

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

&

UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET CHIMIE DES
MATÉRIAUX

José Varalda

***MAGNETORRESISTÊNCIA
TÚNEL RESSONANTE E
ACOPLAMENTO MAGNÉTICO
EM HETEROESTRUTURAS
EPITAXIAIS***

SÃO CARLOS, S.P. – BRASIL
2004.

José Varalda

***MAGNETORRESISTÊNCIA
TÚNEL RESSONANTE E
ACOPLAMENTO MAGNÉTICO
EM HETEROESTRUTURAS
EPITAXIAIS***

Tese apresentada, em regime de co-tutela entre a Universidade Federal de São Carlos e l'Université Pierre et Marie Curie, ao Programa de Pós-Graduação em Física e à l'École Doctorale de Physique et Chimie des Matériaux como parte dos requisitos necessários à obtenção dos títulos de Doutor em Física e Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie.

Orientadores:

Brasil: Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira

França: Dr. Victor Hugo Etgens

**SÃO CARLOS, S.P. – BRASIL
2004.**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

V287mt

Varalda, José.

Magnetorresistência túnel ressonante e acoplamento magnético em heteroestruturas epitaxiais / José Varalda. -- São Carlos : UFSCar, 2005.

153 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Física do estado sólido. 2. Magnetorresistência túnel ressonante. 3. Acoplamento magnético. 4. Heteroestruturas epitaxiais. I. Título.

CDD: 530.41 (20^a)

Agradecimentos

Durante quatro anos me dediquei à realização deste trabalho de doutorado almejando trilhar um caminho como futuro pesquisador. Além de meu esforço individual, a tese reflete os esforços de várias pessoas do mundo acadêmico e também fora dele, pessoas que simplesmente participam de minha vida. Começo pois, por agradecer à estas últimas, sem as quais não existe a esperança nem sequer o ímpeto da vida.

Agradeço infinitamente aos meus pais, Maria e José, pela chance da vida em um berço de amor. Agradeço à minha esposa Amanda por seu amor e companheirismo. Não me esqueço jamais de minha querida Dona Natalina e de Sílvio Rigobelo por me presentarem com sua luz. Neste momento, o texto só prossegue se antes eu agradecer à Lúcia e ao Prof. Ortiz por me ajudarem a re-encontrar este presente singelo. Agradeço também aos meus poucos, mas sem dúvida muito amigos: Adilson, Carlos Alberto, Colato, Dante, Márcia, Marcos Micucci, Paulo Souza e Victor. Notem que temos ordem alfabética....

Agradeço imensamente aos meus dois orientadores, Adilson Jesus Aparecido de Oliveira e Victor Hugo Etgens. Muito obrigado pela confiança que depositaram em mim e pelos esforços incessantes que realizaram para que este trabalho tivesse o melhor desfecho possível.

Continuando no meio acadêmico, agradeço a todos os colegas de trabalho com quem tive o privilégio de conviver no Brasil e na França. Agradeço aos pesquisadores que dividiram suas experiências comigo:

No Brasil: Dr. D. H. Mosca, Dr. A. J. A. de Oliveira, Dr. W. A. Ortiz, Dr. W. A. C. Passos, Me. M. L. Cardoso, Me. P. E. N. de Souza, Dr. E. C. Pereira, Dr. N. Mattoso.

Na França: Dr. V. H. Etgens, Dr. J-M. George, Dr. M. Marangolo, Dr. M. Eddrief, Me. A. Ouerghi, Dr. F. Pettrof, Dr. H. Jaffrès, Dra. D. Demaille, Dr. Y-L. Zheng, Dr. R. Mattana, Dr. B. Capelle, Dr. V. Cross, Dra. C. Malgrange, Dr. M. Rivoire, Dr. M. Bibes.

Em destaque, agradeço ao colaborador e amigo Prof. Dr. Dante Homero Mosca pela incansável co-orientação científica. O Prof. Dante compartilhou comigo o problema das estruturas híbridas Fe/ZnSe/Fe, assunto no qual é pioneiro e que proporcionou a maior parte do trabalho apresentado na tese.

Finalmente, agradeço às agências de fomento FAPESP, CAPES e CNRS que ofereceram os meios financeiros para a realização deste trabalho.

Remerciements

Pendant quatre années je me suis dédié à la réalisation de ce travail de doctorat en aspirant à trouver un chemin comme futur chercheur. Au-delà de mes efforts personnels, la thèse reflète les efforts de plusieurs personnes du monde académique aussi bien que les personnes qui tout simplement font partie de ma vie. Je commence donc, pour remercier ces dernières sans lesquelles il n'existerait pas l'espoir ni même l'élan de la vie.

Je remercie infiniment mes parents, Maria et José, pour la chance de la vie dans un berceau d'amour. Je remercie mon épouse Amanda pour son amour et pour sa présence. Je ne m'oublie jamais de mes chers Dona Natalina et Silvio Rigobelo pour m'avoir fait cadeau de sa lumière. En ce moment, le texte peut continuer que je remercie avant Lúcia et Prof. Ortiz pour m'avoir aidé à rencontrer ce cadeau pur. Je remercie aussi mes oncles, mais sans doute, les amis : Adilson, Carlos Alberto, Colato, Dante, Márcia, Marcos Micucci, Paulo Souza et Victor. Notant qu'on a l'ordre alphabétique....

Je remercie vastement mes deux directeurs de thèse, Adilson Jesus Aparecido de Oliveira et Victor Hugo Etgens. Merci beaucoup pour la confiance que vous avez déposée sur moi et pour les efforts continués que vous avez réalisés pour que ce travail ait la meilleure conclusion possible.

Encore dans le milieu académique, je remercie tous les collègues de travail avec qui j'ai eu le privilège de vivre le jour à jour au Brésil et en France. En particulier, je remercie les chercheurs qui ont partagé leurs expériences avec moi :

Au Brésil: Dr. D. H. Mosca, Dr. A. J. A. de Oliveira, Dr. W. A. Ortiz, Dr. W. A. C. Passos, M^e M. L. Cardoso, M^e P. E. N. de Souza, Dr. E. C. Pereira, Dr. N. Mattoso.

En France: Dr. V. H. Etgens, Dr. J-M. George, Dr. M. Marangolo, Dr. M. Eddrief, M^e A. Ouerghi, Dr. F. Pettrof, Dr. H. Jaffrès, Dra. D. Demaille, Dr. Y-L. Zheng, Dr. R. Mattana, Dr. B. Capelle, Dr. V. Cross, Dra. C. Malgrange, Dr. M. Rivoire, Dr. M. Bibes.

En évidence, je remercie le collaborateur et amie Prof. Dr. Dante Homero Mosca pour l'infatigable co-orientation scientifique. Le Prof. Dante a partagé avec moi le problème des structures hybrides Fe/ZnSe/Fe, le sujet dans lequel il est pionnier et qui a proportionné la plus grande partie du travail présenté dans la thèse.

Finalement, je remercie les agences de financement FAPESP, CAPES et CNRS qui ont offert les moyens financiers pour la réalisation de ce travail.

Resumo

No contexto da eletrônica de spin, esta tese de doutorado apresenta um estudo experimental em física básica sobre transporte polarizado em spin em heteroestruturas epitaxiais do tipo junções túnel magnéticas planares constituídas por semicondutores e ferromagnetos metálicos.

Foi demonstrado que as estruturas epitaxiais Fe/ZnSe/Fe fabricadas possuem as propriedades microscópicas e macroscópicas necessárias à aplicação em junções túnel magnéticas. A observação experimental da presença acoplamento antiferromagnético nestas estruturas indica fortemente que as amostras estão livres de *pinholes* para espessuras de até 25 Å de barreira. Estudos de transporte polarizado em spin em microjunções demonstraram que este ocorre por tunelamento ressonante via estado de defeito na barreira, reforçando a idéia prevista teoricamente de que o transporte polarizado em spin depende da estrutura da junção túnel magnética como um todo. O resultado tem caráter geral pois estados de defeitos próximos à energia de Fermi são esperados para barreiras semicondutoras e isolantes, destacando sua importância na compreensão do fenômeno de tunelamento polarizado em spin.

