadamente 531 eV, representa los iones de oxígeno en las regiones deficientes de oxígeno en la red cristalina. Esas vacancias de oxígeno y el desorden en la superficie podrían contribuir a la redistribución catiónica en los sitios A y B de la espinela, generando magnetizaciones más altas [28, 111].

*Tabla 4.2: Razones atómicas de Fe/Zn y O/Zn para las películas delgadas de  $ZnFe_2O_4$  depositadas en diferentes atmósferas.*

Ar/O <sub>2</sub>	Fe/Zn	O/Zn
Relación Gases	Razón atómica	Razón atómica
1:2	1.98	8.74
2.1	1.83	8.58
Ar	2.08	7.90

La película con mejor razón Fe/Zn; es decir, la ferrita de zinc depositada sobre Si(111) con una mezcla de Ar/O<sub>2</sub> en una proporción 1:2, fue sujeta a bombardeo de Ar<sup>+</sup> durante 360 s para inducir la reducción de sus capas más externas. Después de realizar un sputtering de Ar<sup>+</sup>, la deconvolución del pico del Fe 2p<sub>3/2</sub> muestra una reducción significativa de las especies de Fe<sup>3+</sup>, como se ilustra en la figura 4.8. El pico de Fe 2p<sub>3/2</sub> muestra dos componentes en 708.55 eV y 710.95 eV, las cuales podrían estar relacionadas principalmente a las especies de Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> respectivamente. Cada pico contiene un patrón multiplete de la misma manera que los multipletes mostrados en la figura 4.7. La componente más prominente de Fe<sup>2+</sup> podría deberse a la reducción del Fe<sup>3+</sup> inducida por el bombardeo de iones de Ar<sup>+</sup>. De acuerdo con otros trabajos, con el incremento del tiempo de sputtering, la intensidad de las especies reducidas incrementaría [113], como ocurrió en nuestro caso. Además, el desplazamiento en las energías de enlace del pico principal

y los picos satélite en la película sujeta al bombardeo de  $\text{Ar}^+$  hacia energías más bajas, comparada con la película sin la superficie erosionada, sustenta los cambios en los estados de oxidación [114–118]. En el caso de las películas que fueron sometidas al bombardeo de  $\text{Ar}^+$ , esos desplazamientos relativos indican la prevalencia de los estados de oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$ .

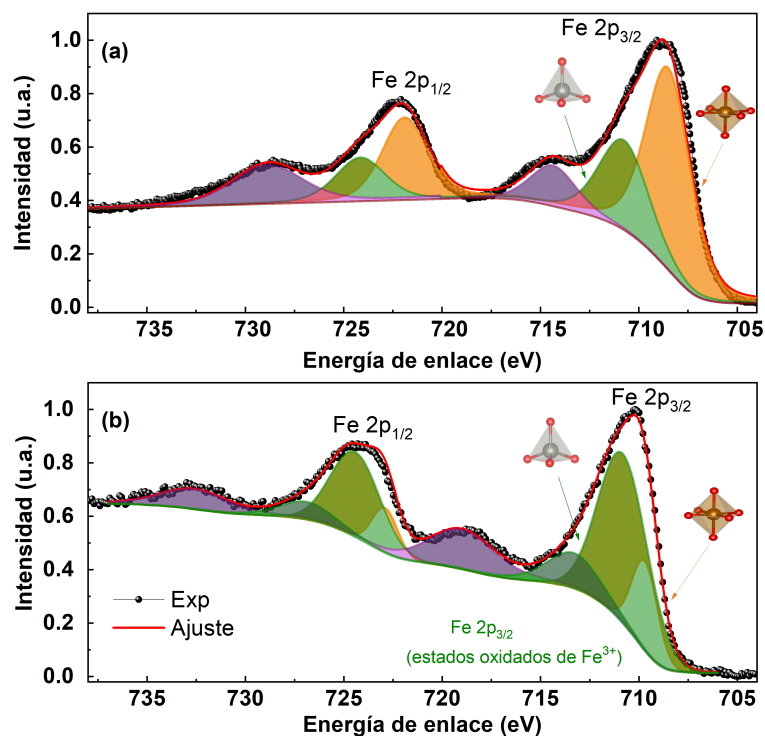


Figura 4.8: Espectro  $\text{Fe } 2p_{3/2}$  de ZFO. a) película sometida a bombardeo de  $\text{Ar}^+$  y b) película sin ser sujeta a bombardeo.

Con el fin de analizar las capas más internas de las películas de ZFO, la superficie de las películas fue bombardeada con Ar. Luego se hicieron medidas XPS normal ( $90^\circ$ ) y con ángulo rasante a la superficie. La figura 4.9 muestra los espectros tomados para la película depositada sobre Si(111) en una atmósfera de  $\text{Ar}/\text{O}_2$  1:2. La reducción de la capa más externa provista por XPS se puede deducir de los cambios en la forma del espectro, con la deconvolución de las formas espectrales correspondientes a ese estado de oxidación de acuerdo con Holgado et. al., [119]. No obstante, la forma del espectro es similar en ambos casos, normal y con ángulo rasante. Además, la intensidad del pico en 529.4 eV del espectro O 1s no cambia, pero hay un ligero desplazamiento a la izquierda. Este desplazamiento puede estar asociado a los cambios en el ambiente electrónico de

la muestra, el cual ocurre durante el proceso de formación de la ferrita, donde el Zn se re-posiciona en el sitio tetraédrico de la espinela y por lo tanto, provoca una disminución de la energía de enlace [98].

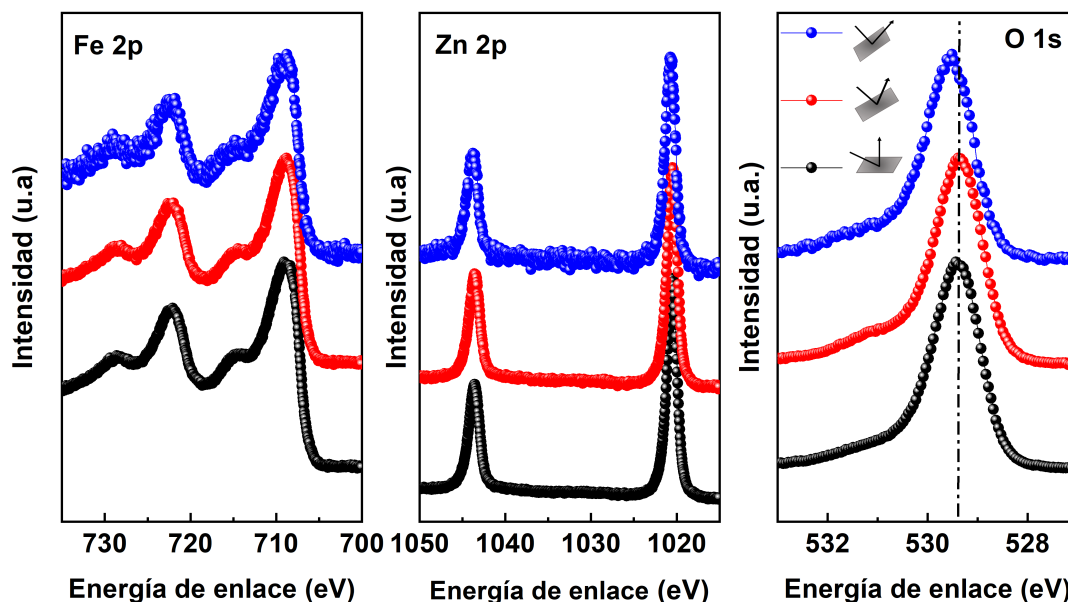


Figura 4.9: Espectros XPS tomados en un ángulo normal y razante a la superficie para las películas delgadas de ZFO depositadas en una atmósfera de Ar/O<sub>2</sub> 1:2 y sujetas a bombardeo de Ar<sup>+</sup> inicialmente.

De acuerdo con los resultados obtenidos por XRD y XPS, podemos decir que la mejor condición de crecimiento fue aquella presentada con las muestras preparadas en una atmósfera de Ar/O<sub>2</sub> en una proporción 1:2, ya que la película presentó una alta orientación cristalográfica, un valor bajo de desajuste y un menor grado de inversión.

Bajo estas misma condiciones, se crecieron películas de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sobre sustratos de MgO(100) y STO(100). La figura 4.10 muestra los espectros de alta resolución para Fe 2p, Zn 2p y O 1s

La tabla 4.3 muestra los parámetros de ajuste para el multiplete del Fe 2p. Los picos satélites asociados a cada una de las especies se encuentran en 718.4 eV y 718.78 eV para ZFO/MgO y ZFO/STO respectivamente. El espectro de Zn 2p presentó nuevamente dos picos en cada una de estas muestras, ubicados en 1019.87 eV y 1020.90 eV para MgO/ZFO y en 1019.78 eV y 1020.80 eV para STO/ZFO, los cuales corresponden a especies de Zn<sup>2+</sup> coordinado en sitios tetraédricos y octaédrico respectivamente.

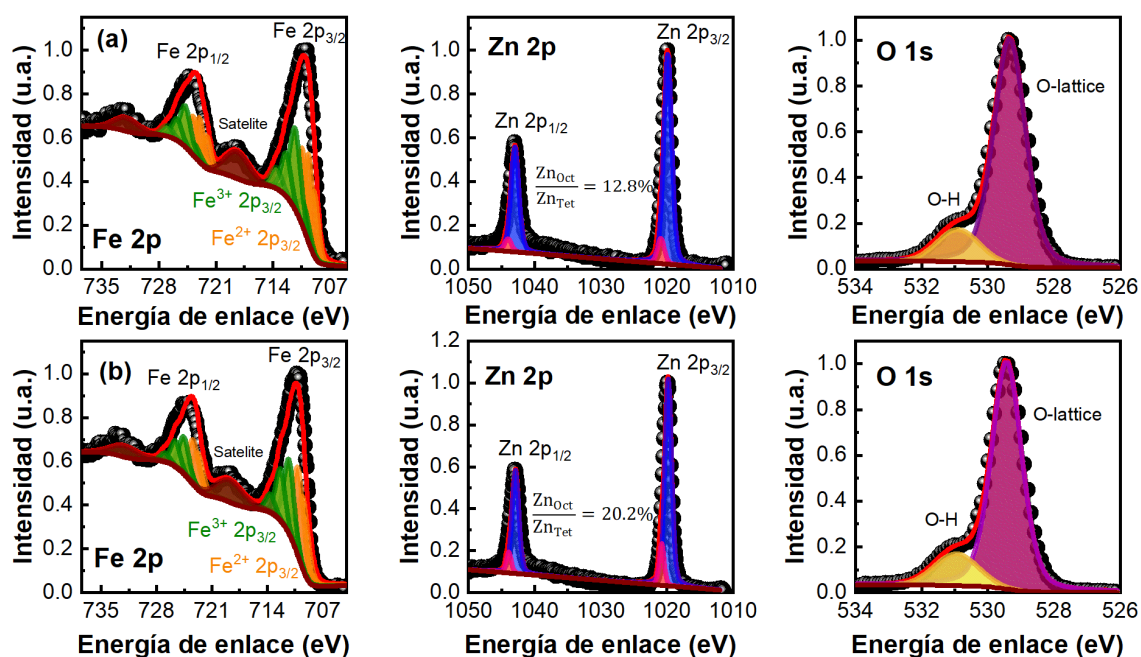


Figura 4.10: Espectros XPS para las películas de ZFO depositadas sobre (a) MgO(100) y (b) STO(100) en una atmósfera de Ar/O<sub>2</sub> 1:2.

Tabla 4.3: Parámetros de ajuste para los picos multiplete de Fe 2p para las muestras ZFO/MgO y ZFO/STO.

Muestra	Pico 1 (eV) [FWHM]	Pico 2 (eV) [FWHM]	Pico 3 (eV) [FWHM]	Pico 4 (eV) [FWHM]	Pico 5 (eV) [FWHM]	Pico 6 (eV) [FWHM]	Pico 7 (eV) [FWHM]
ZFO/MgO	708.94 [1.2]	709.62 [1.2]	710.20 [1.4]	710.40 [1.6]	711.30 [1.6]	712.41 [1.4]	713.6 [1.6]
ZFO/STO	708.40 [1.2]	709.50 [1.6]	710.10 [1.6]	710.64 [1.2]	711.26 [1.5]	712.35 [1.4]	713.65 [1.4]

De acuerdo con el espectro del O 1s, las energías de enlace alrededor de 729.40 eV y 530.90 eV están asociados a los oxígenos de la red cristalina y a los oxígenos adsorbidos en la superficie para ambas muestras.

La relación atómica entre Fe/Zn fue de 1.64 eV y 1.47 eV para las películas de MgO/ZFO y STO/ZFO respectivamente; mientras que la razón atómica O/Zn fue de 5.97 eV y 5.41 eV para las películas depositadas sobre MgO y STO respectivamente. Estos resultados fueron menores comparados con los obtenidos para las películas depositadas sobre Si.



### Análisis XPS en películas de NFO

El ambiente químico y los estados de oxidación de las películas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sobre los substratos de  $\text{Si}(111)$ ,  $\text{MgO}(100)$  y  $\text{STO}(100)$ , también fueron obtenidos desde los análisis cualitativo y cuantitativo de los espectros de alta resolución de Ni 3p, Fe 3p y O 1s, como se ilustra en la figura 4.11.

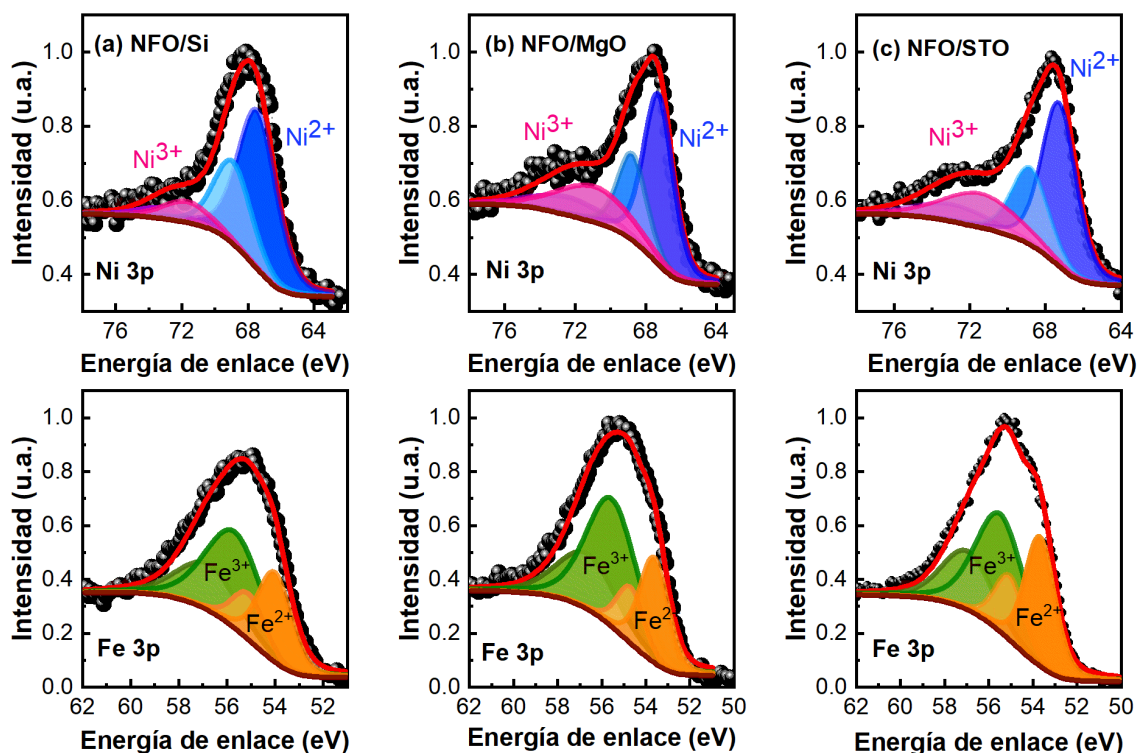


Figura 4.11: Espectros XPS para las películas de NFO depositadas sobre (a)  $\text{Si}(111)$ , (b)  $\text{MgO}(100)$  y (c)  $\text{STO}(100)$  en una atmósfera de  $\text{Ar}/\text{O}_2$  2:1.

Aunque las investigaciones de los espectros del Ni 2p y Fe 2p son ampliamente analizadas en la literatura, en esta tesis se decidió analizar los espectros 3p para minimizar el error en la cuantificación, debido a la influencia de una línea Auger del espectro del Ni 2p en el espectro del Fe 2p. De acuerdo con el espectro 3p, a pesar de que los valores de separación del doblete (producido por la interacción espín-órbita) entre el  $\text{Ni } 3p_{3/2}$  y  $\text{Ni } 3p_{1/2}$  es muy pequeña ( $\sim 1.5$  eV), se distinguen especies de  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{3+}$ . De manera que los picos alrededor de 67 eV (color azul) pueden ser asociados al  $\text{Ni}^{2+} 3p_{3/2}$ ; mientras que los picos alrededor de  $\sim 71$  eV (color rosado) pueden ser asignados al  $\text{Ni}^{3+} 3p_{3/2}$ , lo cual concuerda con otros trabajos reportados en la literatura [120–122]. Se encontró una razón atómica entre  $\text{Ni}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ ) de 0.16 y 0.25, indicando que  $\text{Ni}^{2+}$  es la oxidación

predominante; lo que concuerda con otros trabajos [31, 123, 124].

Por otra parte, la forma del espectro del Fe 3p muestra una ferrita parcialmente oxidada, dicho espectro fue ajustado con componentes centradas en las posiciones características del  $\text{Fe}^{2+}$  (color naranja) y  $\text{Fe}^{3+}$  (color verde). Esos valores coinciden con otros valores reportados para el Fe 3p [101, 125, 126]. Las contribuciones del  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  coexisten en una relación aproximada de 1:1. La presencia de  $\text{Fe}^{2+}$  puede ser atribuida al efecto del Ar como atmósfera de crecimiento en la fabricación de las películas delgada, las cual favorece la reducción de especies como ha sido mencionado anteriormente.

A partir de los espectros del Ni 3p y Fe 3p, obtuvimos una relación atómica de Fe/Ni entre 1.93 y 2.08 para todas las películas de NFO, cercana a la composición atómica correcta. Los parámetros de ajuste y razones atómicas obtenidas desde los análisis XPS de las películas delgadas de ferritas de níquel son presentados en la tabla 4.4.

*Tabla 4.4: Parámetros de ajuste para los espectros XPS del de las películas de NFO/Si, NFO/MgO y NFO/STO.*

Muestra	$\text{Ni}^{2+}3p_{3/2}$ [FWHM] (eV)	$\text{Ni}^{3+}3p_{3/2}$ [FWHM] (eV)	$\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ [FWHM] (eV)	$\text{Fe}^{2+}3p_{3/2}$ [FWHM] (eV)	$\text{Ni}^{3+}3p_{3/2}$ [FWHM] (eV)	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [FWHM] (eV)
NFO/Si	67.44 [2.7]	71.71 [3.4]	0.16	54.02 [1.6]	55.68 [2.8]	1.0
NFO/MgO	67.29 [1.9]	70.96 [4.9]	0.23	53.63 [1.5]	55.54 [2.7]	1.10
NFO/STO	67.29 [2.2]	71.44 [4.7]	0.25	53.68 [1.6]	55.47 [2.7]	0.93

Debido a que no es posible conocer la ocupación de los iones de Ni y Fe en los sitios tetraédricos u octaédricos mediante el análisis de los espectros XPS, intentaremos deducir la ocupación de los iones basados en los datos reportados en la literatura con referencia a las energías de enlace y sitios en la red, con el fin de relacionar estas medidas con la caracterización magnética en la próxima sección. En esta parte, analizamos los espectros del Ni  $2p_{3/2}$  y Fe  $2p_{3/2}$  para las películas de NFO/Si y NFO/STO, que fueron las que presentaron una razón atómica Fe/Ni más alejada del valor nominal.

El espectro de Ni  $2p_{3/2}$  es complejo debido a la presencia de varios estados de oxidación que se solapan, complicando la asignación de algunos picos a cierto estado de oxidación [127]. Sin embargo, basado en experimentos reportados en la literatura de dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD, por sus siglas en inglés) y espectroscopía de

fotoelectrones de rayos X duros (HAXPES, por sus siglas en inglés), podemos decir que los picos localizados alrededor de 854 eV son atribuidos al  $\text{Ni}^{2+}$  localizados en sitios octaédricos; mientras que los picos alrededor de 855 eV son asignados al  $\text{Ni}^{3+}$  coordinados tetraédricamente [31, 128–132]. Por otro lado, los cationes de Fe pueden estar presentes en sitios octaédricos o tetraédricos; no obstante, si la existencia de  $\text{Fe}^{2+}$  es considerada, entonces esos iones preferirán coordinación octaédrica; por lo tanto, se presentaría un intercambio de iones de  $\text{Fe}^{2+}$  con iones de  $\text{Ni}^{2+}$  en la estructura espinela a través de interdifusión [133].