O estudo das propriedades de crescimento dos filmes de MnAs associado com suas propriedades magnéticas possibilitou a utilização deste material como eletrodo polarizador de correntes em junções túnel magnéticas. Também foram realizados experimentos explorando as transições de fases magnéticas destes filmes. São apresentados nossos primeiros resultados de transporte polarizado em spin em uma estrutura Fe/ZnSe/MnAs. Foi observada uma variação de magnetorresistência túnel de 10 %, indicando que o MnAs é capaz de transmitir elétrons polarizados através de uma barreira de ZnSe.

Abstract

In the context of spin electronics, this doctorate thesis presents an experimental study of spin polarized transport in epitaxial heterostructures as planar magnetic tunnel junctions formed by semiconductors and metallic ferromagnets.

It was demonstrated that the epitaxial Fe/ZnSe/Fe structures fabricated by molecular beam epitaxy have the microscopic and macroscopic properties necessary for application in magnetic tunnel junctions. The experimental observation of antiferromagnetic coupling in these structures indicates strongly that samples are free of pinholes for barrier thickness down to 25 Å. Spin polarized transport studies using microjunctions demonstrated that the conductance mechanism is the resonant tunneling via defect states in the barrier, reinforcing the idea anticipated theoretically that the transport depends on the magnetic tunnel junction structure as a whole. This result is general since defect states near the Fermi energy are expected for semiconductor and insulating barriers, pointing out the importance of their roles in the understanding of the spin polarized tunneling phenomena.

The study of growth properties associated with magnetic properties made possible the use of MnAs films as current polarizer electrode in magnetic tunnel junctions. Experiments exploiting magnetic phase transition were also realized for these MnAs films. Our first results of spin polarized transport in a Fe/ZnSe/MnAs presented a tunnel magnetoresistance variation of 10 %, indicating that MnAs can transmit spin polarized electrons across a ZnSe barrier.

Résumé Étendu

Pendant la période de quatre ans de mon travail de thèse de doctorat nous avons effectué différentes études dans le but d'élargir le domaine d'application de l'électronique de spin aux systèmes semiconducteurs. Loin d'être un effort isolé, cette étude fait partie d'une large collaboration entre des laboratoires français et brésiliens dans le cadre d'un accord CAPES-COFECUB. Dans ma thèse, j'ai étudié des systèmes qui peuvent faire avancer notre compréhension sur les phénomènes de transport tunnel polarisés en spin sur des jonctions epitaxiés entre des couches de métaux magnétiques et des semiconducteurs. Je décrirais dans les brefs paragraphes qui suivent, rédigés en langue Française, un résumé des principales idées qui sont développées dans ma thèse qui elle, est rédigée en portugais.

Je fais d'abord un bref descriptif de la spintronique à partir de l'idée de la miniaturisation proposée par Feymann en 1959 où on peut souligner l'importance de l'étude du transport polarisé en spin à travers des hétérostructures ferromagnétiques-métalliques / semiconducteurs. Dans ce contexte, je présente l'étude sur le transport polarisé dans des jonctions tunnel magnétiques planaires constituées par deux couches de Fe séparées par une couche semiconductrice de ZnSe. Je montre ensuite une extension de cette étude que nous avons exploitée avec l'utilisation d'une couche de MnAs comme électrode de base.

J'introduis dans le Chapitre 2 les bases théoriques nécessaires à la compréhension du problème de magnéto transport que nous traitons dans ma thèse. Je décris alors :

- 1) l'origine de la polarisation de porteurs en traversant des matériaux ferromagnétiques basée sur l'interaction d'*exchange*;

- 2) la formation de la barrière Schottky au contact métal/semiconducteur en termes de transfert de la charge entre les matériaux ainsi que son importance pour la conservation de la polarisation à travers les interfaces;
- 3) l'effet tunnel et la description de la magnétorésistance tunnel (TMR) à partir du modèle simple de Jullière qui envisage la conductance comme étant proportionnelle au produit des polarisations des électrodes ;
- 4) Le modèle de Slonczewski qui permet d'obtenir une première approximation sur l'effet tunnel polarisé à partir des propriétés de la barrière en considérant la superposition des fonctions d'ondes électroniques à travers celles-ci;
- 5) La jonction Fe/ZnSe/Fe cristalline et entièrement épitaxiée qui a été traitée de façon théorique par MacLaren et al. Ils considèrent dans ce cas, une description des électrons par des ondes de Bloch avec une TMR qui dépend du caractère des électrons (**s**, **p** ou **d**) ainsi que des liaisons au travers de la barrière ;
- 6) L'influence du désordre structural dans l'ensemble de la jonction tunnel, surtout dans la barrière. C'était développé et utilisé ensuite une formule pour la conductance tunnel à partir des états résonants dans la barrière. Ce traitement permet d'approcher ce problème de celui d'une double barrière avec une conductance qui est proportionnelle à la transmittance dans la forme de Breit-Wigner.

Dans le Chapitre 3 je décris les rudiments de la technique d'épitaxie par jets moléculaires et je décline ensuite la croissance des hétérostructures Fe/ZnSe/Fe épitaxiés. Je résume alors les résultats qui ont été déjà publiés sur ce système.

L'ensemble des résultats indique que les jonctions Fe/ZnSe/Fe présentent les caractéristiques optimales pour l'élaboration des jonctions susceptibles de conserver l'état de polarisation en spin des porteurs pendant le magnéto transport.

Je montre dans le Chapitre 4 les propriétés magnétiques macroscopiques des jonctions étudiées par magnétométrie SQUID. Nous soulignons que la réponse macroscopique des couches s'accorde avec les résultats antérieurs qui ont sondé plutôt le caractère microscopique des couches. Nous retrouvons notamment un moment magnétique des couches minces de fer très proche de celui du Fe *bulk*. La condition sine qua non pour l'obtention du renversement de l'alignement des couches de Fe, de la configuration parallèle à la configuration antiparallèle pendant le balayage en champs, a pu être obtenue grâce à l'utilisation d'épaisseurs différentes pour les deux couches de fer. L'analyse des courbes d'aimantation a montré toutefois le besoin d'une étude plus détaillée sur le couplage magnétique des couches de Fe à travers le ZnSe. Nous l'avons alors réalisé par magnétométrie SQUID et, en collaboration avec Laura Steren de Bariloche, par résonance ferromagnétique électronique. Les résultats nous ont montré l'existence d'un couplage antiferromagnétique (AFM) faible dépendant de l'épaisseur de la barrière de ZnSe avec, comme on s'y attend, une intensité qui est plus importante pour les barrières les plus minces. Le plus important résultat et qui fournit également l'information nécessaire pour comprendre le phénomène, c'est la variation positive linéaire du couplage AFM avec la température comme le montre la Figure 4.11.

Selon ces résultats, le couplage AFM observé ne peut pas être compris par l'existence de *pinholes*, qui donnerait un couplage du type ferromagnétique, nuisible à la TMR. L'évidence expérimentale d'un couplage AFM indique fortement que la tri-couche Fe/ZnSe/Fe est libre des *pinholes* jusqu'à des épaisseurs de barrière de ZnSe de l'ordre de 25 Å.