La figura 4.12 muestra los espectros Ni 2p y Fe 2p para las películas delgadas de NFO/Si y NFO/STO. Las energías de enlace asociadas con el Ni 2p<sub>3/2</sub> son 853.75 eV y 855.25 eV para NFO/Si y, 853.82 eV y 855.23 eV para la película de NFO/STO. El pico alrededor de 861 eV es un satélite que relaciona ambas especies de Ni ( $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{3+}$ ), similar a lo presentado en [128–130]. La deconvolución del espectro del Fe 2p es resuelto en tres picos, 709.50 eV, 710.70 eV y 712.30 eV para NFO/Si y 709.25 eV, 710.35 eV y 712.15 eV para NFO/STO. El pico en las energías de enlace baja está asociado con  $\text{Fe}^{2+}$  y los otros dos picos con  $\text{Fe}^{3+}$  en sitios octaédricos. Un pico satélite es observado alrededor de 718 eV, el cual está asociado a las especies de Fe encontradas en los picos principales.

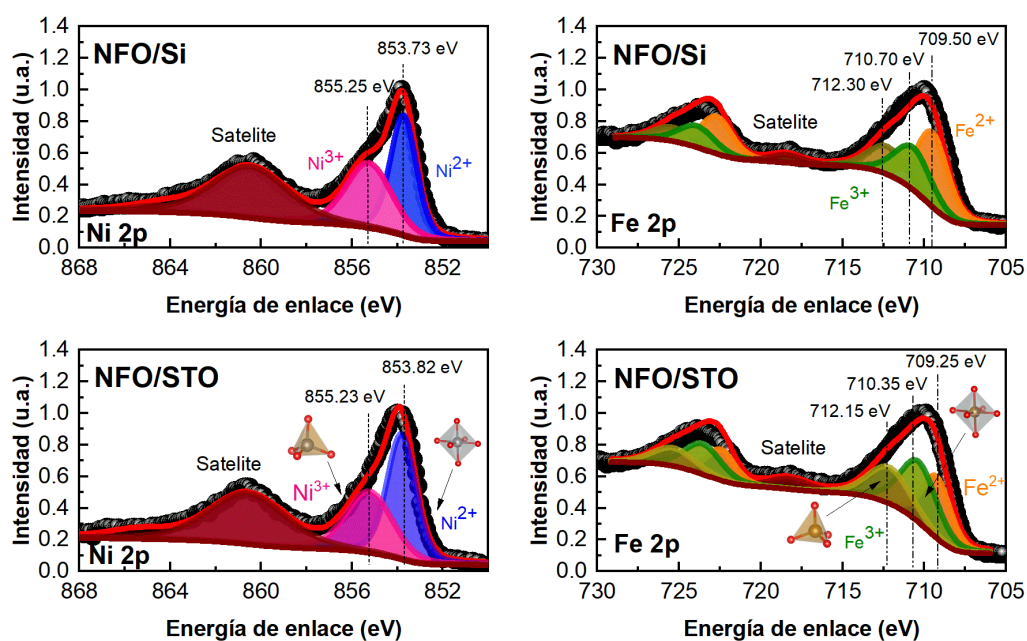


Figura 4.12: Espectros de alta resolución del Ni 2p y Fe 2p para las películas de NFO/Si y NFO/STO.

De acuerdo con Sarkar et.al.,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  tienen sitios octaédricos preferentemente, pero con la reducción de los estados iónicos del Fe desde  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , la presencia de  $\text{Fe}^{2+}$  en el sistema permite la posibilidad de iones de  $\text{Ni}^{2+}$  ocupando sitios tetraédricos, lo que conduce a una estructura espinela mixta [42]; esto implica que por cierta cantidad de iones de  $\text{Fe}^{2+}$  que migren a sitios octaédricos, se liberará la energía suficiente para mover un  $\text{Ni}^{2+}$  hacia sitios tetraédricos [42]. Esta información es relevante, ya que puede estar relacionada con la respuesta magnética en las ferritas, teniendo en cuenta la posición de los iones en la estructura.

### 4.1.3 Espectrometría de pérdida de energía de electrones por reflexión (REELS)

Con el fin de obtener información acerca de la estructura electrónica de las películas delgadas de ZFO y NFO, se adquirieron espectros REELS para obtener los valores de la brecha de energía para cada una de las películas; mientras que la posición del máximo de la banda de valencia (VBM) fue determinada por medio de los electrones con alta energía cinética en los espectros XPS.

El “gap” de energía (banda prohibida) es dado por el valor de la pérdida de energía correspondiente a la intersección de dos ajustes lineales en el espectro REELS; una línea se ajusta al inicio del espectro de pérdida de energía en un punto donde la pendiente tiene un valor máximo negativo, esto es igual al inicio de la dispersión inelástica de los electrones emitidos, que son producidos debido a la transferencia de energía a los electrones en el máximo de la banda de valencia [134, 135]. La otra línea se ajusta al ruido de línea base (background) de la señal [135–137]. Este procedimiento es usado en la figura 4.13, el cual muestra los espectros REELS para las ferritas de zinc y las ferritas de níquel.

La brecha de energía ( $E_g$ ) para las películas delgadas de ZFO fue mayor que la brecha de energía encontrada para NFO, con valores de  $E_g$  entre 2.59 eV y 2.71 eV; mientras que el valor de  $E_g$  para las ferritas de níquel está entre 1.70 eV y 1.96 eV. Estos resultados concuerdan con otros valores reportados en la literatura [138, 139]. Además, con los espectros mostrados en la figura 4.13, es posible asegurar que tanto las películas de ZFO como las de NFO no exhiben hidrógeno en su composición química, ya que no se produjo un pico con una pérdida de energía en 1.8 eV característico del hidrógeno [81], como se mencionó en la sección 3.3.3.

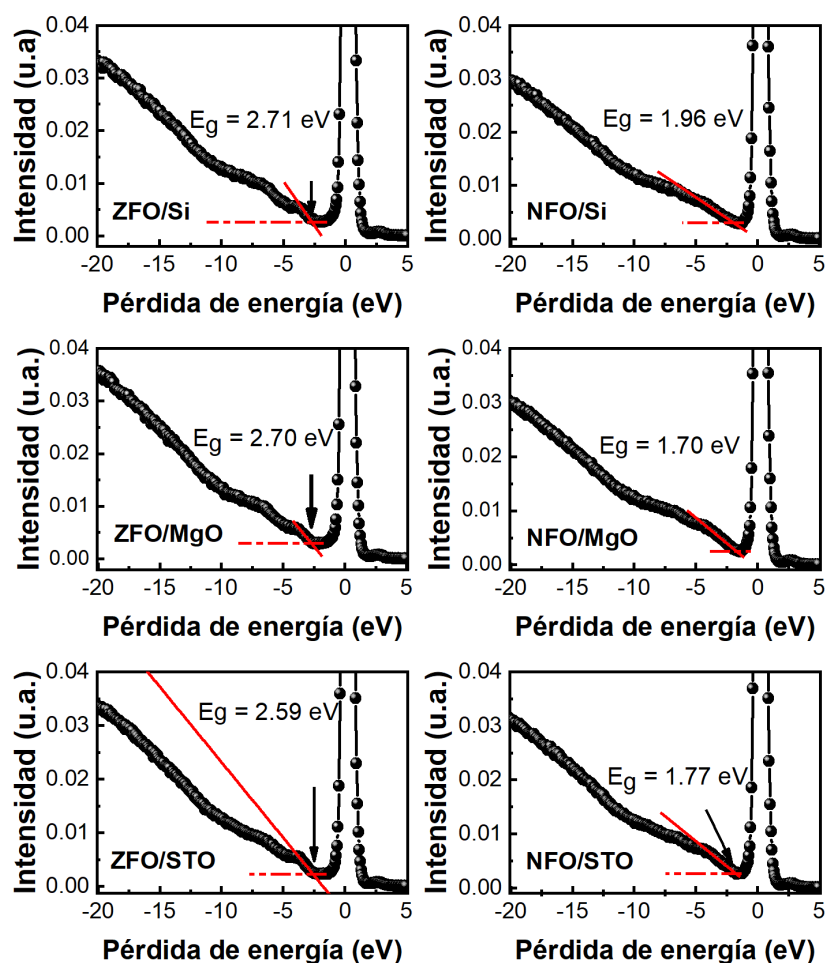


Figura 4.13: Espectros de pérdida de energía de electrones por reflexión (REELS) para las películas depositadas sobre diferentes sustratos. Lado izquierdo:  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Lado derecho:  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Adicionalmente, una vez conocida la brecha de energía ( $E_g$ ), se determinó la posición del máximo de la banda de valencia con respecto al nivel de Fermi, los cuales no presentaron ninguna emisión por encima de este valor, como se ilustra en la figura 4.14.

Este resultado es un indicador de los estados de energía no adicionales (non-additional energy states) producidos por las vacancias de oxígeno, como se menciona en [140, 141]. Los valores del VBM son aproximadamente los mismos para las películas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  depositadas sobre los tres sustratos y se localiza en torno a los 1.5 eV. En el caso de las películas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , los valores del VBM fueron menores comparados con la ferrita de zinc, y se localizaron alrededor de 0.9 eV.

Considerando la posición del máximo de la banda de valencia y del mínimo de la banda

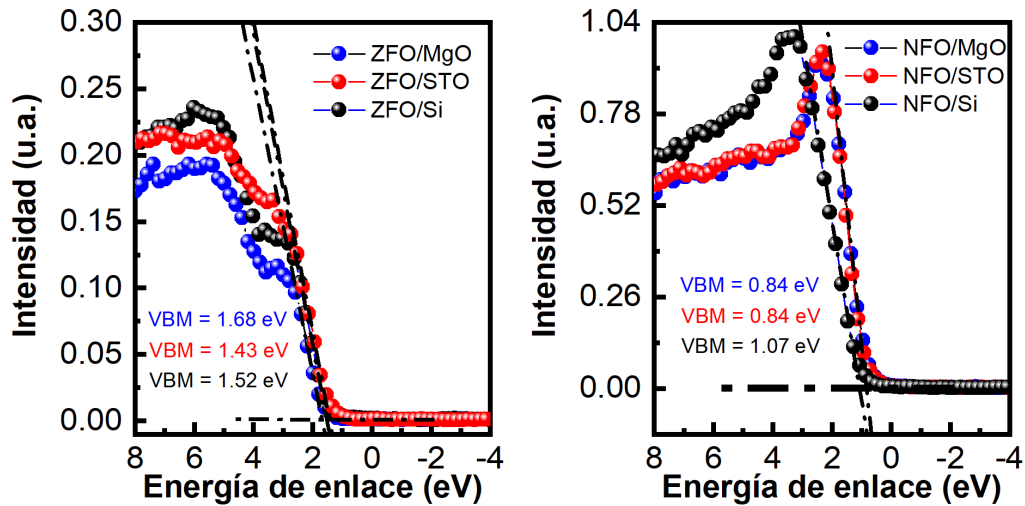


Figura 4.14: Espectros XPS en la región de la banda de valencia de las películas depositadas sobre diferentes sustratos. Lado izquierdo:  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Lado derecho:  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

de conducción, fue posible identificar el carácter ligeramente tipo p de nuestras ferritas; es importante aclarar que usamos el término “ligeramente” debido a que el nivel de Fermi está muy cerca a la mitad y, porque la diferencia entre los valores de la brecha de energía y de la banda de valencia obtenidos mediante la interpolación lineal fue alrededor de 0.1 eV. Todos los parámetros de la estructura electrónica coinciden a los reportados en la literatura [140, 142].

## 4.2 Análisis de la magnetización por medio de magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Es bien conocido que el magnetismo de la estructura de una ferrita tipo espinela es gobernada por la interacción de superintercambio, que actúa entre los espines de los iones magnéticos que llamamos A y B dependiendo del tipo de material y, que están mediados por átomos de  $\text{O}^{2-}$ . El signo y la magnitud de dicha interacción dependen del ángulo formado entre A-O-B, de manera que la interacción de superintercambio es más fuerte cuando el ángulo formado por A-O-B es  $180^\circ$  y se debilita a medida que el ángulo se hace más pequeño. Así, la energía de interacción dependerá del ángulo formado entre los iones ubicados en A-O-B ( $J_{AB}$ ), el cual está más cerca de  $180^\circ$  que los ángulos B-O-B ( $J_{BB}$ ) o A-O-A ( $J_{AA}$ ), por lo que se espera que los iones magnéticos ubicados en los sitios A y B tengan una interacción más fuerte que la interacción entre los iones ubicados sólo en

sitios A o únicamente en sitios B [36, 39, 40, 143]. En el caso de la ferrita de zinc en bloque, su estructura cristalina corresponde a una espinela con una temperatura de Néel de 10 K. Los iones de  $\text{Zn}^{2+}$  ocupan sitios tetraédricos (A) con un momento magnético cero ( $\text{Zn}^{2+} \downarrow 0\mu_B$ ); mientras que los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  ocupan solo los sitios octaédricos (B) y tienden a tener sus momentos magnéticos antiparalelos ( $\text{Fe}^{3+} \uparrow 5\mu_B, \text{Fe}^{3+} \downarrow 5\mu_B$ ), entonces debido a la disposición de espines, su momento neto es cero [36, 143]. Es por esta razón que la ferrita de zinc en bloque tiene una respuesta tan débil. Considerando el espectro Mössbauer obtenido para ZFO en bloque, los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  están ocupando sólo los sitios B, por lo tanto las propiedades magnéticas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  en bloque están gobernadas por una interacción débil  $J_{BB}$  y la magnetización de saturación alrededor de 1.2 emu/g ( $0.054 \mu_B$ ) [27] concuerda con la teoría. Sin embargo, la respuesta magnética mejoró cuando la ferrita de zinc se fabricó en película delgada, como se muestra en la figura 4.15; por lo tanto, asumimos que los iones de Fe migraron hacia sitios A y en lugar de tener una interacción  $J_{BB}$ , es la interacción  $J_{AB}$  quien domina las propiedades magnéticas de esta ferrita. Con lo anterior, decimos que hay una inversión parcial en la espinela como ha sido mencionado previamente y de la misma manera como ha sido reportado en trabajos como el de Rodríguez et. al [39]. Esta redistribución catiónica puede contribuir al mejoramiento de la magnetización observada en las ferritas de zinc como se ha mencionado en [144], lo cual estaría de acuerdo con nuestros resultados.

Mediante las curvas de magnetización  $M(H)$  en las películas de ferritas de ZFO y NFO, se pudo analizar la influencia del sustrato y el efecto del espesor en las películas en la anisotropía magnética de nuestras muestras. Los ciclos de histéresis magnética se midieron a temperatura ambiente con el campo magnético aplicado en el plano (IP) y perpendicular al plano (OP) de la muestra.

La figura 4.15 muestra los ciclos de histéresis obtenidos para las películas delgadas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  crecidas sobre Si(111), MgO(100) y STO(100) para diferentes espesores. La magnetización mostró preferencia en la dirección del plano de las muestras y los bajos campos coercitivos indicaron un material policristalino magnéticamente suave.

A partir de estas medidas magnéticas se calculó el número de magnetones de Bohr por celda unitaria ( $n_B$ ) mediante la ecuación  $M_s = n_B/(\mu_B a^3)$ , donde  $M_s$  es la magnetización de saturación obtenida de las curvas de histéresis,  $a$  es el parámetro de red calculado a partir de los patrones de difracción de rayos X y,  $\mu_B$  es la constante del magnetón de Bohr

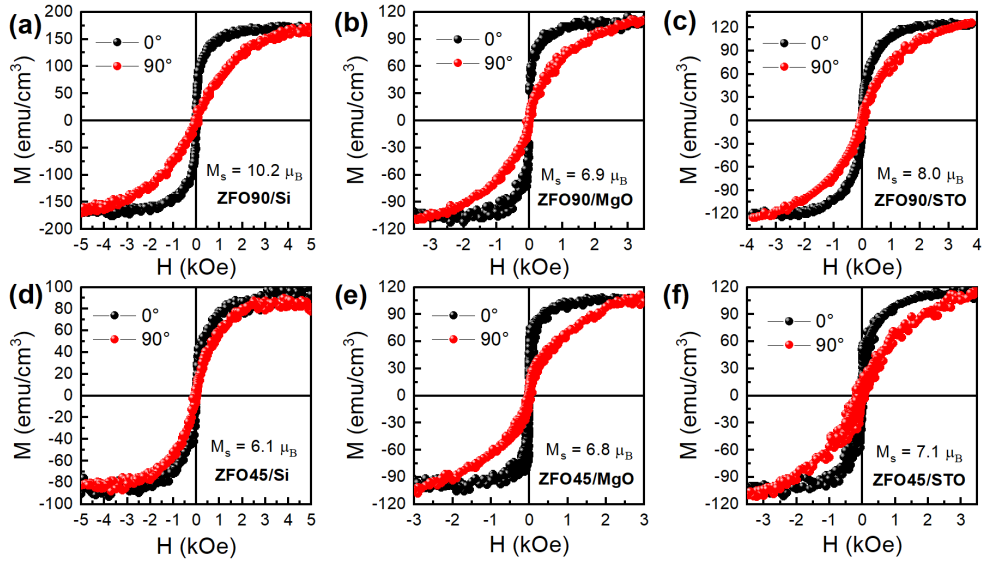


Figura 4.15: Ciclos de histéresis magnética en el plano (IP) descrita por la curva de color negro y fuera del plano (OP) para la curva roja. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente para películas delgadas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  con diferentes espesores (90 nm y 45 nm). (a) ZFO90/Si, (b) ZFO90/MgO, (c) ZFO90/STO, (d) ZFO45/Si, (e) ZFO45/MgO, (f) ZFO45/STO.

que tiene una magnitud de  $9.27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ . La magnetización de saturación para cada una de las muestras estuvo por encima de  $6 \mu_B$ , como se indica en la figura, por lo que todas presentaron una mayor respuesta magnética comparadas con la magnetización que presenta el material en bloque.

Teniendo en cuenta otras investigaciones sobre la influencia del sustrato sobre las propiedades magnéticas y de transporte en otros tipos de ferritas [145, 146]; por ejemplo, películas delgadas de MgFO en MgO (100) y STO (100) mostraron ciclos de histéresis de forma rectangular con campos coercitivos bajos. Además, dependiendo del tipo de sustrato, la relación entre la magnetización remanente  $M_r$  y la magnetización de saturación  $M_s$  ( $M_r/M_s$ ) puede cambiar, probablemente debido a inhomogeneidades microscópicas y distorsión en la red cristalina, producto de un mayor desajuste entre la película y el sustrato. En nuestro caso, el campo coercitivo de las ferritas de zinc exhibió un valor pequeño del orden de 20 Oe, por lo que la histéresis no es tan notoria; además, la relación  $M_r/M_s$  estuvo entre 0.1 y 0.4. La figura 4.16 muestra la ampliación hacia campos bajos de la muestra ZFO90/Si(111) para mostrar con mayor detalle los valores anteriormente mencionados.

Así que nuestras muestras se asemejan a un sistema superparamagnético, de acuerdo



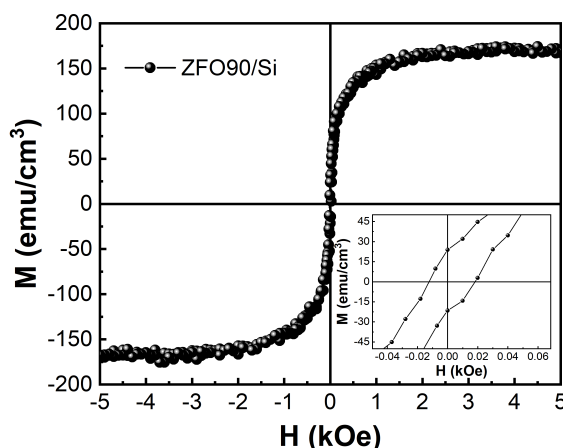


Figura 4.16: Ampliación del ciclo de histéresis magnética en el plano de la ferrita de zinc depositada sobre Si (ZFO90/Si), para ver con detalle el campo coercitivo y la remanencia.

con los resultados ya publicados [147, 148].

Para el caso de las películas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , en una ferrita de níquel ideal, la estructura cristaliza en una espinela inversa; es decir, los sitios B están ocupados principalmente por los iones de  $\text{Ni}^{2+}$ ; mientras que la mitad de los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  ocupan los sitios A y la otra mitad se ubica en los sitios B [24]. Los momentos magnéticos de los cationes de  $\text{Fe}^{3+}$  en los sitios tetraédricos y octaédricos son antiparalelos ( $\text{Fe}^{3+} \uparrow 5\mu_B$ ,  $\text{Fe}^{3+} \downarrow 5\mu_B$ ), por lo que al igual que en la ferrita de zinc, el momento total de la ferrita de Ni es debido al ion divalente, que en este caso es el  $\text{Ni}^{2+}$ , el cual tiene un momento magnético neto de  $2\mu_B$  por celda unitaria [35, 36]. No obstante,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  podría tener una estructura espinela mixta, en la que algunos iones de  $\text{Ni}^{2+}$  podrían ocupar sitios tetraédricos, lo que resulta en un cambio de su respuesta magnética [37, 42].

Para las películas de ferrita de níquel, en este estudio se obtuvieron ciclos de histéresis magnética IP y OP a temperatura ambiente como se muestra en la figura 4.17.

Todas las muestras al igual que en la ferrita de zinc exhibieron un comportamiento débilmente ferromagnético, por lo que podríamos plantear una inversión parcial de la estructura; no obstante, la diferencia en la respuesta magnética para ambas ferritas es notable. En este caso, sólo la película crecida sobre STO presentó una magnetización mayor con un valor de  $3.17 \mu_B$ . Así que, dada la magnetización tan baja que presentó cada una de estas ferritas de níquel, el efecto de la inversión combinado con las tensiones y la porosidad presentes en las muestras, pudieron haber alterado la respuesta magnética

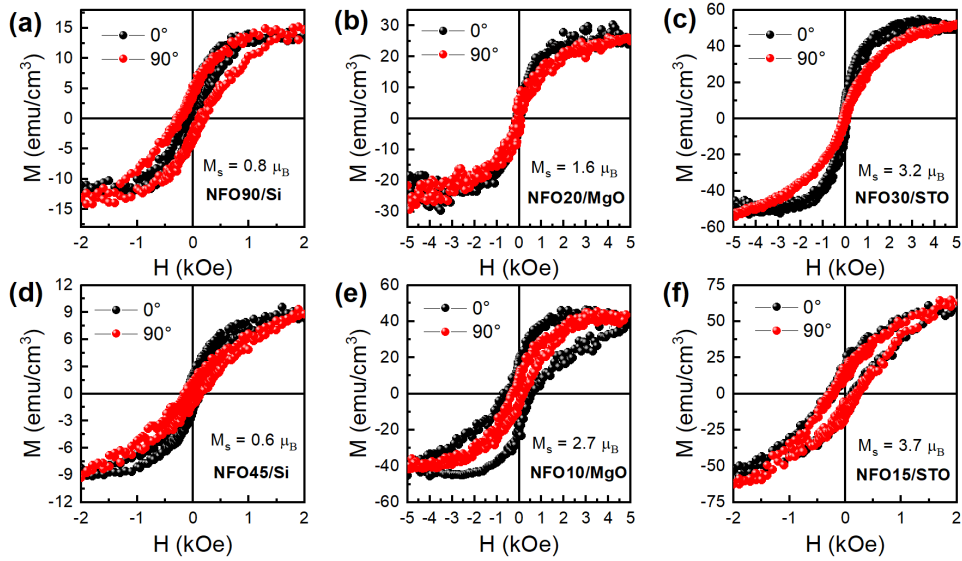


Figura 4.17: Ciclos de histéresis magnética en el plano (IP) descrita por la curva negra y fuera del plano (OP) para la curva roja. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente para películas delgadas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  con diferentes espesores (90 nm y 45 nm). (a) NFO90/Si, (b) NFO90/MgO, (c) NFO90/STO, (d) NFO45/Si, (e) NFO45/MgO, (f) NFO45/STO.

en las ferritas de níquel [42]. Lo anterior afectará notoriamente los resultados FMR y los obtenidos mediante el efecto Seebeck por espines.

### 4.3 Resonancia ferromagnética (FMR)

La anisotropía magnética es una de las propiedades fundamentales de los materiales magnéticos. Según la simetría, las anisotropías magnéticas se pueden clasificar en anisotropía uniaxial (two-fold anisotropy), anisotropía biaxial (four-fold anisotropy) o anisotropías de orden superior. Por lo general, en películas delgadas dichas anisotropías se encuentran combinadas; por ejemplo, la coexistencia de una anisotropía uniaxial y biaxial es el caso más común para los sistemas magnéticos, esto se da debido a la competencia entre la anisotropía cristalina y la anisotropía uniaxial, esta última inducida ya sea por el desajuste de la red, el corte incorrecto del sustrato o la deposición de la película con cierto ángulo de inclinación [149–151]. Recordemos que la ferrita de zinc en bloque presentó una estructura espinela típica, con un parámetro de red de 8.44 Å [41]; mientras que las películas delgadas presentaron una constante de red cercana a la del bloque con un valor de 8.43 Å y 8.38 Å para la ferrita de zinc depositada sobre Si(111) y MgO(100),

respectivamente. El desajuste entre la película y el sustrato fue alrededor del 3.9 % para el Si, mientras que para el sustrato MgO(100) y STO(100) fue aproximadamente del 4.5 %. Estos resultados pueden inducir anisotropías magnéticas uniaxiales significativas en el plano o revelar anisotropías tanto uniaxiales como cúbicas [152].

### 4.3.1 Modelo teórico

La figura 4.18 muestra el sistema de coordenadas usado como referencia. En nuestro caso,  $\varphi_M$  y  $\varphi_H$  son los ángulos en el plano del vector magnetización  $\mathbf{M}$  y el campo magnético externo  $\mathbf{H}$  con respecto al eje  $x$ , respectivamente; mientras que  $\theta_M$  y  $\theta_H$  son los ángulos fuera del plano de la muestra (eje  $z$ ), del vector magnetización  $\mathbf{M}$  y el campo magnético externo  $\mathbf{H}$ , respectivamente [67, 69, 153].

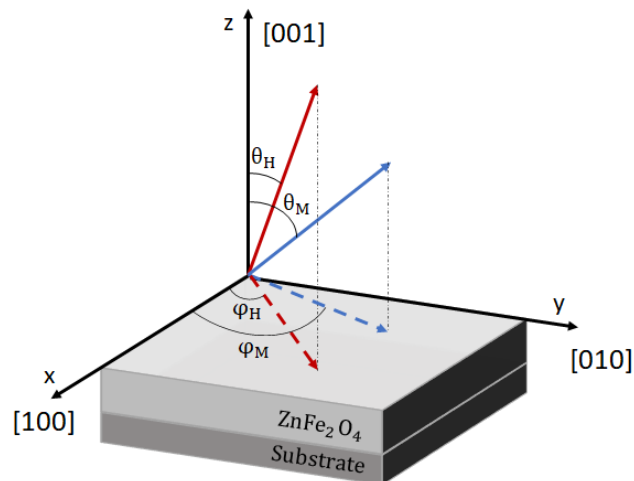


Figura 4.18: Esquema del sistema de referencia usado para los cálculos. Las orientaciones del vector de magnetización  $\mathbf{M}$  y el campo magnético DC  $\mathbf{H}$  son dados por los ángulos azimutal,  $\varphi_M$  y  $\varphi_H$  y los ángulos polares fuera del plano,  $\theta_M$  y  $\theta_H$ , respectivamente.

Para calcular la frecuencia de resonancia, se debe determinar primero la posición de equilibrio del vector magnetización para cada orientación del campo aplicado, con el fin de minimizar la energía libre magnética. Teniendo en cuenta las contribuciones más relevantes, la energía libre magnética para la orientación cristalina (100), puede ser escrita como:

$$\begin{aligned}
E = & MH_R (\text{Sen}\theta_M \text{Sen}\theta_H \text{Cos}(\varphi_M - \varphi_H) + \text{Cos}\theta_M \text{Cos}\theta_H) \\
& + \frac{K_1}{4} (\text{Sen}^2 2\theta_M + \text{Sen}^2 2\varphi_M \text{Sen}^4 \theta_M) + 2\pi M_s^2 \text{Cos}^2 \theta_M - K_\perp \text{Cos}^2 \theta_M \\
& + K_{u\parallel} \text{Sen}^2 \theta_M \text{Sen}^2 (\varphi_M - \varphi_u)
\end{aligned} \tag{4.1}$$

donde el primer término es la energía Zeeman; el segundo término es la energía magnetocristalina que tiene su origen en la interacción espín-órbita; el tercer término es la energía de desmagnetización que surge debido a los dipolos no compensados, los cuales son inducidos en el material cuando este es magnetizado, resultando en un campo efectivo diferente al campo externo  $H$ ; el cuarto término es la anisotropía uniaxial perpendicular y el último término está relacionado con el campo de anisotropía uniaxial en el plano. Como los términos de la energía de desmagnetización y de anisotropía uniaxial perpendicular tienen la misma dependencia angular, ellos pueden ser asociados para definir la magnetización efectiva  $4\pi M_{eff} = 4\pi M_s - H_\perp$ , con  $H_\perp = \frac{2K_1}{M_s}$ . Aquí,  $\phi_u$  es el ángulo azimutal del eje uniaxial en el plano con respecto a la dirección de crecimiento preferencial [68–70]. La condición FMR es obtenida usando la ecuación Smith-Beljers [154]:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M^2 \text{Sen}^2 \theta} \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \frac{\partial^2 E}{\partial \varphi^2} - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \theta \partial \varphi} \right)^2 \right]_{\theta_M \varphi_M} \tag{4.2}$$

donde  $\omega$  es la frecuencia angular,  $\gamma$  es la razón giromagnética,  $\theta$  y  $\varphi$  es el ángulo polar y azimutal del vector magnetización  $M$ , respectivamente.  $\varphi_M$  y  $\theta_M$  es la dirección de equilibrio de la magnetización con respecto al sistema de coordenadas de referencia mostrados en la figura 4.18, determinado para minimizar la energía; es decir,  $\frac{\partial E}{\partial \theta_M} = 0$  y  $\frac{\partial E}{\partial \varphi_M} = 0$ . Ambas derivadas son analíticamente calculadas y sus valores son evaluados en la ecuación 4.2, para calcular el campo de resonancia ( $H_R$ ) como una función de  $\varphi_H$  y  $\theta_H$ . La posición de equilibrio de la magnetización y la condición FMR son calculadas separadamente para las configuraciones en el plano y fuera del plano [155].

### Configuración en el plano

Para esta configuración ( $\theta_M = \theta_H = \pi/2$ ), el ángulo de equilibrio  $\varphi_M$  es determinado mediante la solución numérica de  $\frac{\partial E}{\partial \varphi_M} = 0$  para cada valor de  $\varphi_H$  [67, 69, 150, 156],

como mencionado previamente,

$$H_R \text{Sen}(\varphi_M - \varphi_H) = -\frac{H_1}{4} \text{Sen}4\varphi_M - \frac{H_{u\parallel}}{2} \text{Sen}^2(\varphi_M - \varphi_u) \quad (4.3)$$

donde  $H_1 = \frac{2K_1}{M}$  y  $H_{u\parallel} = \frac{2K_{u\parallel}}{M}$ . La solución para la frecuencia de resonancia en el plano puede ser calculada incorporando la ecuación de la energía libre total en la ecuación 4.2, lo que da como resultado la ecuación 4.4:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left[ H_R \text{Cos}(\varphi_M - \varphi_H) + \frac{H_1}{4} (3 + \text{Cos}4\varphi_M) - H_{u\parallel} \text{Sen}^2(\varphi_M - \varphi_0) + 4_{eff} \right] \\ \left[ H_R \text{Cos}(\varphi_M - \varphi_H) + H_1 \text{Cos}4\varphi_M + H_{u\parallel} \text{Cos}2(\varphi_M - \varphi_u) \right] \quad (4.4)$$

La dependencia de  $H_R$  con  $\varphi_H$  es calculada usando la ecuación 4.4, fijando la frecuencia angular y variando el ángulo azimutal  $\varphi_H$  desde 0 hasta  $2\pi$ . Entonces,  $H_R$  es numéricamente calculado como una función de  $\varphi_H$  usando las ecuaciones 4.3 y 4.4. Los parámetros numéricamente extraídos desde los ajustes son  $M_{eff}$ , los campos de anisotropía  $H_1$ ,  $H_{u\parallel}$  y el factor  $g$ .

### Configuración fuera del plano

Para las medidas FMR fuera del plano, el ángulo polar  $\theta_H$  se varía desde 0 hasta  $\pi/2$ . Para encontrar el ángulo polar de equilibrio de la magnetización  $\theta_M$  en resonancia,  $\frac{\partial E}{\partial \theta_M} = 0$  debe ser determinado y resuelto numéricamente para cada valor  $\theta_H$ . Por lo tanto, de la misma manera que en el procedimiento usado para calcular el ángulo de equilibrio  $\varphi_M$  en la configuración en el plano,  $\theta_M$  en resonancia es determinado mediante la solución de la siguiente ecuación:

$$H_R \text{Sen}(\theta_M - \theta_H) = -\frac{H_1}{4} \text{Sen}4\theta_M + \frac{1}{2} (4\pi M_{eff}) \text{Sen}2\theta_M \\ - \frac{H_{u\parallel}}{2} \text{Sen}2\theta_M \text{Sen}^2(\varphi_M - \varphi_u) \quad (4.5)$$

Una vez calculado  $\theta_M$  en resonancia, asumiendo  $\varphi_H = \varphi_M$ ; la solución para la frecuencia de resonancia en la configuración fuera del plano es deducida desde las ecuaciones 4.1 y 4.2,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 &= [H_R \text{Cos}(\theta_H - \theta_M) + H_1 \text{Cos}4\theta_M + H_{u\parallel} \text{Cos}2\theta_M \text{Sen}^2(\varphi_M - \varphi_u) \\ &\quad - 4\pi M_{eff} \text{Cos}2\theta_M] \left[ H_R \frac{\text{Sen}\theta_H}{\text{Sen}\theta_M} + H_1 \text{Sen}^2\theta_M + H_{u\parallel} \text{Cos}2(\theta_M - \theta_u) \right] \\ &\quad - [H_{u\parallel} \text{Cos}2\theta_M \text{Sen}2(\phi_M - \phi_u)]^2 \end{aligned} \quad (4.6)$$

La expresión anterior puede ser descrita de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 &= [H_R \text{Cos}(\theta_H - \theta_M) + H_1 \text{Cos}4\theta_M + H_{u\parallel} \text{Cos}2\theta_M \text{Sen}^2(\varphi_M - \varphi_u) \\ &\quad - 4\pi M_{eff} \text{Cos}2\theta_M] [H_R \text{Cos}(\theta_H - \theta_M) + H_1 [\text{Sen}^2\theta_M + \text{Cos}^2\theta_M \text{Cos}2\theta_M] \\ &\quad + H_{u\parallel} [\text{Cos}2(\theta_M - \theta_u) - \text{Cos}^2\theta_M \text{Sen}^2(\phi_M - \varphi_u) - 4\pi M_{eff} \text{Cos}^2\theta_M] \\ &\quad - [H_{u\parallel} \text{Cos}2\theta_M \text{Sen}2(\phi_M - \phi_u)]^2 \end{aligned} \quad (4.7)$$

A partir de las medidas hechas bajo las configuraciones en el plano y fuera del plano, ajustadas con las ecuaciones 4.4 y 4.7, respectivamente, la magnetización efectiva, los campos de anisotropía y el factor de Landé  $g$  fueron obtenidas [60, 68, 156–158].

### 4.3.2 Medidas FMR en el plano

Para cada muestra de ZFO, se midió la dependencia angular en el plano del campo de resonancia ferromagnética, ya que las medidas fueron hechas rotando cada muestra dentro del plano de la película. La Figura 4.19 muestra la dependencia angular en el plano de las películas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  para varios espesores (45-90) nm y para tres sustratos diferentes (Si(111), MgO(100) y SrTiO3(100)).

La dependencia angular en el plano del campo de resonancia mostró una simetría uniaxial y biaxial a temperatura ambiente, consistente con una estructura cúbica (four-fold) y monoclinica (two-fold) [151], dependiendo del tipo de sustrato sobre el que el cual fue depositada la película. Así que, la anisotropía magnética biaxial de las muestras crecidas sobre MgO y STO es una fuerte indicación de una estructura cristalina cúbica en el plano, la cual puede reflejar una celda unitaria cúbica o tetragonal [151, 152]. Por otro lado, para las muestras depositadas sobre Si (111), aparece una anisotropía uniaxial, la cual puede ser inducida por tensiones y se identifica claramente en las Figuras 4.19 (a) y 4.19 (b), donde las gráficas muestran un máximo a lo largo de las direcciones de  $0^\circ$ ,  $180^\circ$  y un

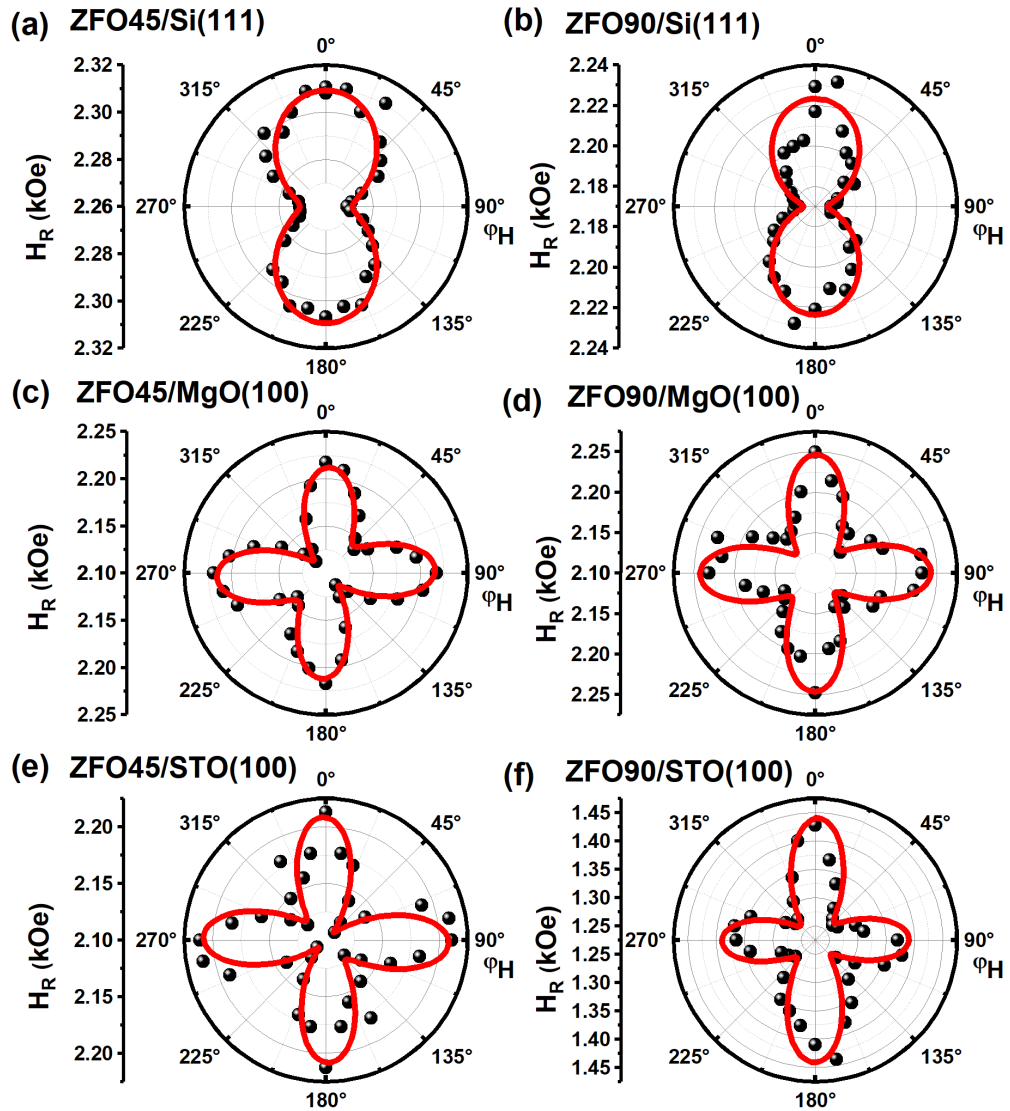


Figura 4.19: Campos de resonancia ferromagnética como función del ángulo azimutal  $\phi_H$  para ZFO/Si, ZFO/MgO y ZFO/STO con diferentes espesores (90 nm y 45 nm). Las líneas continuas representan los ajustes teóricos y los símbolos representan los datos experimentales. (a) ZFO45/Si, (b) ZFO90/Si, (c) ZFO45/MgO, (d) ZFO90/MgO, (e) ZFO45/STO, (f) ZFO90/STO.

mínimo a lo largo de las direcciones de  $90^\circ$ ,  $270^\circ$ .

Los datos FMR se analizaron utilizando la expansión de la energía libre similar a la empleada en [67, 153]. Usamos las ecuaciones 4.3 y 4.4 de la sección anterior para ajustar los datos experimentales (círculos en negro) mediante las líneas continuas de color rojo, como se muestra en la Figura 4.19.