D'autres origines pour ce couplage comme l'interaction dipolaire magnétostatique et l'interaction induite par rugosité interfaciale (*orange peel*) peuvent être négligées dû au comportement linéaire positif en fonction de la température qui a été mesuré. Ces interactions seraient dans ce cas dépendantes de l'aimantation des couches ferromagnétiques et elles devraient diminuer d'intensité avec l'augmentation de la température. Le modèle basé sur les superpositions des fonctions d'onde électronique au travers de la barrière proposé par Bruno ne reproduit pas non plus nos observations sur la dépendance linéaire positive du couplage avec la température.

On pourrait penser finalement que les défauts dans la barrière cristalline de ZnSe pourraient être les médiateurs de l'interaction magnétique entre les couches de fer, surtout lorsqu'on les compare nos résultats avec ceux obtenus par Walser et al. sur la structure Fe/ZnSe/Fe amorphe. Une interprétation basée sur le modèle du double puits proposé par Hu et al. confirme que l'origine du couplage AFM dans notre cas, peut être l'effet tunnel non résonant via les états localisés dans les défauts de la barrière cristalline. La dépendance linéaire avec la température s'explique par la présence de porteurs ou canaux d'interaction thermiquement activés. Cette dépendance linéaire avec la température correspond à la faible variation du terme exponentiel de Fermi-Dirac qui gouverne la partie thermique de l'énergie totale du système. La différence entre l'énergie des états de défauts et l'énergie de Fermi c'est comparable à l'énergie thermique ($E_d - E_F \sim kT$), ce qui implique la possibilité de l'expansion du terme de Fermi-Dirac comme étant : $1/\{\exp[(E_d - E_F)/kT] + 1\} \sim A + BkT - O(k^2T^2)$. Le terme de deuxième ordre est négligeable démontrant la dépendance linéaire avec la température. On ne s'attend pas à ce que le couplage AFM soit nuisible à la TMR vu que son intensité est faible et que cette interaction a tendance à maintenir l'alignement antiparallèle des aimantations des couches de Fe, situation favorable à l'expérience de

TMR. Une augmentation de la largeur des courbes de la résistance en fonction du champ magnétique serait attendue. Cet effet n'a cependant pas été observé dans les expériences de TMR.

Le Chapitre 5 montre que le transport polarisé en spin sur des micro-jonctions Fe/ZnSe/Fe est produit par l'effet tunnel résonant via des états de défauts localisés, ce qui corrobore l'interprétation du couplage AFM et renforce l'idée prévue théoriquement de ce que le transport polarisé dépend de l'ensemble de la structure de la jonction tunnel magnétique. La Figure 5.14 résume les résultats obtenus sur des jonctions (TMR positive et négative) en fonction de la tension appliquée. La TMR a été observée pour des polarisations positives et négatives aussi bien que l'inversion de son signe en fonction de la tension appliquée. Ces résultats ont été analysés par le modèle développé par Tsymbal et al. en utilisant le modèle de conductance tunnel via des états de défaut dans la barrière:

$$G_d = \frac{2e^2}{h} \frac{\Gamma_e \Gamma_c}{(\varepsilon_e - \varepsilon_d)^2 + (\Gamma_e + \Gamma_c)^2} \quad (5.1)$$

dans laquelle Γ_e et Γ_c sont les taux de transfert électroniques de l'état de défaut aux électrodes émetteur et collecteur, ε_e est l'énergie des électrons dans l'émetteur et ε_d l'énergie de l'état de défaut.

Les résultats montrent que l'effet tunnel via les états de défaut diminue la TMR en jonctions épitaxiées Fe/ZnSe/Fe. Selon Tsymbal, cette diminution est due à une conduction moyennée par un grand nombre de configurations locales de désordre. La taille micrométrique des nos jonctions atteste de la haute qualité des hétérostructures élaborées aussi bien que de la faible densité des défauts. L'analyse basée sur l'effet

tunnel résonant offre une interprétation consistante pour les faibles variations de TMR qui ont été observées précédemment aussi bien que pour les résultats actuels avec polarisation négative et son inversion avec la tension appliquée. L'explication est alors basée sur la position relative en énergie des électrons dans les émetteurs par rapport aux niveaux des défauts et à la symétrie spatiale du défaut dans la barrière.

Le Chapitre 6 présente la première tentative d'utiliser les couches de MnAs comme électrode de base dans les jonctions tunnel magnétiques. Avec cet objectif, nous avons d'abord étudié la croissance des films de MnAs sur un substrat de GaAs(111)B par épitaxie par jets moléculaires en fonction des conditions de pression d'As et de la température des substrats. Les expériences nous ont montré que les surfaces des films sont plus lisses pour une croissance avec le substrat à 280 °C et une forte pression d'As ($2 \cdot 10^{-6}$ torr). Cette étude a montré la très forte influence des conditions de croissance sur les propriétés magnétiques macroscopiques des couches de MnAs.

Des jonctions tunnel magnétiques Fe/ZnSe/MnAs ont été ensuite fabriquées par lithographie optique. La Figure 6.9 résume ces résultats. Les principales caractéristiques à signaler sont l'obtention d'une orientation antiparallèle relative entre les aimantations des deux électrodes (champs coercitifs différents) (6.9-a) ; (6.9-b) la non-linéarité du courant en fonction de la tension appliquée ; (6.9-c) la variation positive de la résistance de la jonction en refroidissant (pas de *pinholes*) et le plateau en faible température (conduction tunnel) ; (6.9-d) la magnéto-résistance anormale avec variation de 10 %.

Le comportement anormal de la TMR peut être expliqué en termes d'une morphologie de surface (observé par STM) qui présente des rugosités en îles de format triangulaire ou hexagonal. La rugosité diminue l'épaisseur effective de la barrière augmentant la conductance de façon non homogène, avec la densité de courant

traversant la barrière étant plus important à des positions des îles de rugosités. Le comportement anomal de la TMR est fruit de l'ancrage de l'aimantation du MnAs par anisotropie de forme dans les îles. Il a été démontré qu'en faible température la conductance c'est fait par l'effet tunnel direct présentant le comportement parabolique de la conductance différentiel. Le résultat indique qu'avec la diminution de l'épaisseur de la barrière, la contribution directe au transport tunnel devient plus importante. L'influence des défauts dans la barrière sur la TMR diminue. Il a été démontré que le MnAs peut transmettre des courants polarisés à travers de barrières de ZnSe.

En conclusion, nous avons réussi à montrer que le mécanisme de transport dans les jonctions épitaxiées Fe/ZnSe/Fe est le transport tunnel via les états des défauts. L'interprétation théorique que nous avons utilisée pour expliquer les expériences arrivées à décrire de manière raisonnable aussi bien les résultats contenus dans cette thèse que ceux obtenus auparavant sur ce système. Il me semble que ces résultats sur le magnéto transport décrits dans ma thèse possèdent un caractère beaucoup plus général que le simple cadre du système ZnSe-Fe car les états des défauts proches de l'énergie de Fermi sont attendus pour tout type de barrières aussi bien semiconductrices qu'isolantes, accentuant leur importance pour la compréhension du phénomène de transport tunnel polarisé en spin. Les résultats des jonctions Fe/ZnSe/Fe, bien que présentant des faibles variations de TMR, offrent une nouvelle voie pour expliquer le phénomène de transport tunnel. On comprend qu'il sera désormais nécessaire de considérer les caractéristiques de la croissance des barrières, de la structure, des réactions chimiques et magnétiques entre les composants. En particulier, nous proposons que le courant tunnel direct puisse être augmenté en diminuant l'épaisseur de la barrière semiconductrice pour les études futures.

Nous avons également mis en évidence l'existence d'un couplage antiferromagnétique pour certaines épaisseurs de la barrière de ZnSe. La compréhension de ce phénomène pourra être importante pour les développements futurs du transport électrique sur les jonctions avec des barrières de ZnSe moins épaisses, vu que l'intensité du couplage est importante. L'absence de *pinholes* pour des barrières de 25 Å permettra de réduire l'épaisseur des barrières de ZnSe des futures jonctions, et ainsi d'augmenter le courant tunnel direct en diminuant l'importance des défauts sur la polarisation du courant.