Las anisotropías de las películas de ZFO depositadas sobre MgO(100) y STO(100) mues-

tran un comportamiento diferente en comparación con las películas de ZFO sobre Si(111). En ellas, se establece una anisotropía biaxial con ejes fáciles a lo largo de las direcciones [100] y [010]. También comprobamos que aparece una pequeña anisotropía uniaxial superpuesta a la anisotropía biaxial, que tiende a desaparecer para películas más gruesas a medida que se relajan las tensiones internas. Mientras que las películas de ZFO (90 nm) exhiben una anisotropía biaxial simétrica, las películas más delgadas de ZFO (45 nm) están ligeramente distorsionadas a 45 grados.

Los parámetros extraídos desde los ajustes de los espectros FMR son la magnetización efectiva ( $4\pi M_{eff} = 4\pi M_s - H_{\perp}$ ), el campo de anisotropía perpendicular ( $H_{\perp}$ ), el campo de anisotropía uniaxial en el plano ( $H_u$ ), el campo de anisotropía cúbico ( $H_c$ ) y el factor de Landé  $g$ . Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.5.

*Tabla 4.5: Parámetros magnéticos obtenidos desde el ajuste de los resultados experimentales en el plano.  $\phi_u$  es el ángulo de la anisotropía uniaxial en el plano en relación al eje (100).*

Muestra	$4\pi M_s$ (Oe)	$H_{\perp}$ (Oe)	$H_c$ (Oe)	$H_{u\parallel}$ (Oe)	factor $g$	$\phi_u$ (°)
ZFO45/Si	$986.00 \pm 0.01$	$-1973.60 \pm 0.01$		$-22 \pm 2$	$1.95 \pm 0.02$	105
ZFO90/Si	$1791.00 \pm 0.01$	$-2200.00 \pm 0.01$		$-28 \pm 2$	$1.83 \pm 0.01$	105
ZFO45/MgO	$1207.30 \pm 0.01$	$-1108.10 \pm 0.01$	$-54 \pm 2$	$-15 \pm 2$	$2.18 \pm 0.02$	39
ZFO90/MgO	$1310.00 \pm 0.01$	$-1150.00 \pm 0.01$	$-71 \pm 5$	$-5.2 \pm 1$	$2.12 \pm 0.02$	47
ZFO45/STO	$1420.00 \pm 0.01$	$-1431.00 \pm 0.01$	$-60 \pm 4$	$-9 \pm 1$	$2.07 \pm 0.02$	41
ZFO90/STO	$1587.00 \pm 0.01$	$-1484.70 \pm 0.01$	$90 \pm 7$	$-29 \pm 7$	$2.77 \pm 0.02$	39

Es importante mencionar la aparición de un campo de anisotropía uniaxial negativa fuera del plano  $H_{\perp}$ , implicando una anisotropía uniaxial en eje fácil [69]. Como se puede ver en la Tabla 4.5, los valores de  $H_{\perp}$  aumentan ligeramente para películas más gruesas. La misma tendencia ocurre para la anisotropía magnética cúbica, que es un claro indicio de que la simetría cúbica de largo alcance en la red de la película se vuelve más definida al aumentar el espesor [29, 159]. Nuestros resultados confirman que la ferrita de zinc se obtuvo con un buen crecimiento heteroepitaxial en sustratos de MgO (100) y STO (100), los cuales tienen parámetros de red de 4.21 Å y 3.90 Å, respectivamente. Otro parámetro extraído de nuestros datos es el factor  $g$ , que puede dar información sobre la porosidad de la ferrita según lo indicado por J. Snieder et. al., cuanto mayor es la porosidad, mayor es el valor de  $g$  [160]. Encontramos valores de  $g$  cercanos a 2 como se esperaba, los factores



de Landé varían entre 1.95 y 2.20. La única discrepancia que ocurrió fue para el valor de  $g$  encontrado para la muestra ZFO90/STO, que resultó ser muy alto. Como el factor  $g$  está directamente relacionado con la relación entre los momentos magnéticos orbital y de espín ( $g = 2(1 + \mu_L/\mu_s)$ ), su aumento puede estar relacionado con la no extinción del momento orbital [161, 162]. Ciertamente, el origen de este valor alto de  $g$  para la muestra ZFO90/STO necesita una investigación mas profunda más adelante.

### 4.3.3 Medidas FMR fuera del plano

Hemos investigado la resonancia magnética fuera del plano en nuestras muestras. La dependencia angular del campo de resonancia como una función del ángulo polar  $\theta_H$  (ver figura 4.18) es mostrado en la figura 4.20. Cada curva de ajuste de los datos, en la columna izquierda, está acompañado por los espectros FMR representativos en la columna derecha, medidos para el campo aplicado a lo largo de diferentes ángulos polares:  $\theta_H = 0$  (verde claro),  $\theta_H = 30$  (rosa),  $\theta_H = 50$  (naranja),  $\theta_H = 60$  (verde oscuro) y  $\theta_H = 90$  (azul). Las barras de error en las gráficas de la izquierda indican la incertidumbre en el campo de resonancia obtenido desde cada uno de los espectros FMR medidos. Para todas las muestras,  $H_R$  fue máximo para  $\theta_H = 0$  (perpendicular al plano), lo que indica que la magnetización descansa sobre el plano de la película.

Para algunas muestras, los espectros FMR para ángulos cercanos a la orientación perpendicular se vuelven amplios y de baja intensidad, lo que dificulta su detección, como se puede ver para la muestra ZFO45/MgO. Por ejemplo, no pudimos medir los espectros FMR para  $\theta_H = 0$  y  $\theta_H = 10$  para la muestra ZFO45/STO. Sin embargo, el ajuste a los datos que se muestran en la parte inferior de la figura 4.20 (izquierda) es muy confiable. Los parámetros extraídos desde el mejor ajuste de los datos obtenidos mediante FMR fuera del plano conllevan a una buena coincidencia con los parámetros extraídos desde los datos obtenidos por FMR en el plano (ver tabla 4.6).

Además, algunos espectros FMR para la orientación perpendicular muestran múltiples modos para los cuales no hay un modo único bien definido, similar a lo reportado en [163, 164]. Estos múltiples picos en el espectro FMR pueden ser atribuidos a la falta de homogeneidad de las fases magnéticas, debido a los efectos del espesor de la muestra, lo que provoca tensiones en las películas delgadas [150]. Por otro lado, el ajuste de cada espectro FMR usando la derivada de una función Lorentziana, permitió extraer el ancho

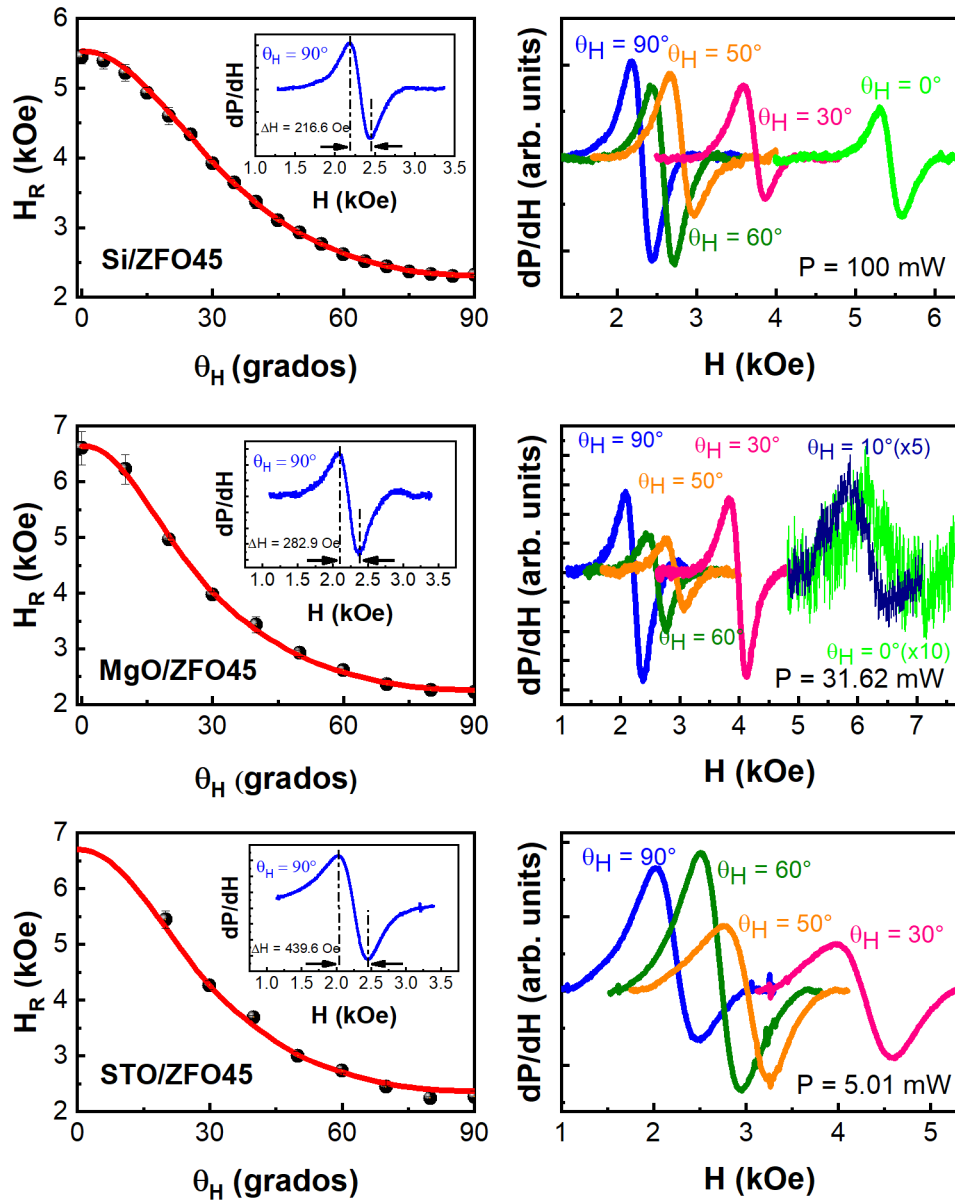


Figura 4.20: Dependencia angular del campo FMR para las películas delgadas de ferritas de zinc depositadas sobre diferentes sustratos. El ángulo polar  $\theta_H$ , es definido como el ángulo perpendicular a los ejes. La columna izquierda muestra los datos experimentales (símbolos negros) y los ajustes teóricos (líneas continuas de color rojo). Las barras de error tienen cerca del mismo tamaño que los símbolos. Las curvas de absorción representativas son mostradas en los recuadros para  $\theta_H = 90^\circ$ . La columna derecha muestra la derivada de las curvas de absorción FMR para algunos ángulos representativos como es indicado con el código de colores.

a la altura media  $\Delta H$  en cada uno de los picos de resonancia. Los recuadros en la figura 4.20 muestran los valores de  $\Delta H$  para cada película con  $\theta_H = 0^\circ$ . Se obtuvo un ancho a

Tabla 4.6: Parámetros magnéticos obtenidos desde el ajuste de los resultados experimentales fuera del plano.

Muestra	$4\pi M_s$ (Oe)	$H_{\perp}$ (Oe)	$H_c$ (Oe)	$H_{u\parallel}$ (Oe)	factor $g$
ZFO45/Si	$976 \pm 3$	$-1913 \pm 3$		$-20.98 \pm 0.06$	$1.96 \pm 0.01$
ZFO45/MgO	$1362 \pm 2$	$-1190 \pm 2$	$-57 \pm 5$	$-15 \pm 2$	$1.99 \pm 0.02$
ZFO45/STO	$1451 \pm 1$	$-1602 \pm 1$	$-56 \pm 2$	$-10 \pm 2$	$1.92 \pm 0.01$

media altura por encima de 190 Oe para todas las muestras, lo que indica un parámetro de amortiguamiento alto en este material, la cual está de acuerdo con otros trabajos publicados sobre ferritas [17, 20, 163, 165].

Por otro lado, existe una estrecha correlación entre los ciclos de histéresis magnética medidos por VSM y las propiedades magnéticas obtenidas por resonancia ferromagnética (FMR). Por ejemplo, el campo magnético de saturación fuera del plano ( $H_s^{OP}$ ) determinado por VSM, es comparable al campo de anisotropía magnética efectivo fuera del plano ( $H_{eff}$ ), encontrado mediante el ajuste de los datos obtenidos por FMR [149, 150].

A partir de las curvas de histéresis de la figura 4.15, determinamos la magnetización de saturación y su correspondiente campo magnético de saturación. Los valores de  $4\pi M_s$ ,  $4\pi M_{eff}$  y  $H_{\perp}$  obtenidos por VSM se presentan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7: Magnetización de saturación y campo magnético de saturación efectivo calculados desde los ciclos de histéresis medidos por VSM.

Muestra	$4\pi M_s$ (kOe)	$4\pi M_{eff}$ (kOe)	$H_{\perp} = 4\pi M_s - 4\pi M_{eff}$ (kOe)
ZFO45/Si	1.04	2.89	-1.84
ZFO90/Si	2.01	4.30	-2.30
ZFO45/MgO	1.21	2.38	-1.17
ZFO90/MgO	1.36	2.64	-1.29
ZFO45/STO	1.42	2.85	-1.70
ZFO90/STO	0.97	3.26	-1.43

Para la muestra de ZFO90/Si, obtuvimos una  $M_s \cong 160 \text{ emu/cm}^3$  y  $H_s^{OP} \cong 4300 \text{ Oe}$ . Como es bien sabido,  $4\pi M_{eff} = H_{eff} = 4\pi M_s - H_{\perp}$ , por lo que a partir de estos datos, podemos obtener el campo de anisotropía uniaxial OP ( $H_{\perp}$ ). Para esta muestra, se observa un  $H_{\perp}$  negativo de  $-2289.4 \text{ Oe}$ , que concuerda con los valores de  $4\pi M_s$  y  $H_{\perp}$  obtenidos mediante los ajustes de los datos experimentales obtenidos por FMR. Al comparar los resultados estimados mediante FMR con los valores adquiridos por medio de las mediciones de VSM, vemos que ambos son similares.

#### 4.3.4 Medidas FMR del ancho de línea

Al investigar el ancho a la altura media de los espectro FMR, es posible obtener información relevante acerca de los mecanismos de relajación magnética. Así, la dependencia angular del ancho a la altura media es una forma fiable de obtener información sobre la contribución de las inhomogeneidades en la película magnética y del parámetro de amortiguamiento de la magnetización. Una expresión para el ancho a la altura media (HWHM - Half width at half maximum) es dado por [67, 68, 166]:

$$\Delta H = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\alpha}{M^2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 E}{\partial \varphi^2} \left| \frac{\partial \omega}{\partial H} \right| \right) \quad (4.8)$$

donde  $\alpha$  es el parámetro de amortiguamiento Gilbert para la precesión de la magnetización. Si las inhomogeneidades en la película no son despreciables; es decir, existen regiones que tienen orientaciones y características ligeramente diferentes, entonces se debe considerar el ancho a la altura media debido a las inhomogeneidades. Esta parte se expresa de la siguiente manera:

$$\Delta H_{inhomo} = \sum_j \frac{\partial H_R}{\partial \varphi_j} \Delta \varphi_j + \sum_i \frac{\partial H_R}{\partial H_i} \Delta H_i \quad (4.9)$$

Considerando solo la variación en el plano, la dispersión angular  $\Delta \varphi_j$  en el primer término incluye la contribución de la dispersión angular de los ejes cristalográficos cúbicos ( $\Delta \varphi_H$ ) y la dispersión angular del eje uniaxial ( $\Delta \varphi_u$ ). El segundo término está relacionado con las homogeneidades de los campos magnéticos internos en toda la muestra, de acuerdo con Chappert et al. [158],  $H_{int} = 4\pi M_{eff} - H_1 - H_u$ , esta cantidad puede hacer su contribución más significativa al ancho a la altura media. De modo que,  $\Delta H_i$  se extiende a

$4\pi M_{eff}$ ,  $H_1$  y  $H_u$  [153, 158, 166, 167].

La Figura 4.21 muestra la dependencia angular de  $\Delta H$  para las películas delgadas sobre MgO, exhibiendo una simetría en el plano de orden 4. Los círculos negros son los datos experimentales y la línea continua roja es la curva obtenida numéricamente con las ecuaciones 4.8 y 4.9. A partir del ajuste de los datos experimentales se extraen los valores de las dispersiones angulares y los términos relacionados con las inhomogeneidades ( $\Delta H_{inh}$ ). Para la película ZFO45/MgO se obtuvo un parámetro de amortiguamiento ( $\alpha$ ) de 0.031 y  $\Delta H_{inh} = 88.1$  Oe; la contribución más significativa al término  $\Delta H_{inh}$  viene dada por la dispersión angular de los ejes cristalográficos, las distribuciones de  $4\pi M_{eff}$  y  $H_1$ , con valores de  $\Delta\phi_H = 5^\circ$ ,  $\Delta M_{eff} = 69.7$  Oe y  $\Delta H_1 = 21.8$  Oe, respectivamente. Para la película delgada de ZFO90/MgO,  $\alpha = 0.033$  y  $\Delta H_{inh} = 85.7$  Oe; en este caso, la dispersión angular del eje uniaxial también contribuye a las inhomogeneidades en la película, por lo tanto,  $\Delta\phi_u = 9^\circ$ ,  $\Delta\phi_H = 7^\circ$ ,  $\Delta M_{eff} = 112.2$  Oe y  $\Delta H_1 = 24.6$  Oe.

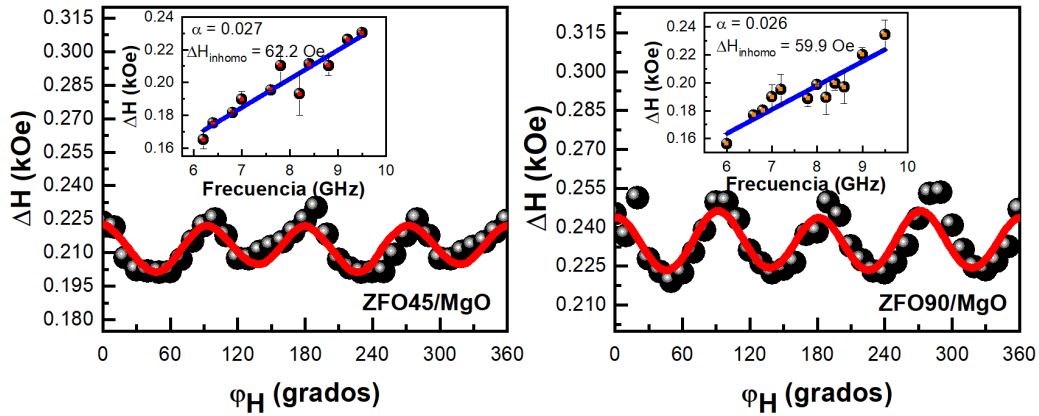


Figura 4.21: Dependencia angular del ancho a media altura ( $\Delta H$ ) para las películas de ZFO45/MgO y ZFO90/MgO. Las líneas sólidas rojas fueron obtenidas numéricamente con las ecuaciones 2.5 y 2.6. Los recuadros muestran  $\Delta H$  vs la frecuencia a temperatura ambiente.

También medimos la dependencia en frecuencia de  $\Delta H$  mediante espectroscopia FMR de banda ancha basada en un espectrómetro de guía de ondas coplanar (CPW). La señal de microondas de la fuente de radiofrecuencia (RF) se transmite a través del CPW, en una amplia gama de frecuencias. A medida que el campo magnético de RF se concentra cerca del CPW, la muestra se coloca sobre el CPW. Como nuestras muestras son aislantes, no tenemos que preocuparnos por un cortocircuito consigo mismo. De lo contrario, la película se separa del CPW por una fina lámina de Mylar para proporcionar una barrera aislante. A medida que el barrido del campo magnético externo pasa por la

condición de resonancia, la muestra absorbe la radiación de RF y la señal transmitida disminuye. Esta disminución de la radiación de RF transmitida se transforma en una señal de voltage DC mediante un diodo detector de banda ancha. Para aumentar la señal FMR, utilizamos un amplificador lock-in, que requiere modular el campo de DC mediante una pequeña señal AC de baja frecuencia. Aquí usamos bobinas de Helmholtz sintonizadas a 8.7 kHz, que generan un campo AC de  $\sim 1.0$  Oe en la muestra. Este esquema tiene la ventaja de detectar la derivada de la potencia de RF transmitida, de modo que el ancho de línea y el campo de absorción FMR se obtienen fácilmente. Es importante mencionar que el espectrómetro FMR de banda ancha, basado en CPW, suele ser menos sensible que el espectrómetro FMR basado en la técnica de cavidad resonante.

La dependencia de la frecuencia de los anchos de línea FMR para las muestras de ZFO se muestra en los recuadros de la figura 4. La señal es ruidosa y el rango de frecuencia está limitado por la fuente de RF utilizada (HP 83545A RF Plug-in). Creemos que los datos obtenidos por la dependencia angular de  $\Delta H$  son más precisos porque el procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados se realiza para cada ángulo en el plano. Además, la dependencia angular también proporciona información sobre las fluctuaciones de la dirección de los ejes de anisotropía y la dirección del vector de magnetización, que no se obtienen fácilmente mediante la dependencia lineal en frecuencia de  $\Delta H$ .

El amortiguamiento Gilbert intrínseco ( $\alpha$ ) se estimó desde las medidas mostradas en los recuadros de la figura 4.21, con base en la aproximación lineal  $\Delta H = (4\pi\alpha/\gamma)f + \Delta H_0$ , donde la parte lineal está dada por la constante de amortiguamiento Gilbert y  $\Delta H_0$  refleja la contribución de las inhomogeneidades magnéticas [168–170]. El parámetro  $\alpha$  para ZFO90/MgO y ZFO45/MgO se estimó en  $\sim 2.7 \times 10^{-2}$ , comparable con el parámetro de amortiguamiento Gilbert en sistemas como NiFe, ferritas de níquel dopadas con Zn/Al o  $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  [68, 171, 172]. Aunque los valores de  $\alpha$  estimados para ambas muestras fueron similares, son necesarias otras mediciones con diferentes espesores para dilucidar un cambio significativo en el amortiguamiento Gilbert; además, este valor nos puede ayudar a entender el comportamiento de la señal Seebeck obtenida para la ferrita de zinc.

Usando la misma aproximación lineal, el parámetro de amortiguamiento Gilbert también fue calculado para ZFO90/Si y ZFO90/STO, los valores estimados para  $\alpha$  fueron de 0.022 y 0.035 respectivamente, que son del mismo orden de magnitud que los parámetros encontrados en [145, 172].

Por otro lado, la señal de voltaje SSE generada térmicamente aumenta cuando el parámetro de amortiguamiento y el desajuste entre la película y el sustrato disminuyen [10]; por lo tanto, si tenemos en cuenta sólo el parámetro de amortiguamiento obtenido mediante los análisis FMR, se espera que la muestra depositada sobre Si proporcione el voltaje LSEE más alto.

En el caso de la ferrita de níquel, los espectros de absorción obtenidos para cada una de las películas depositadas sobre los diferentes sustratos, no permitieron obtener un campo de resonancia confiable que permitiera hacer el ajuste de la dependencia angular de  $H_R$  con  $\varphi_H$ . La figura 4.22 muestra las curvas de absorción para algunos ángulos azimutales ( $\varphi_H = 0^\circ$ ,  $90^\circ$  y  $220^\circ$ ) de las películas delgadas de ferrita de níquel.

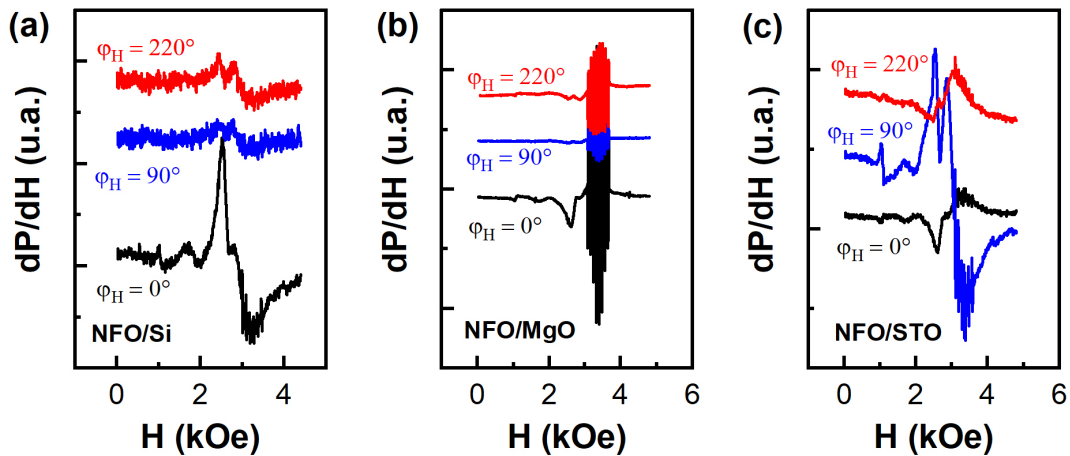


Figura 4.22: Curvas de absorción FMR de las películas delgadas de ferrita de níquel para diferentes ángulos azimutales (a) NFO/Si, (b) NFO/MgO y (c) NFO/STO.

En todas las muestras se presentaron múltiples picos, que podrían estar asociados a la falta de homogeneidad de las fases magnéticas como se mencionó anteriormente; además, para las muestras depositadas sobre los sustratos de MgO y STO se detectó la presencia de una señal EPR alrededor de 3.3 kOe. Lo anterior afectará significativamente la respuesta SEE obtenida para las ferritas de níquel.

#### 4.4 Efecto Seebeck por espines (SSE)

Para estudiar el efecto Seebeck de espín en nuestras películas delgadas, las mediciones iniciales fueron realizadas en la película de Pt/ZFO90/Si.

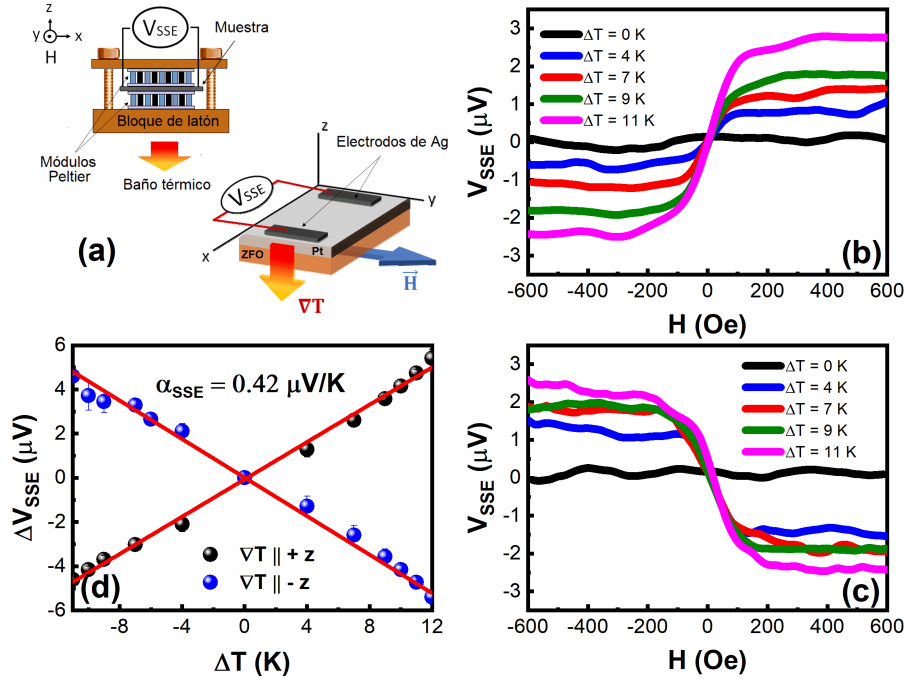


Figura 4.23: (a) Esquema del montaje usado para medir el voltaje ESE en la película metálica generado por el efecto Seebeck de espín en Pt/ZFO90/Si. (b) y (c) Variación con el campo magnético del  $V_{SSE}$  medido en la película de Pt para diferentes valores de  $\Delta T$ . (d) Variación del voltaje con  $\Delta T$  cuando el gradiente de temperatura es aplicado a lo largo de  $+z$  y  $-z$ .

La figura 4.23 (a) muestra el montaje experimental utilizado para estudiar el SSE en nuestras muestras. Los módulos peltier fueron los responsables de crear un gradiente de temperatura controlado a través de la muestra. El voltaje SSE ( $V_{SSE} = R \times I_{SSE}$ ) fue medido directamente con un nanovoltímetro y su detección se hizo mediante dos electrodos pintados con pintura de Ag en los extremos de la película de Pt. El gradiente de temperatura ( $\nabla T$ ) fue aplicado a lo largo de las direcciones  $+z$  y  $-z$  y el campo magnético  $\vec{H}$  fue aplicado a lo largo de la dirección  $y$ . La figura 4.23 (b) muestra la dependencia del voltaje con el campo magnético medido entre los electrodos de Ag en la muestra Pt/ZFO90/Si, usando varios valores de  $\Delta T$  entre las superficies del material. Este voltaje es debido a la corriente de carga en la película de Pt, producida por la conversión ISHE de la corriente de espín generada a través de la película de ZFO. Como se muestra en la figura 4.23 (c), la señal de voltaje para un valor determinado de temperatura en la muestra se invierte al invertir la dirección de  $\nabla T$ , indicando que el  $V_{SSE}$  es atribuido al SSE longitudinal [9, 173]. La figura 4.23 (d) muestra el voltaje SSE como función de la diferencia de temperatura  $\Delta T$  medido con un  $\nabla T$  aplicado en dos direcciones opuestas. Como se esperaba,



el voltaje varía linealmente con la temperatura y cambia de signo con la inversión de  $\nabla T$ . De acuerdo con [168], el coeficiente Seebeck ( $\alpha_{SSE}$ ) se puede deducir desde el ajuste lineal de  $\Delta V_{SSE}$  vs  $\Delta T$  y fue de  $0.42 \mu\text{V/K}$  para la película de Pt/ZFO90/Si. Este valor es comparable con el  $\alpha_{SSE}$  para otras ferritas [26]. Además,  $V_{SSE}$  refleja el comportamiento de la magnetización, sugiriendo que los voltajes observados se originan desde la naturaleza magnética del material, de la misma manera que otras investigaciones [22, 174].

El voltaje SSE como una función del campo magnético aplicado para las películas depositadas sobre MgO(100) y STO(100) es mostrado en la figura 4.24.

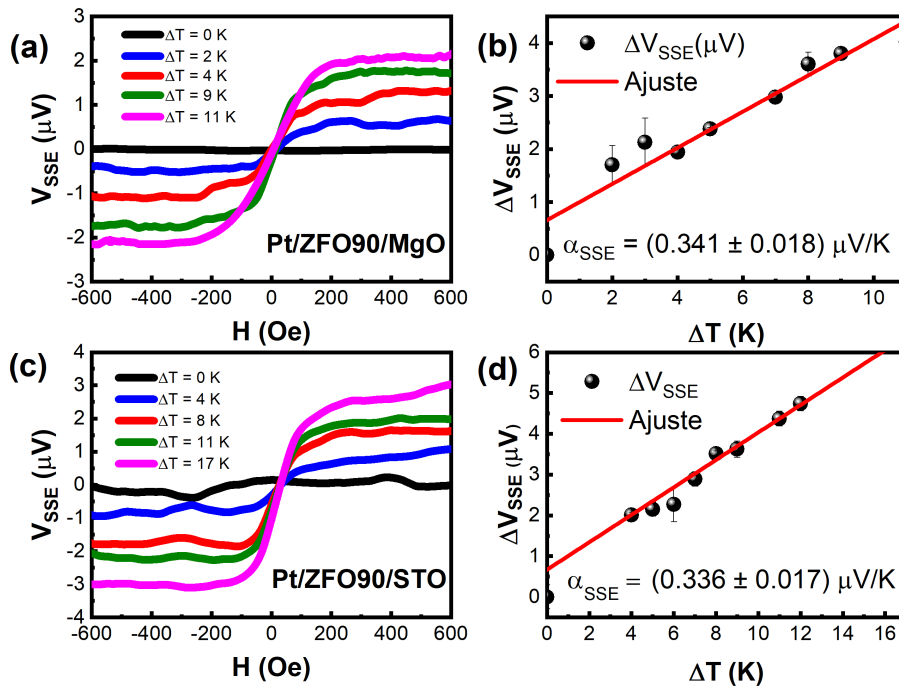


Figura 4.24: (a) y (c) Dependencia con el campo magnético de la señal SSE para las películas Pt/ZFO/MgO y Pt/ZFO/STO respectivamente. (b) y (d) Variación del voltaje con  $\Delta T$  para Pt/ZFO/MgO y Pt/ZFO/STO respectivamente.

$\Delta V_{SSE}$  vs  $\Delta T$  muestra una dependencia lineal, donde la línea roja continua son los ajustes teóricos. Los coeficientes Seebeck extraídos desde los últimos dos gráficos fue de  $0.34 \mu\text{V/K}$  para ambas películas. No obstante, a pesar de que ambos coeficientes Seebeck son comparables; en la figura 4.24 (a) y (c), podemos notar que para alcanzar el mismo valor de  $V_{SSE}$  ( $\sim 3 \mu\text{V}$ ), un gradiente de temperatura más alto es necesario para la muestra Pt/ZFO90/STO que para Pt/ZFO90/MgO. Esto puede ser debido a dos razones: (i) el parámetro de amortiguamiento Gilbert calculado desde los ajustes de los datos medidos por FMR, el cual fue más alto para la muestra depositada sobre STO que para la película

crecida sobre MgO, o, (ii) debido a la conductividad térmica del MgO (42 W/m-K) en comparación con la conductividad térmica del STO (12 W/m-K).

Además de los análisis anteriores, también se hicieron mediciones del efecto Seebeck de espín sobre las películas de ferritas de Zn más delgadas (45 nm). La figura 4.25 muestra la variación con el campo magnético del voltaje  $V_{SSE}$  en las películas de Pt/ZFO45/Si, Pt/ZFO45/MgO y Pt/ZFO45/STO. El voltaje SSE de las muestras con espesores más delgados fue menor que el medido en las muestras más gruesas, como era esperado, pues para un gradiente de temperatura fijo, el voltaje tiende a cero para espesores muy pequeños y satura para grandes espesores [52]. El lado derecho de la figura 4.25 muestra la dependencia de  $\Delta V_{SSE}$  con  $\Delta T$ , donde la línea continua roja es el ajuste teórico para extraer  $\alpha_{SSE}$ . Los coeficientes Seebeck fueron  $0.23 \mu\text{V/K}$ ,  $0.033 \mu\text{V/K}$  y  $0.39 \mu\text{V/K}$  para Pt/ZFO45/Si, Pt/ZFO45/MgO y Pt/ZFO45/STO respectivamente.

Para cada muestra, se estimó el valor de la densidad de corriente de espín, usando la ecuación  $j_s = \frac{\hbar}{2e} \theta_{SH} j_c$ . La figura 4.26 muestra la dependencia de la densidad de corriente de carga y de espín con  $\Delta T$  para todas las ferritas de zinc. Para el caso de la película de Pt/ZFO90/Si, la resistencia después de conectar los contactos eléctricos para medir  $V_{SSE}$  fue de  $1.7 \text{ k}\Omega$ ,  $\theta_{SH}$  para el Pt es de  $\sim 0.07$  [175, 176], considerando el espesor del Pt de 4 nm, la muestra tiene dimensiones de  $16 \text{ mm}^2$ , tenemos que para un gradiente aplicando de 11 K, se genera un voltaje de  $2.37 \mu\text{V}$ , el cual conlleva a una corriente de  $j_c = 87.13 \text{ A/m}^2$ , que a su vez implica una densidad de corriente de espín de  $j_s = 6.09 \frac{\hbar}{2e} \text{ A/m}^2$ . Similarmente, para las películas crecidas sobre MgO y STO, la resistencia fue de  $1.2 \text{ k}\Omega$ . Considerando el mismo procedimiento adoptado previamente y difiriendo sólo por las dimensiones de las películas ( $10 \times 5$ )  $\text{mm}^2$ , la señal de voltaje fue de  $2.01 \mu\text{V}$  y  $2.19 \mu\text{V}$  respectivamente, lo cual generó una densidad de corriente de carga de  $j_c = 44.08 \text{ A/m}^2$  y  $j_c = 42.92 \text{ A/m}^2$ , lo que implica  $j_s = 3.09 \frac{\hbar}{2e} \text{ A/m}^2$  y  $j_s = 3.00 \frac{\hbar}{2e} \text{ A/m}^2$  respectivamente. Los valores de  $j_s$  son muy similares para las muestras depositadas sobre MgO y STO, lo cual puede estar directamente relacionado con la similitud entre el desajuste de la red, la simetría biaxial (four-fold) obtenida por FMR y el parámetro de amortiguamiento para ambas películas.

Para las películas más delgadas, se encontró que la densidad de corriente de espín obtenida fue similar al valor de  $j_s$  para las películas más gruesas, excepto para la película de ferrita de zinc depositada sobre MgO (Pt/ZFO45/MgO), para la cual, la densidad de corriente

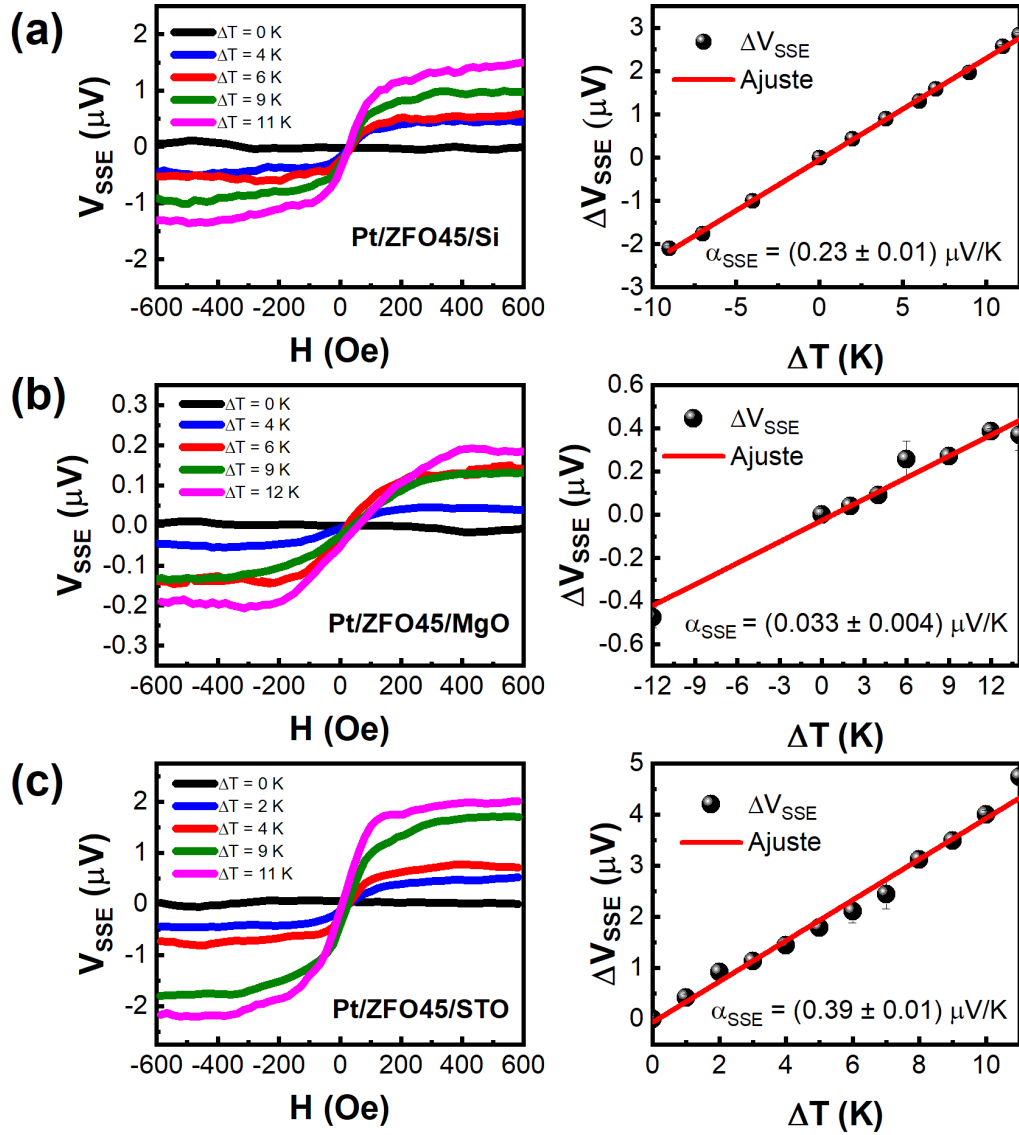


Figura 4.25: Variación con el campo magnético del voltaje SSE para diferentes valores de  $\Delta T$  como es indicado. (a) Pt/ZFO45/Si, (b) Pt/ZFO45/MgO y (c) Pt/ZFO45/STO.

de espín fue estimada en  $0.55 \frac{\hbar}{2e} \text{A/m}^2$ , lo que es consistente con el valor más bajo de la señal de voltaje  $V_{SSE}$ . De acuerdo con Qiu et.al., la magnitud del voltaje inducido por el LSSE es sensible a las condiciones de la interfaz FM/NM, así que con una buena interfaz cristalina, un voltaje LSSE grande en el sistema FM/NM puede ser observado; mientras que el voltaje puede caer abruptamente cuando una capa amorfa es formada en la superficie de la película magnética [177, 178], como pudo haber sucedido con la muestra Pt/ZFO45/MgO.