Enfin, les propriétés de croissance des films de MnAs en association avec ses caractéristiques magnétiques ouvrent de nouvelles possibilités pour l'utilisation du MnAs comme électrode pour injecter des porteurs polarisés en jonctions tunnels.

Lista de Figuras

- Figura 2.1** – Exemplo de uma estrutura de junção túnel magnética composta por uma tricamada FM/SC ou FM/I. Na figura, os FM estão em verde ou laranja e SC (ou I) em azul. As setas cinza indicam a orientação relativa das magnetizações de cada eletrodo FM. Sob a ação de uma pequena tensão aplicada, os elétrons podem atravessar a barreira por transporte túnel polarizado.32
- Figura 2.2** – Exemplo de curva de TMR. Resultado obtido por Moodera et al. em 1995 em junções de CoFe/Al₂O₃/Co. A figura mostra as curva de resistência em função do campo magnético (RxH) obtidas em 295 K com H paralelo ao plano do filme. Também são apresentadas as curvas RxH dos filmes de CoFe e Co. As setas indicam a direção relativa das magnetizações dos eletrodos.[J. S. Moodera et al., ref. 26]33
- Figura 2.3** – Densidade de estados de polarização em spin para os metais Fe, hcp-Co, Ni e Cu obtida a partir de cálculos autoconsistentes de estrutura de banda usando o método *Augmented Spherical Wave* (ASW). A energia é dada com relação ao nível de Fermi (linha pontilhada) [R. Coehoorn, ref.].35
- Figura 2.4** – Magnetoresistência versus resistência de interface de uma estrutura híbrida F/N/F, na qual F = FM = Co ($r_F = 4.5 \times 10^{-15} \Omega m^2$, $\beta = 0.46$ e $l_F = 60 \text{ nm}$) e N = SC = GaAs ($r_N = 4 \times 10^{-9} \Omega m^2$ e $l_F = 2 \mu m$). O coeficiente de polarização de spin na interface é $\gamma = 0.5$, valor característico do tunelamento a partir do Co, com $t_N = 20 \text{ nm}(l_N / 100)$, $t_N = 200 \text{ nm}(l_N / 10)$ e $t_N = 2 \mu m(l_N)$ para a espessura de N = SC. A geometria da estrutura é mostrada no canto superior esquerdo.[A. Fert and H. Jaffrès, ref. 20].....38
- Figura 2.5** – (a) Diagrama de banda isolado de um metal e um semiconductor do tipo *n*. Suas funções trabalho (W_M e W_S) e energias de Fermi (E_{Fm} e E_{FS}) relativas ao vácuo estão indicadas. Desde que o semiconductor é dopado com doadores, seu nível de Fermi é próximo à banda de condução E_c . A banda de valência e a energia do *gap* são indicadas por E_v e E_g . (b) O diagrama de banda no equilíbrio de uma interface metal semiconductor. Na figura, ϕ é o potencial de contato e d é a largura da camada barreira. (c) O diagrama de banda de uma interface metal/semiconductor intrínseco no qual o efeito de transferência de carga é ignorado. A diferença de energia entre o nível de Fermi do semiconductor E_{FS} e o fundo da banda de condução E_c é a altura da barreira Schottky.....40
- Figura 2.6** – Barreira de potencial quadrada com altura V e largura d . O elétron caracterizado pela função de onda incidente pela região 1 tem uma probabilidade não nula de atravessar a barreira de potencial na região 2 por efeito túnel e ser transmitido à região 3.42
- Figura 2.7** – A demonstração experimental original do efeito de TMR. A mudança relativa de condutância devido à um campo magnético versus tensão aplicada em uma junção Fe/Ge/Co em 4.2 K [25].44
- Figura 2.8** – Tunelamento dependente de spin nas configurações de magnetização paralela (a) e antiparalela (b).....45

Figura 2.9 – Polarização efetiva P_{fb} do efeito de válvula magnética, equações 2.14 e 2.16. Para Fe, Co, Ni e suas ligas, a altura da barreira em eV é por volta de cinco vezes a abscissa $\kappa^2 / k_{\uparrow}^2$ (ref. 37).....	48
Figura 2.10 – (a) Condutância túnel em unidades de e^2/h para os canais de spin majoritários e minoritários no caso de alinhamento paralelo das camadas de Fe e para um canal de spin no caso de alinhamento antiparalelo. (b) Magnetorresistência em função da espessura de ZnSe para a tricamada Fe/ZnSe/Fe .[J. M. MacLaren et al., ref. 40]	50
Figura 2.11 –Densidade de estados calculada em função da espessura da barreira de ZnSe na condição de alinhamento paralelo dos eletrodos de Fe para cada estado de Bloch em $k_{\parallel} = 0$. Em (a) estados majoritários e em (b) os minoritários.[J. M. MacLaren et al., ref. 40]	51
Figura 2.12 – Diagrama esquemático do potencial de dupla barreira utilizada no modelo de Hamiltoniano de transferência. Na figura são identificadas as regiões do emissor (e), estado localizado ou poço ressonante (d) e coletor (c) e suas energias características ε_e , ε_d e ε_c . H_{ed} e H_{cd} são os Hamiltonianos de transferência entre emissor e poço e entre poço e coletor respectivamente.....	54
Figura 2.13 – (a) Coeficiente de transmissão versus energia para uma dupla barreira simétrica mostrando total transmissão ($\Gamma_e = \Gamma_c$) [45]. (b) Caso da dupla barreira assimétrica mostrando transmissão parcial ($\Gamma_e \neq \Gamma_c$) [45]. Na Figura, E_r e $T(E)$ são equivalentes à ε_d e $t_{ec}(\varepsilon_{ke})$ na notação utilizada.	57
Figura 3.1 – Esquema ilustrativo de uma câmara de deposição MBE [48].....	61
Figura 3.2 – Ilustração esquemática da estação experimental MBE onde foram preparadas as amostras.	62
Figura 3.3 – Estruturas cristalinas do Fe (cúbica de corpo centrado), ZnSe (<i>zincblend</i>) e GaAs(<i>zincblend</i>). Na Figura, átomos e parâmetros de rede estão fora de escala. Para o ZnSe, átomos de Zn e Se estão representados em roxo e vermelho. Para o GaAs, o Ga está em verde e o As em amarelo.....	63
Figura 3.4 - Ilustração de uma multicamada epitaxial Au/Fe(001) (110 Å) / ZnSe(001) (40 Å) / Fe(001) (54 Å) / ZnSe(001) / GaAs(001).	66
Figura 3.5 – Exemplo de diagrama RHEED da superfície lisa de um filme de 10 Å de Fe mostrando a direção [110]......	67
Figura 3.6 - A intensidade do pico 3d do Zn em função da espessura da camada de Fe em uma medida de XPS. O decaimento exponencial ajusta perfeitamente os dados, caracterizando um crescimento 2D camada por camada do Fe sobre ZnSe(001)[M. Marangolo e M. Eddrief, Refs. 54 e 57].....	68
Figura 3.7 – Imagens de STM e diagramas RHEED para coberturas de Fe de 1, 3, 5 e 7 ML em uma superfície de ZnSe(001) com terminação em Zn reconstruída c(2x2). (a) 1 ML, (b) 3 ML, (c) 5 ML e (d) 7 ML. Uma ML de Fe equivale aproximadamente a 1.4 Å [M. Marangolo, Ref. 59].	70