Comparando los coeficientes Seebeck de espín obtenidos para la ferrita de zinc en

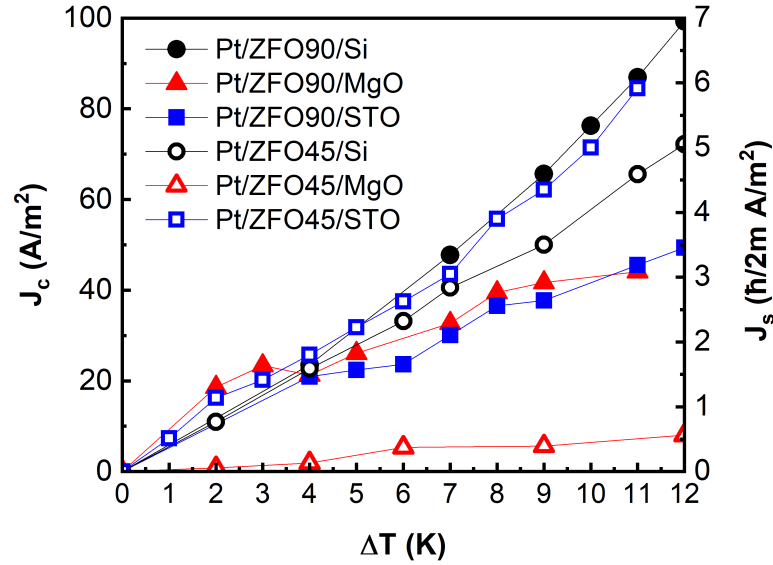


Figura 4.26: Dependencia de la densidad de corriente de carga y densidad de corriente de espín con  $\nabla T$  para Pt/ZFO/Si, Pt/ZFO/MgO y Pt/ZFO/STO.

bloque y en película delgada, se encontró que el  $\alpha_{SSE}$  de las películas incrementó quince veces comparado con el obtenido para el material en bloque de 28 nV/K [27]. Por otro lado, en la ferrita de zinc en bloque, el campo magnético de saturación para la señal SSE ( $H_{Sat}^{SSE}$ ) fue mayor a 2 kOe [27]; mientras que para las películas, ya sea con espesor de 90 nm o 45 nm, el valor de  $H_{Sat}^{SSE}$  fue alcanzado con 600 Oe. Este cambio en la magnitud de  $H_{Sat}^{SSE}$  puede ser atribuido a la presencia de una notable anisotropía perpendicular, como se mostró previamente en la tabla 4.5; ya sea debido a una deformación superficial inducida por tratamiento mecánico o a una anisotropía de forma en el sistema bicapa FM/NM [179], nuestros resultados están acordes con Aqeel et.al [179].

Por lo tanto, podemos decir que el coeficiente Seebeck de espín significativamente grande comparado con el coeficiente encontrado para el material en bloque se logró mediante la formación de una interfaz Pt/ZFO altamente cristalina a escala atómica. Rastogui et. al., afirmó la importancia del desajuste entre película y substrato para mejorar la señal de voltaje SSE que además correlaciona con los resultados FMR [10]. Para nuestras muestras, el desajuste entre la película de ZFO y el substrato de Si fue alrededor de 3.9%; mientras que para MgO(100) y STO(100) fue alrededor de 4.5%. Esos resultados, además de afectar las anisotropías magnéticas presentes en nuestras muestras revelando anisotropías uniaxiales y cúbicas en el plano, afectaron la respuesta Seebeck.

Así, la muestra con menor desajuste fue la misma que presentó la señal de voltaje LSSE más alta.

Teniendo en cuenta la magnetización obtenida en las ferritas de zinc, en todos los casos, se encontró una respuesta magnética mejorada alrededor de  $8 \mu_B$  comparada con la magnetización de la muestra en bloque de  $0.05 \mu_B$ . Por otro lado,  $V_{SSE}$  refleja el comportamiento de la magnetización, sugiriendo que los voltajes observados claramente son originados desde la naturaleza magnética de las películas de ZFO, de la misma manera que en [22, 174]. Así que, la magnetización significativamente mayor permitió que la corriente de espín bombeada a la capa metálica por la acumulación de magnones en la película magnética, proporcionara una corriente de espín continuamente en la interfaz FM/MN. A pesar, que nuestras películas delgadas de ZFO no exhibieran un ancho a media altura estrecho o un coeficiente Seebeck de espín comparable con el YIG que ha sido ampliamente estudiado por sus propiedades atractivas, tales como bajo amortiguamiento y respuesta magnética [180, 181]. En este sentido, el hecho de ser un material altamente resistivo, la respuesta Seebeck y la magnetización mejorada que presentaron en película delgada, comparada con su contraparte en bloque, las hace atractivas como material de estudio para la generación de las corrientes de espín en el SSE, así como otras ferritas que están abriendo nuevos caminos para la ingeniería de dispositivos LSSE [8, 10, 22, 182].

En el caso de la ferrita de níquel, ninguna de las muestras depositadas sobre los diferentes sustratos presentó una señal Seebeck en las curvas de  $V_{SSE}$  vs  $H$ , incluso usando el gradiente de temperatura más alto comparado con los usados en las ferritas de zinc, como se muestra en la figura 4.27.

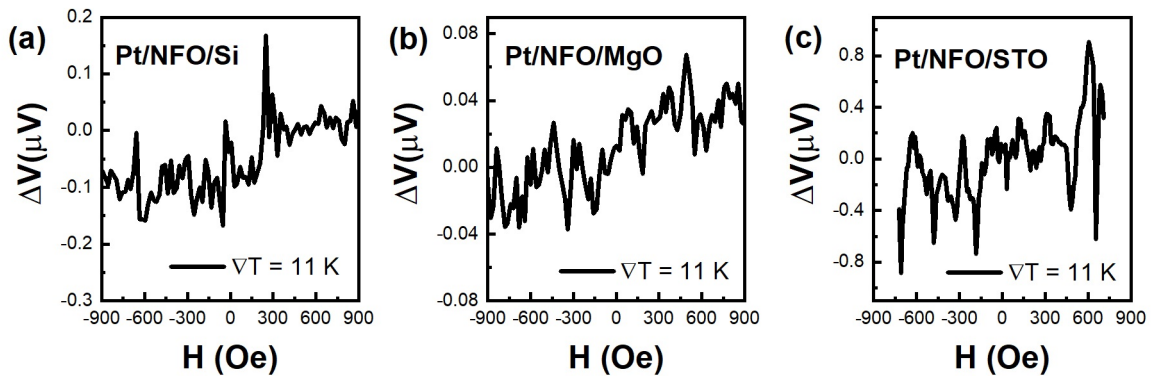


Figura 4.27: Dependencia con el campo magnético del voltaje SSE para las películas delgadas de ferrita de níquel (a) Pt/NFO/Si, (b) Pt/NFO/MgO y (c) Pt/NFO/STO.

---

Esta respuesta puede estar asociada a la baja respuesta magnética, el espesor y la rugosidad presentada en estas películas; por tanto, es necesario prestar especial atención a las condiciones de crecimiento de estas ferritas para ajustar características estructurales que permitan mejorar la respuesta SSE.

## Conclusiones y perspectivas

Se crecieron películas delgadas de ferritas de Zn y Ni sobre diferentes sustratos: Si(111), MgO(100) y SrTiO<sub>3</sub> - STO(100) mediante un sistema RF magnetron sputtering. De acuerdo con los resultados obtenidos mediante XRD y XPS, las mejores condiciones de crecimiento para la ferrita de Zn fueron las encontradas bajo una mezcla de Ar/O<sub>2</sub> con una proporción 1:2 como atmósfera de trabajo, ya que las películas exhibieron una alta orientación cristalográfica, un bajo mismatch entre la red y el sustrato y un menor grado de inversión. Además, la razón atómica Fe/Zn obtenida por XPS fue similar a la composición estequiométrica Fe/Zn. Por otro lado, de acuerdo con la respuesta magnética mejorada en las películas delgadas de ZFO, se puede asumir que hay una migración parcial de los iones de Fe desde los sitios octaédricos hacia los tetraédricos y que la interacción  $J_{AB}$  es la que gobierna las propiedades magnéticas en lugar de la interacción  $J_{BB}$  como ocurre con la ferrita de zinc en bloque; no obstante, se necesitarían más experimentos para confirmar lo anterior, como espectroscopia de fotoemisión de rayos X (HXPES, por sus siglas en inglés Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy) o medidas de dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD, por sus siglas en inglés X-ray Magnetic Circular Dichroism), ya que podrían permitir una distinción entre iones de Fe coordinados octaédricamente y tetraédricamente, ayudando a confirmar y aclarar el papel del oxígeno en el proceso de crecimiento.

Se crecieron películas delgadas de ferrita de Ni depositadas sobre Si (111), MgO (100) and STO (100) mediante RF magnetron sputtering, usando una mezcla Ar/O<sub>2</sub> en una proporción 2:1. Se obtuvo una razón atómica Fe/Ni cerca a 2, la cual concuerda con la

razón atómica nominal. De acuerdo con el comportamiento magnético y los resultados obtenidos mediante XPS, todas las ferritas experimentaron una re-distribución catiónica, por lo que asumimos la existencia de iones de Ni tanto en los sitios octaédricos como tetraédricos. No obstante, sólo la ferrita de Ni crecida sobre STO presentó una respuesta magnética mejorada con respecto al mismo material en bloque. Aunque se esperaba una ferrita aislante, la relación  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$  obtenida por XPS fue entre 0.16 y 0.24, por lo que podríamos decir que esta ferrita concuerda ligeramente con una conductividad tipo p, este mismo comportamiento fue encontrado para las películas de ferrita de Zn.

Se investigó el efecto Seebeck por espines longitudinal en las películas delgadas de ferrita de zinc depositadas sobre Si, MgO y STO. Para todas las películas de ZFO fue posible detectar un voltaje LSSE del orden de  $\mu\text{V}$  que depende linealmente de la diferencia de temperatura en ambos lados de la muestra. El coeficiente Seebeck de espín para las películas delgadas fue tres órdenes de magnitud más grande que  $\alpha_{SSE}$  para el mismo material en bloque, mostrando una conversión eficiente de la corriente de espín en corriente de carga en la película de Pt. Aunque las películas presentaron una respuesta magnética mejorada alrededor de  $8 \mu_B$  comparada con la magnetización de la muestra en bulk de  $0.05 \mu_B$ , la respuesta LSSE no puede ser atribuida solamente al magnetismo del material, como fue mencionado previamente, el tipo del sustrato puede influenciar en el tipo de simetría, la cual a su vez, es asociada al mismatch entre la red de la película y el sustrato, como también en la magnitud del coeficiente Seebeck de espín.

Las películas delgadas de ferritas de Ni, no presentaron respuesta Seebeck debido a la baja respuesta magnética que presentaron.

Las anisotropías magnéticas en las películas delgadas de ferrita de Zn depositadas sobre Si(111), MgO(100) y STO(100) fueron estudiadas mediante la técnica de resonancia ferromagnética (FMR). Para interpretar los datos FMR, se desarrolló un modelo que toma en cuenta las contribuciones más importantes de la energía magnética libre, de manera que ajustando las dependencias angular en el plano y fuera del plano del campo FMR, se pudieron estimar parámetros físicos tales como la magnetización de saturación, los campos de anisotropía perpendicular, magnetocristalino y uniaxial en el plano además del factor de Landé. La dependencia angular con el campo FMR de las películas delgadas



de ZFO depositadas sobre MgO(100) y STO(100) exhibieron una simetría biaxial (four-fold symmetry), indicando un buen crecimiento hetero-epitaxial entre película y sustrato. Por otro lado, las películas crecidas sobre Si(111) mostraron una anisotropía uniaxial fuerte inducida por el mismatch entre la película y el sustrato. A partir de la dependencia del ancho a media altura ( $\Delta H$ ) con el ángulo azimutal y de  $\Delta H$  con la frecuencia, se estimó una constante de Gilbert intrínseca  $\alpha \sim 10^{-2}$  para las películas crecidas sobre MgO, lo cual es comparable con otros materiales magnéticos. Desde las curvas de histéresis, medimos campos coercitivos débiles, los cuales pueden ser asociados a un comportamiento superparamagnético.

## 5.1 Artículos publicados, en proceso de escritura y publicaciones relacionadas con esta tesis

Esta tesis nos permitió publicar algunos artículos en revistas científicas en colaboración con otros grupos de investigación. A nivel nacional con el Grupo de Catálisis y Absorbentes Plataforma NAP-XPS de la Universidad de Antioquia y con el Departamento de Física de la Universidad de Los Andes. Así como también en colaboración internacional con el grupo de magnetismo del Departamento de Física de la Universidade Federal de Pernambuco en Brasil y con el Centro de investigación en materiales avanzados (CIMAV) en México.

*Artículos publicados:*

- Gil-Monsalve, J., Abrão, J. E., Santos, E., Ricalde, A., Azevedo, A., and Arnache, O. (2022). *Twofold and fourfold anisotropies in zinc ferrite thin films investigated by ferromagnetic resonance*. Physical Review B, 105(1), 014420.
- Gil-Monsalve, J., Martinez-Puente, M. A., Ostos, C., Uribe, J. I., Osorio, J., Arnache, O. (2021). *Electronic structure of nickel ferrite thin films growth on strontium titanate*. In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 2046, No. 1, p. 012061). IOP Publishing.
- Monsalve, J. G., Ostos, C., Ramos, E., Ramírez, J. G., Arnache, O. (2021). *Insight into magnetic properties in zinc ferrite thin films by tuning oxygen content*. Current Applied Physics, 22, 77-83.

*Publicaciones en revisión:*

- Gil-Monsalve, J., Santos, E., Abrão, J. E., Azevedo, A. and Arnache, O. *Spin Seebeck effect in Zn-ferrite thin films*. En proceso de evaluación a Nanotechnology - 2022.

*Publicaciones a ser sometidas:*

- Gil-Monsalve, J., Martínez-Puente, M. A., Ostos, Osorio, J., Arnache, O. *Electronic structure and Energy-band profile of ferrites thin films: A study by Reflection electron-energy-loss spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy*. A ser sometida en Applied Surface Science - 2022.
- Galeano, L., Gil-Monsalve, J., and Arnache, O. *Ferromagnetic Resonance in ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films: A modelling of the experimental data using Python*. A ser sometida en Journal of Magnetism and Magnetic Materials - 2022.

*Otras publicaciones:*

- J. G. Monsalve, A. R. Rodrigues, A. C. V. de Araújo, W. M. de Azevedo, F. L. A. Machado. *Magnetization oscillations in polyaniline- $\gamma$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 487, 165312 (2019).
- G. L. S. Vilela, J. G. Monsalve, A. R. Rodrigues, A. Azevedo, and F. L. A. Machado. *Giant magnetoimpedance effect in a thin-film multilayer meander-like sensor*. Journal of Applied Physics 121, 124501 (2017).

## 5.2 Participación en eventos

- 6th National Conference on Engineering Physics and the 1st International Conference on Applied Physics Engineering Innovation 2018, realizado en la ciudad de Bucaramanga, Colombia del 22 al 26 de octubre de 2018 con la ponencia oral titulada Surface and Structural analysis of stability of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films under variation of oxygen content.
- 2019 Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM), realizado en Las Vegas, NV, USA del 4 al 8 de noviembre de 2019 con la ponencia tipo poster titulada:

XPS Analysis on ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Thin Films Growth and its Influence in the Magnetic Behavior.

- 5+1 International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology (5+1 IMRMPT), realizado en la ciudad de Medellín, Colombia del 2 al 4 de junio de 2021 con la ponencia oral titulada Electronic structure of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films growth on different substrates.

*Próximos eventos:*

- 3rd International Conference on Materials Science & Nanotechnology (Future Materials 2022), que se realizará en Roma, Italia del 3 al 5 de octubre de 2022 con la ponencia tipo poster titulada: Ferromagnetic resonance and magnetic anisotropy in ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films”.

### 5.3 Perspectivas

- Fabricar películas delgadas de ferrita de Ni-Zn sobre MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y estudiar el efecto Seebeck de espín en la configuración longitudinal, comparando la respuesta LSSE con la obtenida en esta tesis.
- Construir un espectrómetro de resonancia ferromagnética que permita medidas de absorción de microondas en varias frecuencias, para estudiar diferentes efectos de conversión de corriente de espín en corriente de carga como por ejemplo el efecto de bombeo por espines.
- Construir un sistema de medidas del efecto Seebeck por espines en la configuración longitudinal, que pueda estar en funcionamiento en el Laboratorio de Estado Sólido de la UdeA.

# Agradecimientos

Esta tesis doctoral no hubiera sido posible sin el apoyo económico del Grupo de Estado Sólido (GES), en el marco del proyecto Estrategia de sostenibilidad 2020-2021; como también a la Universidad de Antioquia y el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación (Minciencias), en el marco del proyecto No. 111580863381, contrato 325-2019. Así mismo, muchas gracias al personal del Instituto de Física y la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales que colaboraron a lo largo de este proyecto.

Son muchas las personas que hicieron que este doctorado valiera la pena, gracias por el cariño, amabilidad y genialidad. Particularmente, les debo un sincero agradecimiento y espero no se me escape alguna:

Al profesor Óscar Arnache, por todo lo enseñado durante este doctorado, por la confianza, paciencia y la idea para empezar a incursionar en este tema.

A los profesores Jaime e Ignacio, por sus enseñanzas en la fabricación de películas delgadas.

Al profesor Carlos por el uso del XPS y ayuda en el análisis de los espectros, de la misma manera a su estudiante Esteban por la buena disposición para la ejecución de las medidas referidas.

Al profesor Antonio Azevedo, por todo lo enseñado en fenómenos de transporte de espín. También me gustaría agradecer a Eduardo y Elias por la ayuda durante la pasantía.

A los profesores Juan Gabriel Ramírez y Alexandre Ricalde por la caracterización magnética de las películas.

A **Juan Marcos**, por todo... por ser mi mano derecha e izquierda, sobre todo por dis-

traerme en los momentos de mayor estrés y lidiar con mi desorden mental.

A mi **Mamá, Caro y Kathe**, por su amor incondicional.

A Tatiana, Manuel, Diego, Alexa y Juan Diego por las tertulias durante la hora del café.

A Don Erasmo por recibirnos un viernes a las 4:00 pm.

A Liliana, Deisy, Isa, Ivan y Jhon, por estar siempre presente durante los últimos once años.

A mi papá, que en vida siempre me infundó amor por el estudio.

A mi amada familia.

A Dios, cualquiera sea la forma que el tome.

# Modelo para la difusión de la corriente de espín en el efecto Seebeck de espín en la configuración longitudinal

Este modelo propuesto por Rezende et.al [50] se basa en el transporte de ondas de espín o magnones en un material ferromagnético (FM), con vector de onda  $\vec{k}$  y energía  $\epsilon_k = \hbar\omega_k$ . En la interfaz FM/NM los magnones generados térmicamente bombean una corriente de espín hacia el material NM [183, 184]. La distribución de magnones a través del espesor del material puede ser calculada usando las ecuaciones de difusión, sujetas a las condiciones de frontera determinadas por la continuidad de la corriente de espín a través de las interfaces.

El número de magnones fuera del equilibrio térmico se puede expresar como  $\delta n_k = n_k - n_k^0$ , donde  $n_k$  es el número de magnones con número de onda  $k$  en todo el volumen  $V$  del material y  $n_k^0 = 1/(e^{\hbar\omega_k/k_B T} - 1)$  es el número de magnones en el equilibrio térmico dado por la distribución de Bose-Einstein. La acumulación de magnones  $\delta n_m(\vec{r})$  definida como la densidad de magnones fuera del equilibrio y, la densidad de corriente de espín magnónica  $\vec{J}_s^z$  en el bloque con polarización  $z$  son representadas en las ecuaciones A.1 y A.2 respectivamente

$$\delta n_m(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k [n_k(\vec{r}) - n_k^0] \quad (\text{A.1})$$

$$\vec{J}_s^z = \frac{\hbar}{(2\pi)^3} \int d^3k \vec{v}_k [n_k(\vec{r}) - n_k^0] \quad (\text{A.2})$$

donde  $\vec{v}_k$  es la velocidad de los magnones con vector de onda  $\vec{k}$ . La distribución del número de magnones bajo la influencia de un gradiente térmico puede ser calculada con la ecuación de transporte de Boltzmann, la cual en ausencia de fuerzas externas y dentro de la aproximación del tiempo de relajación  $\tau_k$ , en el estado estacionario puede expresarse de la siguiente manera

$$n_k(\vec{r}) - n_k^0 = -\tau_k \vec{v}_k \cdot \nabla n_k(\vec{r}) \quad (\text{A.3})$$

reemplazando la ecuación A.3 en A.2 se puede mostrar que la corriente de espín toma la siguiente forma

$$\vec{J}_s^z = \vec{J}_{s\nabla T} + \vec{J}_{s\delta n} \quad (\text{A.4})$$

donde el primer término representa la contribución del flujo de magnones por convección debido al gradiente de temperatura; mientras que el segundo término, es la contribución debido a la variación espacial de la acumulación de magnones, como una consecuencia del gradiente de temperatura aplicado.

$$\vec{J}_{s\nabla T}^z = -\frac{\hbar}{(2\pi)^3} \int d^3k \left( \frac{\partial n_k^0}{\partial T} \right) (\vec{v}_k \cdot \nabla T) \tau_k \vec{v}_k \quad (\text{A.5})$$

$$\vec{J}_{s\delta n}^z = -\frac{\hbar}{(2\pi)^3} \int d^3k (\vec{v}_k \cdot \nabla \delta n_k(\vec{r})) \tau_k \vec{v}_k \quad (\text{A.6})$$

De acuerdo con la corriente de espín asociada al gradiente de temperatura ( $\vec{J}_{s\nabla T}^z$ ), al aplicar un gradiente de temperatura perpendicular al plano (eje  $y$  de acuerdo con la figura A.1), se genera una corriente de espín en la dirección  $y$ ; entonces, resolviendo  $\left( \frac{\partial n_k^0}{\partial T} \right)$  en la ecuación A.5, tenemos que

$$\vec{J}_s^z = -\frac{\hbar}{(2\pi)^3} \int d^3k \left[ \frac{e^x x}{(e^x - 1)^2} \right] \tau_k v_{k_y}^2 \nabla T \quad \rightarrow \quad J_z^z = -C_s^z \nabla T \quad (\text{A.7})$$

donde  $x = \hbar\omega_k / K_B T$  es la energía del magnón normalizada.

Para calcular la corriente de espín asociada a la acumulación de magnones, es necesario relacionar las ecuaciones A.6 y A.1, para lo cual es necesario utilizar una solución aproximada de la ecuación de Boltzmann, escribiendo la acumulación de magnones como la suma de la distribución en el equilibrio mas una pequeña desviación

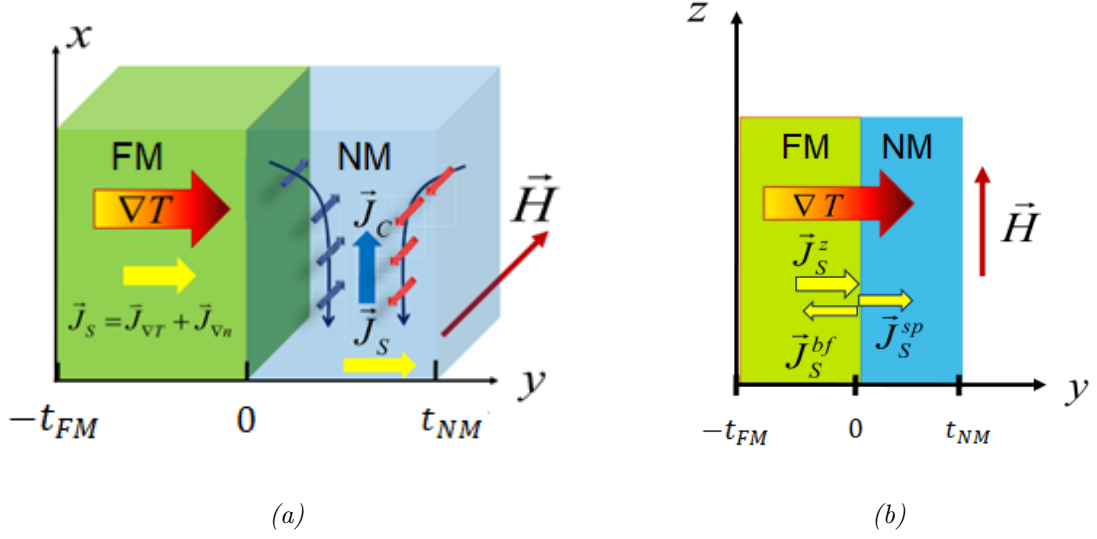


Figura A.1: (a) Esquema para ilustrar la bicapa FM/NM usada para investigar el efecto Seebeck por espines longitudinal (modificada de [50]). (a) Conversión de la corriente de espín en corriente de carga por medio del efecto Hall de espín inverso en el NM. (b) Condiciones de frontera usadas para calcular la corriente de espín generada por un gradiente de temperatura perpendicular al plano de la bicapa.

$$n_k(\vec{r}) = n_k^0 + n_k^0 \epsilon_k g(y) \quad (\text{A.8})$$

siendo  $g(y)$  la distribución espacial que queremos determinar mediante la solución del problema con condiciones de frontera; así que, sustituyendo A.8 en la ecuación A.1 encontramos que

$$\delta n_m(y) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k [(n_k^0 + n_k^0 \epsilon_k g(y)) - n_k^0] \quad (\text{A.9})$$

$$\delta n_m(y) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k n_k^0 \epsilon_k g(y) \rightarrow \delta n_m(y) = I_0 g(y) \quad (\text{A.10})$$

donde  $I_0 = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k n_k^0 \epsilon_k$ . Usando las ecuaciones A.8 y A.10 en A.6, encontramos que la corriente de difusión de los magnones es

$$J_{\delta n}^z = -\hbar D_m \frac{\partial \delta n_m(y)}{\partial y} \quad (\text{A.11})$$

donde  $D_m = \frac{1}{(2\pi)^3 I_0} \int d^3k \tau_k v_{k_y}^2 \epsilon_k n_k^0$  es el coeficiente de difusión de los magnones.

Considerando que la acumulación de los magnones se relaja en la red con un tiempo de



ralajación magnón-fonón  $\tau_{mp}$ , la conservación del momento angular implica que

$$\frac{\partial J_s^z}{\partial y} = -\hbar \frac{\delta n_m}{\tau_{mp}} \quad (\text{A.12})$$

Usando la ecuación anterior en la ecuación de difusión para la acumulación de magnones

$$\frac{\partial^2 \delta n_m(y)}{\partial y^2} = \frac{\delta n_m(y)}{l_m^2} \quad (\text{A.13})$$

donde  $l_m = (D_m \tau_{mp})^{1/2}$  es la longitud de difusión del magnón. La solución de la ecuación A.13 da la variación espacial de la acumulación de magnones

$$\delta n_m(y) = A e^{y/l_m} + B e^{-y/l_m} \quad (\text{A.14})$$

donde A y B son determinados a partir de las condiciones de frontera. Usando la ecuación A.14 en la ecuación A.11, se obtiene la componente total en  $y$  de la densidad de corriente de espín polarizados en la dirección  $z$  en el material FM,

$$J_s^z(y) = -C_s^z \nabla_y T - \hbar \frac{D_m}{l_m} (A e^{y/l_m} - B e^{-y/l_m}) \quad (\text{A.15})$$

Ahora debemos considerar que el material FM está en contacto con un material metálico paramagnético (NM) con fuerte acoplamiento espín-órbita, como el Pt. La precesión de los espines en el FM asociados a la acumulación de magnones en la interfaz FM/NM genera una corriente de espín en el NM dada por  $J_s(0^+) = \frac{\hbar}{4\pi M_s^2} g_{eff}^{\uparrow\downarrow} \left( \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} \right)$ , como presentado en [50, 183]. La corriente de espín en el NM es transportada por los electrones de conducción y puede ser expresada en términos de la acumulación de espín, esta última resulta además en una densidad de corriente de espín que viaja de vuelta hacia el material FM (*backflow*),  $J_s^{back}$ . La acumulación de espín se rige por la ecuación de difusión considerando la reflexión en  $y = t_{NM}$  (ver figura A.1).

Además, se puede escribir la densidad de corriente en la interfaz FM/NM como  $J_s(0^+) = -\frac{\hbar g_{eff}^{\uparrow\downarrow}}{4\pi M_s^2} \sum_k \omega_k (m_k^+ m_k^-)$ , donde  $m_k^+$  y  $m_k^-$  son las componentes trasnversales de la polarización circular de la magnetización asociada al magnón con vector de onda  $\vec{k}$ . Usando la aproximación lineal  $m_k^+ m_k^- \approx (2M_s \hbar \gamma / V) \delta n_k$ , la corriente de espín en la interfaz FM/NM puede ser escrita como

$$J_s(0^+) = -\frac{\gamma \hbar^2 g_{eff}^{\uparrow\downarrow}}{2\pi M_s^2} \left( \frac{\delta n_m(0)}{I_0} \right) \frac{1}{2\pi^3} \int d^3 k \omega_k n_k^0 \quad (\text{A.16})$$

donde  $\gamma$  es la razón giromagnética y  $M_s$  es la magnetización de saturación, ambos parámetros importantes en la dinámica de la magnetización y en los procesos de relajación de los espines en el material. Para calcular los coeficientes A, B en la ecuación A.15 y la acumulación de magnones  $\delta n_m(0)$  en la interfaz FM/NM en términos del gradiente de temperatura  $\nabla T$ , se usan las siguientes condiciones de frontera:  $y = -t_{FM}$  y  $y = 0$ , determinadas por la conservación del flujo de momento angular que requiere continuidad de las corrientes de espín en las interfaces. Por lo tanto, considerando la interfaz sustrato/FM  $J_s(-t_{FM}) = 0$  y la interfaz FM/NM  $J_s(0^-) = J_s(0^+)$ , se obtiene con las ecuaciones A.15 y A.16 la acumulación de magnones creada por el gradiente de temperatura aplicado en la dirección  $y$  en la interfaz FM/NM

$$\delta n_m(0) = \left[ \frac{1 - \text{Cosh}^{-1}\left(\frac{t_{FM}}{l_m}\right)}{a \text{Tanh}\left(\frac{t_{FM}}{l_m}\right) + b g_{eff}^{\uparrow\downarrow}} \right] C_s^z \nabla T \quad (\text{A.17})$$

donde  $a = \hbar D_m / l_m$ ,  $b = \frac{\gamma \hbar^2}{2\pi M_s I_0} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 k \omega_k n_k^0$  y  $t_{FM}$  es el espesor de la película delgada.

Para películas multicapas,  $a \ll b$ , de modo que la densidad de corriente de espín puede ser escrita de forma aproximada como

$$J_s^z(0) = -\frac{b g_{eff}^{\uparrow\downarrow} \rho}{a} S_s^z \nabla T = -\beta g_{eff}^{\uparrow\downarrow} \rho \nabla T \quad (\text{A.18})$$

donde  $\beta$  depende de parámetros característicos del material, la temperatura y la densidad del campo magnético aplicado;  $\rho$  representa el efecto del espesor de la capa FM, el cual está dado por  $\rho = [\text{Cosh}(t_{FM}/l_m) - 1] / [\text{Senh}(t_{FM}/l_m)]$ .

La ecuación A.18 muestra que la corriente de espín magnónica en la interfaz FM/NM generada por un gradiente de temperatura perpendicular al plano de la bicapa es proporcional al gradiente de temperatura y a la conductancia mixta de espín en la interfaz. Lo que significa que el material NM en contacto con el FM es fundamental para detectar el voltaje ISHE.

Debido al ISHE, la densidad de corriente de espín  $\vec{J}_s^z$  que fluye hacia en NM genera una densidad de corriente de carga dada por  $\vec{J}_c = \theta_{SH}(2e/\hbar) \vec{J}_s^z \times \vec{\sigma}$ , resultando en un voltaje

SSE en los extremos del material NM. Para calcular este voltaje, se debe integrar la densidad de corriente de carga a lo largo de las direcciones  $x$  y  $y$  [50], obteniendo la siguiente expresión

$$V_{SSE} = R_N M w \lambda_{NM} M \frac{2e}{\hbar} \theta_{SH} \tanh\left(\frac{t_{NM}}{2\lambda_{NM}}\right) J_s^z(0) \quad (\text{A.19})$$

Este voltaje  $V_{SSE}$  es proporcional al gradiente de temperatura  $\nabla T$ , lo cual está acorde con el efecto Seebeck convencional. Mas detalles se pueden ver en [50, 52].

# Bibliografía

- [1] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, Vol. 9 (Wiley New York, 2018).
- [2] S. Maekawa, S. O. Valenzuela, T. Kimura, and E. Saitoh, *Spin current* (Oxford University Press, 2017).
- [3] T. Shinjo, *Nanomagnetism and spintronics* (Elsevier, 2013).
- [4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Physical review letters* **61**, 2472 (1988).
- [5] I. Žutić, J. Fabian, and S. D. Sarma, *Reviews of modern physics* **76**, 323 (2004).
- [6] G. E. Bauer, E. Saitoh, and B. J. Van Wees, *Nature materials* **11**, 391 (2012).
- [7] S. R. Boona, R. C. Myers, and J. P. Heremans, *Energy & Environmental Science* **7**, 885 (2014).
- [8] J. Hirschner, M. Maryško, J. Hejtmánek, R. Uhrecký, M. Soroka, J. Buršík, A. Anadón, M. Aguirre, and K. Knížek, *Physical Review B* **96**, 064428 (2017).
- [9] K.-i. Uchida, T. Nonaka, T. Ota, and E. Saitoh, *Applied Physics Letters* **97**, 262504 (2010).
- [10] A. Rastogi, Z. Li, A. Singh, S. Regmi, T. Peters, P. Bougiatioti, D. C. né Meier, J. Mohammadi, B. Khodadadi, T. Mewes, *et al.*, *Physical Review Applied* **14**, 014014 (2020).

- 
- [11] K.-i. Uchida, H. Adachi, T. Kikkawa, A. Kirihara, M. Ishida, S. Yorozu, S. Maekawa, and E. Saitoh, *Proceedings of the IEEE* **104**, 1946 (2016).
- [12] A. Hirohata, K. Yamada, Y. Nakatani, I.-L. Prejbeanu, B. Diény, P. Pirro, and B. Hillebrands, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **509**, 166711 (2020).
- [13] C. Jaworski, J. Yang, S. Mack, D. Awschalom, J. Heremans, and R. Myers, *Nature materials* **9**, 898 (2010).
- [14] S. Seki, T. Ideue, M. Kubota, Y. Kozuka, R. Takagi, M. Nakamura, Y. Kaneko, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Physical review letters* **115**, 266601 (2015).
- [15] S. M. Wu, W. Zhang, K. Amit, P. Borisov, J. E. Pearson, J. S. Jiang, D. Lederman, A. Hoffmann, and A. Bhattacharya, *Physical review letters* **116**, 097204 (2016).
- [16] J. Holanda, D. Maior, O. Alves Santos, L. Vilela-Leão, J. Mendes, A. Azevedo, R. Rodríguez-Suárez, and S. Rezende, *Applied Physics Letters* **111**, 172405 (2017).
- [17] N. Pachauri, B. Khodadadi, A. V. Singh, J. B. Mohammadi, R. L. Martens, P. R. LeClair, C. Mewes, T. Mewes, and A. Gupta, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **417**, 137 (2016).
- [18] J. J. Wissler, L. J. Riddiford, A. Altman, P. Li, S. Emori, P. Shafer, C. Klewe, A. T. N'Diaye, E. Arenholz, and Y. Suzuki, *Applied Physics Letters* **116**, 142406 (2020).
- [19] Y. Chen, T. Sakai, T. Chen, S. D. Yoon, A. L. Geiler, C. Vittoria, and V. G. Harris, *Applied physics letters* **88**, 062516 (2006).
- [20] M. Bohra, S. Prasad, N. Venkataramani, N. Kumar, S. Sahoo, and R. Krishnan, *IEEE Transactions on Magnetics* **47**, 345 (2010).
- [21] J. Dash, S. Prasad, N. Venkataramani, R. Krishnan, P. Kishan, N. Kumar, S. Kulkarni, and S. Date, *Journal of applied physics* **86**, 3303 (1999).
- [22] E.-J. Guo, A. Herklotz, A. Kehlberger, J. Cramer, G. Jakob, and M. Kläui, *Applied Physics Letters* **108**, 022403 (2016).
- [23] K. Uchida, T. Nonaka, T. Kikkawa, Y. Kajiwara, and E. Saitoh, *Physical Review B* **87**, 104412 (2013).

- 
- [24] J. Arboleda, O. Arnache, M. Aguirre, R. Ramos, A. Anadón, and M. Ibarra, *Solid State Communications* **270**, 140 (2018).
- [25] D. Meier, T. Kuschel, L. Shen, A. Gupta, T. Kikkawa, K.-i. Uchida, E. Saitoh, J.-M. Schmalhorst, and G. Reiss, *Physical Review B* **87**, 054421 (2013).
- [26] M. Kim, S. J. Park, and H. Jin, *Journal of Applied Physics* **127**, 085105 (2020).
- [27] J. D. Arboleda, O. Arnache Olmos, M. H. Aguirre, R. Ramos, A. Anadon, and M. R. Ibarra, *Applied Physics Letters* **108**, 232401 (2016).
- [28] Y.-C. Liang and H.-Y. Hsia, *Nanoscale research letters* **8**, 1 (2013).
- [29] Y. Liu, Y. Li, H. Zhang, D. Chen, and C. Mu, *Journal of Applied Physics* **109**, 07A511 (2011).
- [30] K. Dileep, B. Loukya, N. Pachauri, A. Gupta, and R. Datta, *Journal of Applied Physics* **116**, 103505 (2014).
- [31] C. Solís, S. Somacescu, E. Palafox, M. Balaguer, and J. M. Serra, *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 24266 (2014).
- [32] S. Seifkar, A. Tabei, E. Sachet, T. Rawdanowicz, N. Bassiri-Gharb, and J. Schwartz, *Journal of Applied Physics* **112**, 063908 (2012).
- [33] R. Tiwari, M. De, H. Tewari, and S. Ghoshal, *Results in Physics* **16**, 102916 (2020).
- [34] C. Klewe, M. Meinert, A. Boehnke, K. Kuepper, E. Arenholz, A. Gupta, J.-M. Schmalhorst, T. Kuschel, and G. Reiss, *Journal of Applied Physics* **115**, 123903 (2014).
- [35] S. Blundell, *Magnetism in condensed matter* (American Association of Physics Teachers, 2003).
- [36] S. Chikazumi and C. D. Graham, *Physics of Ferromagnetism 2e*, 94 (Oxford University Press on Demand, 2009).
- [37] R. S. Yadav, I. Kuřitka, J. Vilcakova, J. Havlica, J. Masilko, L. Kalina, J. Tkacz, V. Enev, and M. Hajdúchová, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **107**, 150 (2017).

- 
- [38] J. M. Coey, *Magnetism and magnetic materials* (Cambridge university press, 2010).
- [39] C. R. Torres, F. Golmar, M. Ziese, P. Esquinazi, and S. Heluani, *Physical Review B* **84**, 064404 (2011).
- [40] C. R. Torres, G. A. Pasquevich, P. M. Zélis, F. Golmar, S. Heluani, S. K. Nayak, W. A. Adeagbo, W. Hergert, M. Hoffmann, A. Ernst, *et al.*, *Physical Review B* **89**, 104411 (2014).
- [41] J. Monsalve, C. Ostos, E. Ramos, J. G. Ramírez, and O. Arnache, *Current Applied Physics* **22**, 77 (2021).
- [42] B. Sarkar, B. Dalal, V. Dev Ashok, K. Chakrabarti, S. De, A. Mitra, *et al.*, *Journal of Applied Physics* **115** (2014).
- [43] N. Ponpandian, P. Balaya, and A. Narayanasamy, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 3221 (2002).
- [44] G. S. Nolas, J. Sharp, and J. Goldsmid, *Thermoelectrics: basic principles and new materials developments*, Vol. 45 (Springer Science & Business Media, 2013).
- [45] E. Y. Tsymlal and I. Zutic, *Handbook of spin transport and magnetism* (CRC press, 2011).
- [46] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *et al.*, *Solid state physics* (1976).
- [47] K.-I. Uchida, *Proceedings of the Japan Academy, Series B* **97**, 69 (2021).
- [48] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, *science* **306**, 1910 (2004).
- [49] J. Xiao, G. E. Bauer, K.-c. Uchida, E. Saitoh, S. Maekawa, *et al.*, *Physical Review B* **81**, 214418 (2010).
- [50] S. Rezende, R. Rodríguez-Suárez, R. Cunha, A. Rodrigues, F. Machado, G. F. Guerra, J. L. Ortiz, and A. Azevedo, *Physical Review B* **89**, 014416 (2014).
- [51] S. M. Rezende, *Fundamentals of Magnonics*, Vol. 969 (Springer, 2020).
- [52] S. Rezende, R. Rodríguez-Suárez, and A. Azevedo, *Physical Review B* **93**, 014425 (2016).