- Figura 3.8** - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de estruturas Fe(001) 140 Å /ZnSe(001)/Fe(001) 65 Å para espessuras de ZnSe de (a) 40 Å e (b) 80 Å. As setas indicam a escala vertical de 100 Å. 71
- Figura 3.9** - Dependência do momento magnético do Fe depositado sobre ZnSe(001) em T = 10 K e em temperatura ambiente medido por XMCD. Detalhe: espectro XMCD típico para a cobertura de 0.3 ML em 10 K[M. Marangolo, Ref. 54]. 72
- Figura 3.10** – Evolução da posição do nível de Fermi com relação às extremidades das bandas do ZnSe em função da espessura de Fe e Au por XPS. A altura da barreira Schottky de cada contato metálico é dada pela posição final estabilizada do nível de Fermi metálico (linha sólida) com respeito à banda de condução do ZnSe [M. Eddrief, Ref. 57]. 73
- Figura 4.1** – Medidas do momento magnético de saturação (m_s) em função da espessura do filme de Fe depositado sobre ZnSe [D. H. Mosca, Ref.60]. 75
- Figura 4.2** – Magnetização como função do campo magnético para a amostra Au / Fe(001) 140 Å / ZnSe(001) 40 Å / Fe(001) 65 Å /ZnSe(001) / GaAs(001) em 300 K com campo magnético paralelo à direção [110] do Fe. As medidas foram realizadas num magnetômetro de extração com sensor SQUID (descrição a seguir). 76
- Figura 4.3.** Topografia em resistência elétrica de uma amostra ZnSe(001) 40 Å / Fe(001) 65 Å / ZnSe(001) / GaAs(001). 77
- Figura 4.4** - (a) Esquema do crescimento com gradiente de espessura [62]. (b) Ilustração de uma amostra com barreira em cunha. 79
- Figura 4.5** – Perfis de difração de raios-x da reflexão de Bragg (004) para várias espessuras de ZnSe. As curvas contínuas são simulações a partir da teoria dinâmica de difração mantendo-se o mesmo valor de tensão para os filmes. 80
- Figura 4.6** – Diagrama esquemático de um magnetômetro de extração [63]. 81
- Figura 4.7** – (a) Princípio de funcionamento do SQUID DC; (b) Voltagem medida nos terminais à esquerda em função do fluxo magnético presente na junção [64]. ... 82
- Figura 4.8** - Perfis de campo remanente para a bobina supercondutora do magnetômetro SQUID após procedimento de minimização de remanência e após ciclos de campo compreendidos entre 2 kOe \rightarrow 0 Oe e -2 kOe \rightarrow 0 Oe. 84
- Figura 4.9** – (a) Ciclos completos de magnetização para estruturas do tipo Fe(001) 140 Å / ZnSe(001) (t_{ZnSe}) / Fe(001) 65 Å / ZnSe(001) / GaAs(001) em $t_{ZnSe} = 25$ e 45 Å. (b) Ciclo completo e seus respectivos *minor loops* para campos de saturação positivo (círculos vermelhos) e negativo (diamantes verdes) realizados em 300 K para $t_{ZnSe} = 45$ Å. O campo magnético foi aplicado paralelo à direção [001] do Fe. 86
- Figura 4.10** – Acoplamento magnético em função da espessura da barreira de ZnSe em temperatura ambiente para estruturas em cunha Fe(001) 140 Å / ZnSe(001) (t_{ZnSe}) / Fe(001) 65 Å. Estão apresentados comparativamente os resultados obtidos por magnetometria SQUID e ressonância ferromagnética (FMR). O sinal

- negativo de J indica acoplamento antiferromagnético entre as camadas de Fe. No detalhe, os resultados de acoplamento por magnetometria SQUID.....87
- Figura 4.11**– Dependência do acoplamento J com a temperatura para tricamadas Fe(001) 140 Å / ZnSe(001) (t_{ZnSe}) / Fe(001) 65 Å com $t_{\text{ZnSe}} = 40$ Å e 80 Å.88
- Figura 4.12** - Ilustração da densidade de estados $N(E)$ em função da energia E para ZnSe cristalino. E_v e E_c são as energias das bandas de valência e condução. E_d identifica a energia dos estados de defeitos distribuídos na região de 200 meV no entorno da energia de Fermi (E_F).90
- Figura 5.1** - Caracterização magnética para a amostra Au / Fe(001) 140 Å / ZnSe(001) 80 Å / Fe(001) 65 Å / ZnSe(001) / GaAs(001). (a) Ciclos $M \times H$ em temperaturas de 10, 100, 200, 300 e 350 K; (b) Magnetização em função da temperatura para $H = 500$ Oe. A linha sólida azul é o ajuste da função $M / M(T = 0) = 1 - \alpha T^{3/2}$ com $\alpha = 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$. O campo magnético é sempre aplicado na direção [110].93
- Figura 5.2** - (a) Ciclo de histerese para uma estrutura Fe(230 Å)/ZnSe(70 Å)/Fe(70 Å) medida em 50K com campo magnético aplicado no plano do filme paralelo à direção (100). (b) Curva de magnetorresistência túnel para uma junção com 10 mm de diâmetro medida em 5 K sob tensão aplicada de 100 mV [D. H. Mosca et al., ref. 69].94
- Figura 5.3** - Ilustração da disposição dos contatos elétricos na geometria CPP.96
- Figura 5.4** - Resumidamente o processo litográfico é composto pela seguinte seqüência de etapas: a) aplicação da resina fotossensível e exposição à radiação ultravioleta (UV) para impressão da imagem contida na máscara pela sensibilização da resina; b) revelação da imagem impressa pela dissolução da resina sensibilizada (região fora do desenho da máscara) pela imersão da amostra em solução apropriada e; c) gravura e repetição dos processos anteriores até o resultado desejado.97
- Figura 5.5** - (a) O espectro SIMS para uma amostra teste onde o desbaste foi feito até o substrato de GaAs. (b) O desbaste da amostra Fe 140 Å /ZnSe 80 Å /Fe 65 Å da primeira etapa de litografia, realizado até a camada FM1 (com 65 Å de Fe).100
- Figura 5.6** - (a) Uma plaqueta de junções Fe/ZnSe/Fe na etapa em que as junções foram definidas e isoladas eletricamente. Os retângulos amarelos grandes são os contatos C1 conectando um conjunto de 12 junções (quadrados e retângulos amarelos pequenos) dispostas ao longo da barra verde claro (FM1). As demais marcações em amarelo são referências para alinhamento de máscaras e identificação de junções. (b) Um conjunto de três barras FM1 com 12 junções cada uma.101
- Figura 5.7** - (a) Ilustração da máscara de resina preparatória para a metalização. (b) Amostra metalizada pronta para o *lift-off* em banho de acetona. A resina começa a ser dissolvida em baixo do *casquette*, levando consigo o depósito metálico indesejado. (c) A estrutura pronta com os contatos C1 e C2.103

- Figura 5.8** - Resumo dos principais resultados de magnetorresistência túnel encontrados para junções Fe 140 Å /ZnSe 80 Å /Fe 65 Å. (a) ciclo de magnetização medido por SQUID em 10 K. A dependência do produto resistência-área medida em 10 K para junções com (b) 24 μm^2 medida em U = 70 mV e (c) 64 μm^2 medida em U = 500 mV..... 105
- Figura 5.9** – Comportamento da magnetorresistência túnel em função da tensão aplicada medida em 30 K a partir de curvas IxV (preto) e RxH (azul) para junções: (a) TMR positiva (24 μm^2); (b) negativa (64 μm^2) em baixo campo e; (c) contribuição de alto campo para junção TMR negativa (64 μm^2)..... 107
- Figura 5.10** – Figura resumindo os resultados de TMR positiva para junção de 24 μm^2 em função da temperatura para algumas tensões aplicadas. 108
- Figura 5.11** - (a) Características de corrente versus tensão para as mesmas junções medidas em 30 K. O detalhe mostra as curvas de condutância diferencial. (b) Dependência com a temperatura da resistência para as junções com TMR positiva e negativa medidas em campo nulo e tensão aplicada de 100 mV. O detalhe mostra a curva RxT da junção com TMR positiva. 109
- Figura 5.12** – (a) TMR de alto e baixo campo em função da tensão aplicada para outra junção com 24 μm^2 . Os pontos foram extraídos de curva RxH realizadas em 30 K. (b) e (c) Exemplos de curvas RxH em + 0.5 V e +1.1 V mostrando a inversão da TMR em função da tensão aplicada. 110
- Figura 5.13** – Representação esquemática dos níveis de energia para Znse amorfo. N(E) foi determinado na energia de Fermi e sua forma não tem significado. Os métodos experimentais para a determinação das energias foram: condutividade DC, fotocondutividade e absorção ótica. [Lim e Brodie, ref. 55] 113
- Figura 5.14** – Magnetorresistência normalizada em função da tensão aplicada para uma JTM com (a) TMR = 5 % e (b) TMR = -0.2 % em baixo campo magnético. (c) Diagrama esquemático de energia da barreira. Quando um campo elétrico é aplicado, elétrons são conduzidos por tunelamento através da primeira barreira. (d) Para certos valores de campo elétrico, os elétrons podem tunelar para o estado localizado aumentando sua probabilidade de transmissão e a corrente através da junção. (e) Com a aplicação de fortes tensões, os elétrons possuem energia maior que o nível localizado e a probabilidade de transmissão diminui. 114
- Figura 5.15** – Distribuição de TMR calculada para vários valores de desordem γ e espalhamento inelástico δ . (a) $\gamma = 3\beta$, $\delta = 0$; (b) $\gamma = 4\beta$, $\delta = 0$; (c) $\gamma = 4\beta$, $\delta = 0.01\beta$. O detalhe em (c) mostra a TMR versus energia para uma nanojunção com TMR = -0.14 em E = 0. Aqui, a TMR é calculada como sendo $TMR = (G_P - G_{AP}) / (G_P + G_{AP})$. [Tsymbol et al., Ref. 43]..... 119
- Figura 6.1** – Estrutura cristalina do tipo NiAs do MnAs ferromagnético. Os átomos de Mn são representados pelas esferas claras e os de As pelas escuras. A parte sombreada na figura indica a célula unitária do MnAs ferromagnético..... 123
- Figura 6.2** - Diagramas RHEED observados no eixo [011]_{GaAs} para as diferentes amostras de MnAs/GaAs(111)B: a) tipo A ($T_{\text{sub}} \sim 200^\circ\text{C}$, $P_{\text{As}}=2 \cdot 10^{-7}$ Torr) ; b) tipo B ($T_{\text{sub}} \sim 200^\circ\text{C}$, $P_{\text{As}}=2 \cdot 10^{-6}$ Torr); c) tipo C ($T_{\text{sub}} \sim 280^\circ\text{C}$, $P_{\text{As}}=2 \cdot 10^{-6}$ Torr). 125

- Figura 6.3** – Imagem STM da superfície das amostras: (a) do tipo A ($T_{\text{sub}} \sim 200^{\circ}\text{C}$, $PAs=2 \cdot 10^{-7}$ Torr). (b) do tipo B ($T_{\text{sub}} \sim 200^{\circ}\text{C}$, $PAs=2 \cdot 10^{-6}$ Torr). As setas indicam as orientações do substrato de GaAs. 126
- Figura 6.4** – Imagem STM da superfície das amostras: (a) do tipo B ($T_{\text{sub}} \sim 200^{\circ}\text{C}$, $PAs=2 \cdot 10^{-6}$ Torr) recozida em 300°C durante 10 minutos. (b) do tipo C ($T_{\text{sub}} \sim 280^{\circ}\text{C}$, $PAs=2 \cdot 10^{-6}$ Torr). As setas indicam as orientações do substrato de GaAs. 127
- Figura 6.5** – Micrografias de seção transversal de HRTEM e difração eletrônica para as amostras dos tipos A (5-a e 5-c) e B (5-b e 5-d). As regiões marcadas em (a) e (b) são as regiões de tensão e de defeitos em forma de coluna para as amostras A e B respectivamente. Nas difrações eletrônicas, as direções escritas em 3 e 4 índices são relacionadas ao GaAs e MnAs respectivamente. 128
- Figura 6.6** - Magnetização em função do campo magnético para as amostras dos tipos A, B e C realizadas em 10 K. O campo foi aplicado no plano do filme paralelo à direção [110] do GaAs. 131
- Figura 6.7** – Curvas $M \times H$ para a amostra A obtidas em 10 K depois dos procedimentos de ZFC e FC (em 1 kOe). O campo magnético foi aplicado no plano do filme paralelo à direção [110] do GaAs. 132
- Figura 6.8** – Magnetização em função da temperatura para as amostras dos tipos A, B e C. O experimento foi realizado em rotina de FC com campo magnético de 3 kOe aplicado no plano do filme paralelo à direção [110] do GaAs. O detalhe mostra as taxas de variação da magnetização em função ($dM(T)/dT$) da temperatura através das quais T_c é obtido na posição do mínimo das curvas. $T_c = 326$ K, 326 K e 334 K para as amostras dos tipos A, B e C respectivamente. 134
- Figura 6.9** - (a) Magnetização em função do campo magnético em 300 K e 10 K para a JTM Fe(90 Å) / ZnSe (80 Å) / MnAs tipo B (1000Å) / GaAs(111)B. (b) Curva não linear de corrente *versus* tensão em 3 K. (c) Resistência em função da temperatura com tensão aplicada $U = 190$ mV e campo magnético nulo. (d) Magnetoresistência túnel em 3K e com $U = 190$ mV. 139
- Figura 6.10** – Condutância diferencial (dI/dV) em 3 K e campo magnético nulo referente à curva $I \times V$ da Figura 6.9-b. A linha sólida azul é o ajuste de Brinkman com $\bar{\phi} = 1.1$ V fixo e deixando livre os parâmetros d e $\Delta\phi$ 141

Sumário

Agradecimentos	3
Remerciements	5
Resumo	7
Abstract	8
Résumé Étendu	9
Lista de Figuras	17
Sumário	23
Capítulo 1 – A Nanotecnologia e o Spin Eletrônico	25
Capítulo 2 – Junções Túnel Magnéticas	30
2.I- Introdução	30
2.II – Correntes Polarizadas em Spin	34
2.III – Formação da Barreira Schottky	39
2.IV – O Efeito Túnel	41
2.V – O Modelo de Jullière	43
2.VI – O Modelo de Slonczewski	46
2.VII – O Caso da Junção Epitaxial Fe/ZnSe/Fe	48
2.VIII – Modelo Para Desordem na Barreira	52
Capítulo 3 – Junções Túnel Magnéticas Epitaxiais Fe/ZnSe/Fe	58
3.I – Introdução	58
3.II – Epitaxia por Feixes Moleculares	60
3.III – O Fe e o ZnSe	63
3.IV - Crescimento das JTMs Epitaxiais Fe/ZnSe/Fe	64
3.V - Caracterização Microscópica	68
Capítulo 4 – Acoplamento Magnético	74
4.I – Caracterização Magnética Macroscópica	74
4.II - Magnetometria	80
4.III – Evidência de Acoplamento Magnético	82
Capítulo 5 – Magnetoresistência Túnel Ressonante em Junções Fe/ZnSe/Fe	92
5.I – Junções Epitaxiais Fe/ZnSe/Fe	92
5.II – Litografia Ótica	95

5.III – Tunelamento Ressonante em Junções Epitaxiais Fe(001)/ZnSe(001)/Fe(001)	104
Capítulo 6 – MnAs Como Eletrodo de Base	122
6.I – Introdução	122
6.II – Filmes de MnAs/GaAs(111)B: Crescimento e Propriedades Microscópicas.....	123
6.III – Propriedades Magnéticas.....	130
6.IV – MnAs Como Eletrodo de Base em uma Junção Túnel Magnética	137
Capítulo 7 – Comentários Finais	143
Referências	149

Capítulo 1 – A Nanotecnologia e o Spin Eletrônico

Enredo

“Por que não podemos escrever todos os 24 volumes da Encyclopaedia Britannica na cabeça de um alfinete?”. Com esta frase, em uma palestra na noite de 29 de dezembro de 1959 o físico Richard Feynman nos fez mudar profundamente a imagem da natureza. Neste dia Feynman havia plantado a semente que germinaria anos depois nas tecnologias de miniaturização. Suas potencialidades começaram a ser amplamente exploradas a partir da década de 90 em vários ramos da ciência, agora como uma subdivisão desta, a nanotecnologia [1].