- [53] C. Kittel, *J. phys. radium* **12**, 291 (1951).
- [54] C. Kittel, *Physical review* **73**, 155 (1948).
- [55] O. A. Santos, *Investigação do processo de spin pumping em bicamadas magnéticas e filmes finos*, Master's thesis, Universidade Federal de Pernambuco (2014).
- [56] E. S. d. SANTOS, *Investigação dos processos de spin pumping e spin seebeck em Heteroestruturas magnéticas*, Master's thesis, Universidade Federal de Pernambuco (2021).
- [57] R. C. O'handley, *Modern magnetic materials: principles and applications* (1999).
- [58] T. Pandey and D. S. Parker, *Scientific reports* **8**, 1 (2018).
- [59] J. Stöhr and H. C. Siegmann, *Solid-State Sciences*. Springer, Berlin, Heidelberg **5** (2006).
- [60] A. P. Guimarães, *Magnetism and magnetic resonance in solids* (Wiley, 1998).
- [61] K. H. J. Buschow, F. R. Boer, *et al.*, *Physics of magnetism and magnetic materials*, Vol. 7 (Springer, 2003).
- [62] M. Getzlaff, *Fundamentals of magnetism* (Springer Science & Business Media, 2007).
- [63] N. Majlis, *Quantum Theory Of Magnetism, The* (World Scientific Publishing Company, 2007).
- [64] L. Wang, C. He, and X. Liu, *Sensors* **21**, 3330 (2021).
- [65] Y. Fukuma, Z. Lu, H. Fujiwara, G. Mankey, W. Butler, and S. Matsunuma, *Strong uniaxial magnetic anisotropy in cfe films on obliquely sputtered ru underlayer* (2009).
- [66] A. P. Guimarães and A. P. Guimaraes, *Principles of nanomagnetism*, Vol. 7 (Springer, 2009).
- [67] B. Aktaş, B. Heinrich, G. Woltersdorf, R. Urban, L. Tagirov, F. Yıldız, K. Özdoğan, M. Özdemir, O. Yalçın, and B. Rameev, *Journal of applied physics* **102**, 013912 (2007).



- [68] S. Mizukami, Y. Ando, and T. Miyazaki, *Japanese journal of applied physics* **40**, 580 (2001).
- [69] M. Belmeguenai, S. Mercone, C. Adamo, L. Méchin, C. Fur, P. Monod, P. Moch, and D. Schlom, *Physical Review B* **81**, 054410 (2010).
- [70] M. Belmeguenai, F. Zighem, Y. Roussigné, S. Chérif, P. Moch, K. Westerholt, G. Woltersdorf, and G. Bayreuther, *Physical Review B* **79**, 024419 (2009).
- [71] J. George, *Preparation of thin films* (CRC Press, 1992).
- [72] M. Ohring, *Materials science of thin films* (Elsevier, 2001).
- [73] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials* (Springer Science & Business Media, 2004).
- [74] J. Chastain and R. C. King Jr, *Perkin-Elmer Corporation* **40**, 221 (1992).
- [75] M. d. V. M. de Yuso *et al.*, *Aplicaciones de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en la caracterización de materiales funcionales*, Ph.D. thesis, Universidad de Málaga (2016).
- [76] C. Silva, (2017).
- [77] G. D. Ruano Sandoval, *Caracterización superficial de nanomateriales y sistemas de interés nanotecnológico*, Ph.D. thesis (2010).
- [78] G. Allen and P. Tucker, *Chemical Physics Letters* **43**, 254 (1976).
- [79] H. C. Shin, D. Tahir, S. Seo, Y. R. Denny, S. K. Oh, H. J. Kang, S. Heo, J. G. Chung, J. C. Lee, and S. Tougaard, *Surface and interface analysis* **44**, 623 (2012).
- [80] W. S. Werner, *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* **35**, 347 (2003).
- [81] V. Rico, F. Yubero, J. Espinós, J. Cotrino, A. González-Elipe, D. Garg, and S. Henry, *Diamond and related materials* **16**, 107 (2007).
- [82] S. Foner, *Journal of applied physics* **79**, 4740 (1996).

- [83] L. C. Sampaio, F. Garcia, G. R. Cernicchiaro, and A. Y. Takeuchi, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **22** (2000).
- [84] V. K. Sharma, G. Klingelhofer, and T. Nishida, *Mössbauer spectroscopy: applications in chemistry, biology, and nanotechnology* (John Wiley & Sons, 2013).
- [85] M. Filatov, *Coordination Chemistry Reviews* **253**, 594 (2009).
- [86] Royal Society of Chemistry, <https://www.rsc.org/membership-and-community/connect-wi> (2021).
- [87] G. d. S. Vilela, *Geração e detecção de correntes puras de spin pelos efeitos de spin pumping e seebeck de spin*, Ph.D. thesis, Tese de doutorado, Departamento de Física, UFPE, Recife (2013).
- [88] H. Jin, S. R. Boona, Z. Yang, R. C. Myers, and J. P. Heremans, *Physical Review B* **92**, 054436 (2015).
- [89] V. Šepelák, P. Druska, and U. Steinike, *Materials Structure* **6** (1999).
- [90] V. Šepelák, U. Steinike, D. C. Uecker, S. Wissmann, and K. Becker, *Journal of Solid State Chemistry* **135**, 52 (1998).
- [91] A. Šutka, R. Pärna, M. Zamovskis, V. Kisand, G. Mezinskis, J. Kleperis, M. Maiorov, and D. Jakovlev, *physica status solidi (a)* **210**, 1892 (2013).
- [92] A. Šutka, R. Pärna, J. Kleperis, T. Käämbre, I. Pavlovska, V. Korsaks, K. Malnieks, L. Grinberga, and V. Kisand, *Physica Scripta* **89**, 044011 (2014).
- [93] P. Druska, U. Steinike, and V. Šepelák, *Journal of Solid State Chemistry* **146**, 13 (1999).
- [94] C. Vinuthna, D. Ravinder, R. Madhusudan, and D. Ravinder, *Int. J. Eng. Res. Appl* **3**, 654 (2013).
- [95] X. Zhou, B. Wang, H. Sun, C. Wang, P. Sun, X. Li, X. Hu, and G. Lu, *Nanoscale* **8**, 5446 (2016).
- [96] H. Song, L. Zhu, Y. Li, Z. Lou, M. Xiao, and Z. Ye, *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 8353 (2015).

- [97] H. Chen, W. Liu, and Z. Qin, *Catalysis Science & Technology* **7**, 2236 (2017).
- [98] S. Bera, A. Prince, S. Velmurugan, P. Raghavan, R. Gopalan, G. Panneerselvam, and S. Narasimhan, *Journal of materials science* **36**, 5379 (2001).
- [99] R. Ramos, T. Kikkawa, K. Uchida, H. Adachi, I. Lucas, M. Aguirre, P. Algarabel, L. Morellón, S. Maekawa, E. Saitoh, *et al.*, *Applied Physics Letters* **102**, 072413 (2013).
- [100] R. Gupta and S. Sen, *Physical Review B* **10**, 71 (1974).
- [101] N. McIntyre and D. Zetaruk, *Analytical Chemistry* **49**, 1521 (1977).
- [102] A. Grosvenor, B. Kobe, M. Biesinger, and N. McIntyre, *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films* **36**, 1564 (2004).
- [103] K. Wandelt, *Surface Science Reports* **2**, 1 (1982).
- [104] F. Genuzio, A. Sala, T. Schmidt, D. Menzel, and H.-J. Freund, *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 29068 (2014).
- [105] M. J. Tiernan, P. A. Barnes, and G. M. Parkes, *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 220 (2001).
- [106] N. Srinivasan and A. Lahiri, *Metallurgical transactions B* **8**, 175 (1977).
- [107] X. She and Z. Zhang, *Nanoscale research letters* **12**, 1 (2017).
- [108] J. Liu, M. Zeng, and R. Yu, *Scientific reports* **6**, 1 (2016).
- [109] S. Bhargava, A. Garg, and N. Subasinghe, *Fuel* **88**, 988 (2009).
- [110] P. Feng, G. Ying, C. Feng-Feng, F. Tao, and Y. Shu-De, *Chinese Physics B* **20**, 127501 (2011).
- [111] R. Sultan, A. Avery, G. Stiehl, and B. Zink, *Journal of Applied Physics* **105**, 043501 (2009).
- [112] X. Guo, H. Zhu, M. Si, C. Jiang, D. Xue, Z. Zhang, and Q. Li, *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 30145 (2014).

- [113] H. Kumar, S. Ghosh, D. Bürger, L. Li, S. Zhou, D. Kabiraj, D. K. Avasthi, R. Grötzschel, and H. Schmidt, *Journal of Applied Physics* **109**, 073914 (2011).
- [114] J. Vančo, Z. Šindelář, Z. Dvořák, and Z. Trávníček, *Journal of inorganic biochemistry* **142**, 92 (2015).
- [115] L. R. Merte, J. Gustafson, M. Shipilin, C. Zhang, and E. Lundgren, *Catalysis, Structure & Reactivity* **3**, 95 (2017).
- [116] P. Singh, K. Shiva, H. Celio, and J. B. Goodenough, *Energy & environmental science* **8**, 3000 (2015).
- [117] H. Munkert, F. Voigts, L. Wegewitz, H. Palkowski, and W. Maus-Friedrichs, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* **44**, 36 (2013).
- [118] S. Roosendaal, B. Van Asselen, J. Elsenaar, A. Vredenberg, and F. Habraken, *Surface Science* **442**, 329 (1999).
- [119] J. Holgado, G. Munuera, J. Espinós, and A. González-Elipe, *Applied Surface Science* **158**, 164 (2000).
- [120] M. Burriel, S. Wilkins, J. P. Hill, M. A. Muñoz-Márquez, H. H. Brongersma, J. A. Kilner, M. P. Ryan, and S. J. Skinner, *Energy & Environmental Science* **7**, 311 (2014).
- [121] L. Qiao and X. Bi, *EPL (Europhysics Letters)* **93**, 57002 (2011).
- [122] D.-H. Hop, R. B. K. Chung, Y.-W. Heo, J.-J. Kim, and J.-H. Lee, *Journal of the Korean Ceramic Society* **57**, 416 (2020).
- [123] Y. Zhao, B. Yu, G. Yu, and W. Li, *Applied thermal engineering* **73**, 1477 (2014).
- [124] M. Chen, Y. Hu, D. Chen, H. Hu, and Q. Xu, *Electrochimica Acta* **284**, 303 (2018).
- [125] Y. Wang, G. Carraro, H. Dawczak-Debicki, K. Synoradzki, L. Savio, and M. Lewandowski, *Applied Surface Science* **528**, 146032 (2020).
- [126] T. Yamashita and P. Hayes, *Applied surface science* **254**, 2441 (2008).
- [127] M. Al-Kuhaili, S. Ahmad, S. Durrani, M. Faiz, and A. Ul-Hamid, *Materials Science in Semiconductor Processing* **39**, 84 (2015).

- [128] Y. Pei, Q. Chen, Y.-C. Xiao, L. Liu, C.-Y. Xu, L. Zhen, G. Henkelman, and G. Cao, *Nano Energy* **40**, 566 (2017).
- [129] Y. I. Mesbah, N. Ahmed, B. A. Ali, and N. K. Allam, *ChemElectroChem* **7**, 975 (2020).
- [130] W. He, C. Wang, H. Li, X. Deng, X. Xu, and T. Zhai, *Advanced Energy Materials* **7**, 1700983 (2017).
- [131] M. Lu, Y. Chang, X.-H. Guan, and G.-S. Wang, *RSC Advances* **9**, 33806 (2019).
- [132] C. Yu, Y. Wang, J. Zhang, X. Shu, J. Cui, Y. Qin, H. Zheng, J. Liu, Y. Zhang, and Y. Wu, *New Journal of Chemistry* **40**, 6881 (2016).
- [133] O. Kuschel, R. Buß, W. Spiess, T. Schemme, J. Wöllermann, K. Balinski, A. N'Diaye, T. Kuschel, J. Wollschläger, and K. Kuepper, *Physical Review B* **94**, 094423 (2016).
- [134] M. Vos, S. W. King, and B. L. French, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **212**, 74 (2016).
- [135] T. Gouder, R. Eloirdi, R. Martin, M. Osipenko, M. Giovannini, and R. Caciuffo, *Physical Review Research* **1**, 033005 (2019).
- [136] H. Jin, S. K. Oh, Y. J. Cho, H. J. Kang, and S. Tougaard, *Journal of Applied Physics* **102**, 053709 (2007).
- [137] D. Tahir, H. L. Kwon, H. C. Shin, S. K. Oh, H. J. Kang, S. Heo, J. G. Chung, J. C. Lee, and S. Tougaard, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 255301 (2010).
- [138] A. Soto-Arreola, A. M. Huerta-Flores, J. Mora-Hernández, and L. M. Torres-Martínez, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **357**, 20 (2018).
- [139] O. Lemine, M. Bououdina, M. Sajieddine, A. Al-Saie, M. Shafi, A. Khatab, M. Al-Hilali, and M. Henini, *Physica B: Condensed Matter* **406**, 1989 (2011).
- [140] Q. Yue, C. Liu, Y. Wan, X. Wu, X. Zhang, and P. Du, *Journal of catalysis* **358**, 1 (2018).

- [141] S. Anjum, G. H. Jaffari, A. K. Rumaiz, M. S. Rafique, and S. I. Shah, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 265001 (2010).
- [142] D. H. Taffa, R. Dillert, A. C. Ulpe, K. C. Bauerfeind, T. Bredow, D. W. Bahnemann, and M. Wark, *Journal of Photonics for Energy* **7**, 012009 (2016).
- [143] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials* (John Wiley & Sons, 2011).
- [144] Q. Yuan, L. Pan, R. Liu, J. Wang, Z. Liao, L. Qin, J. Bi, D. Gao, and J. Wu, *Journal of Electronic Materials* **47**, 3608 (2018).
- [145] S. Emori and P. Li, *Journal of Applied Physics* **129**, 020901 (2021).
- [146] S. Emori, D. Yi, S. Crossley, J. J. Wissner, P. P. Balakrishnan, B. Khodadadi, P. Shafer, C. Klewe, A. T. N'Diaye, B. T. Urwin, *et al.*, *Nano letters* **18**, 4273 (2018).
- [147] P. D. Esquinazi, W. Hergert, M. Stiller, L. Botsch, H. Ohldag, D. Spemann, M. Hoffmann, W. A. Adeagbo, A. Chassé, S. K. Nayak, *et al.*, *physica status solidi (b)* **257**, 1900623 (2020).
- [148] K. S. Rodríguez, G. Bridoux, S. Heluani, G. A. Pasquevich, P. Esquinazi, and C. R. Torres, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **469**, 643 (2019).
- [149] X. Tao, H. Wang, B. Miao, L. Sun, B. You, D. Wu, W. Zhang, H. Oepen, J. Zhao, and H. Ding, *Scientific reports* **6**, 1 (2016).
- [150] C. Wang, X. Liang, Y. Zhang, X. Liang, Y. Zhu, J. Qin, Y. Gao, B. Peng, N. Sun, and L. Bi, *Physical Review B* **96**, 224403 (2017).
- [151] H. Song, L. Zhu, Y. Li, Z. Lou, M. Xiao, and Z. Ye, *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 8353 (2015).
- [152] M. Pires, A. Cotta, M. Martins, A. Silva, and W. Macedo, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323**, 789 (2011).
- [153] J. Fermin, A. Azevedo, F. De Aguiar, B. Li, and S. M. Rezende, *Journal of applied physics* **85**, 7316 (1999).

- [154] J. Smit and H. Beljers, Rep **10**, 92 (1955).
- [155] H. Makino and Y. Hidaka, Materials Research Bulletin **16**, 957 (1981).
- [156] B. Samantaray, A. K. Singh, A. Perumal, R. Ranganathan, and P. Mandal, Aip Advances **5**, 067157 (2015).
- [157] S. M. Rezende, J. Moura, F. De Aguiar, and W. H. Schreiner, Physical Review B **49**, 15105 (1994).
- [158] C. Chappert, K. Le Dang, P. Beauvillain, H. Hurdequint, and D. Renard, Physical Review B **34**, 3192 (1986).
- [159] P. Wong, Y. Fu, W. Zhang, Y. Zhai, Y. Xu, Z. Huang, Y. Xu, and H. Zhai, IEEE Transactions on Magnetics **44**, 2907 (2008).
- [160] J. Snieder, Applied Scientific Research, Section A **6**, 301 (1957).
- [161] C. Le Graët, D. Spenato, N. Beaulieu, D. Dekadjevi, J.-P. Jay, S. Pogossian, B. Warot-Fonrose, and J. B. Youssef, EPL (Europhysics Letters) **115**, 17002 (2016).
- [162] J. Nibarger, R. Lopusnik, Z. Celinski, and T. Silva, Applied physics letters **83**, 93 (2003).
- [163] M. Sultan and R. Singh, Journal of Applied Physics **105**, 07A512 (2009).
- [164] M. Anupama, N. Srinatha, S. Matteppanavar, B. Angadi, B. Sahoo, and B. Rudraswamy, Ceramics International **44**, 4946 (2018).
- [165] A. Farheen and R. Singh, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism **32**, 2679 (2019).
- [166] W. Platow, A. Anisimov, G. Dunifer, M. Farle, and K. Baberschke, Physical Review B **58**, 5611 (1998).
- [167] L. McGuigan, R. Barklie, R. Sofin, S. Arora, and I. Shvets, Physical Review B **77**, 174424 (2008).
- [168] G. Vilela, J. Abrao, E. Santos, Y. Yao, J. Mendes, R. Rodríguez-Suárez, S. Rezende, W. Han, A. Azevedo, and J. Moodera, Applied Physics Letters **117**, 122412 (2020).

- [169] W. K. Peria, T. A. Peterson, A. P. McFadden, T. Qu, C. Liu, C. J. Palmstrøm, and P. A. Crowell, *Physical Review B* **101**, 134430 (2020).
- [170] Z. Celinski and B. Heinrich, *Journal of Applied Physics* **70**, 5935 (1991).
- [171] S. Crossley, A. Quindeau, A. Swartz, E. Rosenberg, L. Beran, C. Avci, Y. Hikita, C. Ross, and H. Hwang, *Applied Physics Letters* **115**, 172402 (2019).
- [172] J. Lumetzberger, M. Buchner, S. Pile, V. Ney, W. Gaderbauer, N. Daffé, M. V. Moro, D. Primetzhofer, K. Lenz, and A. Ney, *Physical Review B* **102**, 054402 (2020).
- [173] J. Holanda, O. A. Santos, R. Cunha, J. Mendes, R. Rodríguez-Suárez, A. Azevedo, and S. Rezende, *Physical review B* **95**, 214421 (2017).
- [174] Z. Li, J. Kriefft, A. V. Singh, S. Regmi, A. Rastogi, A. Srivastava, Z. Galazka, T. Mewes, A. Gupta, and T. Kuschel, *Applied Physics Letters* **114**, 232404 (2019).
- [175] S.-Y. Huang, H.-L. Li, C.-W. Chong, Y.-Y. Chang, M.-K. Lee, *et al.*, *Scientific reports* **8**, 1 (2018).
- [176] G. R. Hoogeboom and B. J. van Wees, *Physical Review B* **102**, 214415 (2020).
- [177] Z. Qiu, D. Hou, K. Uchida, and E. Saitoh, *Journal of Physics D: Applied Physics* **48**, 164013 (2015).
- [178] A. Kehlberger, U. Ritzmann, D. Hinzke, E.-J. Guo, J. Cramer, G. Jakob, M. C. Onbasli, D. H. Kim, C. A. Ross, M. B. Jungfleisch, *et al.*, *Physical review letters* **115**, 096602 (2015).
- [179] I. V. Marun, A. Aqeel, I. Vera-Marun, B. van Wees, and T. Palstra, *Journal of Applied Physics* **116** (2014).
- [180] H. Chang, P. P. Janantha, J. Ding, T. Liu, K. Cline, J. N. Gelfand, W. Li, M. C. Marconi, and M. Wu, *Science advances* **3**, e1601614 (2017).
- [181] C. Du, H. Wang, P. C. Hammel, and F. Yang, *Journal of Applied Physics* **117**, 172603 (2015).
- [182] T. Niizeki, T. Kikkawa, K.-i. Uchida, M. Oka, K. Z. Suzuki, H. Yanagihara, E. Kita, and E. Saitoh, *AIP Advances* **5**, 053603 (2015).



- 
- [183] Y. Tserkovnyak, A. Brataas, and G. E. Bauer, *Physical Review B* **66**, 224403 (2002).
- [184] A. Azevedo, L. Vilela Leão, R. Rodriguez-Suarez, A. Oliveira, and S. Rezende, *Journal of applied physics* **97**, 10C715 (2005).