Atualmente, grande parte da tecnologia de informação está baseada em semicondutores, como silício, e materiais ferromagnéticos, como o ferro. Transistores de semicondutores e circuitos integrados utilizam as propriedades de carga eletrônica para o processamento de informações. Estas são armazenadas magneticamente em discos rígidos de alta densidade. Um dos grandes desafios tecnológicos é conseguir melhorar a capacidade de armazenamento de informações, bem como a sua velocidade de processamento. Na eletrônica semicondutora o meio encontrado para melhorar a performance de dispositivos é baseado na idéia semeada por Feynman há 45 anos, a

miniaturização. São reduzidas as dimensões para aumentar a densidade de circuitos integrados. Entretanto, tais dispositivos estão atingindo os limites físicos possíveis tanto de velocidade de processamento bem como a miniaturização de componentes. A previsão é que em 2010 chegaremos aos limites práticos e físicos deste método [2]. Embora esforços são feitos para expandir estes limites [3], o rápido progresso na miniaturização dos semicondutores eletrônicos está levando a dispositivos de *chip* com tamanho inferior a cem nanômetros, o que inevitavelmente colocará engenheiros e físicos responsáveis por esses aparelhos em contato com a mecânica quântica [4]. Diante da oportunidade de definir uma classe radicalmente nova de dispositivos, pesquisadores buscam explorar as características do mundo quântico e conseguir vantagens únicas com relação às tecnologias atuais. Uma destas características é o spin eletrônico, propriedade quântica estreitamente relacionada com o magnetismo [4].

O novo campo tecnológico emergente conhecido como *spintronics* [2, 4, 5, 6, 7] (spintrônica) visa combinar as propriedades de carga e spin eletrônicos concorrendo como forte candidato para solucionar os futuros limites impostos pela tecnologia atual [2]. A história da spintrônica começou a ser escrita no século passado durante a década de 30, quando Mott, estudando a resistividade de materiais ferromagnéticos, percebeu que elétrons majoritários e minoritários não se misturam no processo de espalhamento. A condutividade poderia ser expressa como a soma de duas partes independentes e desiguais com duas orientações diferentes de spin: a corrente em ferromagnetos é polarizada em spin! Mott lançava as bases para a nossa compreensão do transporte polarizado em spin. Este modelo que ficou conhecido como modelo de duas correntes ou dois canais, foi estendido por Campbell em 1967 e mais tarde por Fert e Campbell em 1968, sendo utilizada até hoje na compreensão de fenômenos magnetorresistivos [8]. Um exemplo disso é a magnetorresistência gigante (*Giant*

Magneto-resistance - GMR), observada pela primeira vez em 1988 por *Baibich et al.* [9]. O fenômeno é descrito como uma mudança gigante (originalmente 60 %) na resistência que pode ocorrer em estruturas como multicamadas magnéticas metálicas sob a ação de um campo magnético aplicado. Esta propriedade está relacionada com espalhamento magnético dependente de spin em interfaces ferromagnético/não-magnético de multicamadas metálicas, bem como com a orientação relativa das camadas ferromagnéticas. A orientação antiparalela (antiferromagnética) favorece o fenômeno. A GMR é um exemplo recente, no campo do transporte eletrônico polarizado em spin, de propriedades físicas que passam de descoberta à aplicação como em sensores de leitura magnética para discos rígidos de alta densidade [10].

Os novos dispositivos almejados pela tecnologia spintrônica visam combinar as propriedades de carga e spin eletrônicos por meio do acoplamento de materiais ferromagnéticos e semicondutores. Um dos objetivos é integrar armazenamento com processamento de informações em um mesmo dispositivo, meta que não é possível de atingir estudando separadamente ferromagnetos e semicondutores. Para a spintrônica, o conjunto pode ser mais que a soma das partes [6]. Entretanto, a integração processamento/armazenamento em um único dispositivo mantém-se tão desejável quanto desafiadora. Além das implicações tecnológicas, estas novas estruturas acopladas enriquecem o leque de estudos em física básica podendo trazer à tona novos fenômenos [7].

Um exemplo de aplicação da tecnologia spintrônica é as memórias de acesso aleatório magnéticas, as chamadas MRAMs (*Magnetic Random-Access Memory*). Elas são não voláteis, mantendo seu estado de informação mesmo desconectada da energia elétrica. Este tipo de memória foi proposta no início da década de 90 pelo grupo de Parkin [11], utilizando-se estruturas de tricamadas como válvulas de spin. Nesta

proposta e nos primeiros protótipos de MRAMs, as estruturas eram metálicas e baseadas no efeito da magnetorresistência gigante. Entretanto, os dispositivos baseados na GMR tendem a ser de difícil leitura, pois a resistência total de um bit de filme é pequena [12]. Posteriormente, a solução proposta foi a utilização de junções túnel magnéticas. Nesta nova configuração, cada bit consistiria de uma junção e o dispositivo poderia ser mais rápido, compacto e de menor potência. Além disso, a integração do ferromagneto e semicondutor pode abrir caminho para a exploração de propriedades óticas de semicondutores de alta qualidade e sua capacidade de amplificar simultaneamente sinais óticos e elétricos nestes dispositivos. A idéia para o futuro é a de alcançar uma eletrônica multifuncional capaz de combinar lógica, armazenamento e comunicação em um único *chip* [4].

Contudo, no estágio atual de desenvolvimento, além das dificuldades ligadas à associação de materiais ferromagnéticos e semicondutores, a tecnologia spintrônica possui no mínimo 4 pré-requisitos [2] principais necessários à sua implementação: i) injeção eficiente de portadores polarizados em spin de um contato apropriado na heteroestrutura semicondutora; ii) transporte eficiente em spin e tempos de vida coerente de spin suficientemente longos no meio semicondutor; iii) controle/manipulação efetivos do spin dos portadores para as funcionalidades desejadas e; iv) detecção efetiva dos portadores polarizados em spin.

Encontrar uma fonte de elétrons polarizados que seja capaz de transmitir esta polarização através do semicondutor em temperatura ambiente e numa estrutura sólida é uma das amarras que a nova tecnologia precisa vencer.

A presente tese de doutorado apresenta um estudo experimental sobre transporte polarizado em spin em heteroestruturas do tipo junções túnel magnéticas planares constituídas por ferromagnetos metálicos e semicondutores.

No Capítulo 2 são introduzidos os conceitos teóricos necessários à compreensão da física do transporte túnel polarizado em spin bem como a descrição sucinta de alguns dos modelos que descrevem esse fenômeno em junções túnel magnéticas.

O Capítulo 3 apresenta o sistema Fe/ZnSe/Fe proposto para o estudo da magnetorresistência túnel. Serão descritas as etapas de crescimento e análises microscópicas e macroscópicas na determinação das condições necessárias à utilização dos materiais escolhidos.

No Capítulo 4 é discutida a caracterização magnética macroscópica para o sistema. A evidência experimental de acoplamento antiferromagnético em amostras Fe/ZnSe/Fe em função da espessuras de ZnSe e da temperatura será detalhada.

O processo de litografia ótica na definição de junções túnel micrométricas para medidas de transporte elétrico é discutida no Capítulo 5. Os resultados de transporte elétrico são analisados à luz do modelo de transporte túnel ressonante via estados de defeitos na barreira semicondutora.

No Capítulo 6 será introduzido o MnAs como opção para eletrodo de base em junções túnel magnéticas. Um estudo experimental sobre a influência das condições de crescimento e suas implicações na cristalinidade e propriedades magnéticas dos filmes será apresentado. Em uma primeira aproximação das propriedades de transporte túnel polarizado em spin em uma estrutura Fe/ZnSe/MnAs será descrita.

Finalmente o Capítulo 7 trará os comentários finais e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2 – Junções Túnel Magnéticas

Uma Revisão

2.1- Introdução

Um dos princípios em que se baseia a tecnologia spintrônica é a injeção e a detecção de portadores polarizados em spin através de um semicondutor. Encontrar uma fonte de elétrons polarizados que seja capaz de transmitir esta polarização através do semicondutor em temperatura ambiente e em uma estrutura sólida é de fundamental importância. Atualmente, há três métodos utilizados nesses estudos [13]: i) bombeamento ótico polarizado; ii) eletrodos semicondutores magnéticos diluídos (DMS) e; iii) eletrodos metálicos ferromagnéticos (FM). O bombeamento ótico tem obtido bons resultados como, por exemplo, na injeção de portadores polarizados em GaAs [14] foi medido o comprimento de difusão de spin da ordem de 100 μm neste material. Entretanto, para aplicações práticas é desejável que a geração, injeção e detecção de correntes de spin sejam obtidos em uma mesma estrutura sólida, sem a

utilização de altos campos magnéticos e em temperatura ambiente. Sob a maioria destes pontos de vista, os semicondutores magnéticos diluídos têm obtido bons desempenhos [15, 16, 17]. Contudo, a baixa temperatura crítica dos DMS desenvolvidos até hoje impossibilita a utilização em temperatura ambiente.

Desta forma, o uso de eletrodos metálicos ferromagnéticos com alta temperatura crítica torna-se essencial para a maioria das aplicações em dispositivos spintrônicos. Entretanto, além de possíveis incompatibilidades químicas, Schmidt et al. [18] demonstraram que uma grande diferença entre as condutividades de ferromagnetos metálicos e semicondutores pode dificultar a injeção de correntes polarizadas. Segundo Rashba et al. [19] e Fert et al. [20], este problema pode ser solucionado através da inserção de uma resistência interfacial entre ferromagneto e semicondutor, como por exemplo, uma estrutura do tipo barreira Schottky em junções túnel magnéticas.

Uma junção túnel magnética (JTM) baseada em eletrodos metálicos (Figura 2.1) consiste de duas camadas ferromagnéticas metálicas (FM) separadas por uma fina camada barreira semicondutora (SC) ou isolante (I). A camada barreira é fina o suficiente (da ordem de Å) para que os elétrons possam atravessar a barreira por efeito túnel quando uma pequena tensão é aplicada entre os dois eletrodos FMs conectados através da barreira. A propriedade mais importante da JTM é que a corrente de tunelamento depende da orientação relativa da magnetização das duas camadas FMs, podendo ser alterada via um campo magnético externo. Esta propriedade é conhecida como magnetorresistência túnel (TMR – *Tunnel Magnetoresistance*).

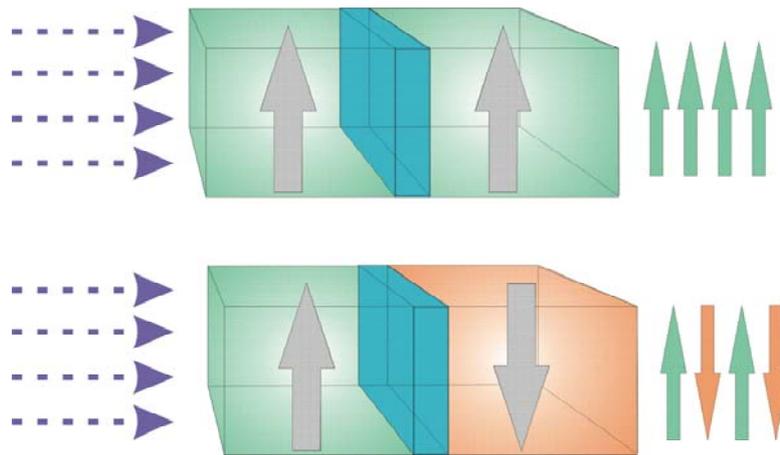


Figura 2.1 – Exemplo de uma estrutura de junção túnel magnética composta por uma tricamada FM/SC ou FM/I. Na figura, os FM estão em verde ou laranja e SC (ou I) em azul. As setas cinza indicam a orientação relativa das magnetizações de cada eletrodo FM. Sob a ação de uma pequena tensão aplicada, os elétrons podem atravessar a barreira por transporte túnel polarizado.

Na eletrônica convencional a pesquisa em materiais nanoestruturados teve início na década de 70 com a observação do tunelamento quântico ressonante através de barreiras de potencial em super-redes epitaxiais do tipo sanduíche de GaAs entre GaAlAs crescidas por MBE (Molecular Beam Epitaxy) [21, 22]. O efeito túnel com polarização em spin para sistemas com eletrodos de metais e ligas ferromagnéticas e supercondutores foi descoberto [23] e sistematicamente investigado por Tedrow e Meservey [24] na década de 70. Foi demonstrado que o estado de spin é conservado durante o processo de tunelamento. Em 1975, Jullière [25] utilizou a relação entre a densidade de estados e a magnetização para analisar a dependência da condutividade elétrica com a orientação relativa das magnetizações dos eletrodos ferromagnéticos em heterojunções Fe/Ge/Co. Jullière encontrou uma variação de 14 % na magnetorresistência túnel. Este resultado não foi reproduzido pelos 20 anos seguintes [7]. Somente com o aprimoramento dos métodos de fabricação de materiais nanoestruturados, em 1995, Moodera et al. [26] conseguiram obter variações relativas

de magnetorresistência superiores a 10 % em temperatura ambiente em estruturas do tipo FM/I/FM como mostra a Figura 2.2. A partir deste resultado foram renovados os ânimos nas pesquisas em tunelamento dependente de spin.

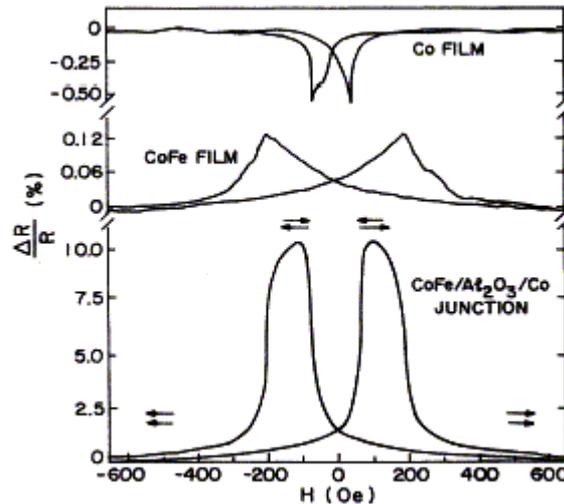


Figura 2.2 – Exemplo de curva de TMR. Resultado obtido por Moodera et al. em 1995 em junções de CoFe/Al₂O₃/Co. A figura mostra as curva de resistência em função do campo magnético (RxH) obtidas em 295 K com H paralelo ao plano do filme. Também são apresentadas as curvas RxH dos filmes de CoFe e Co. As setas indicam a direção relativa das magnetizações dos eletrodos.[J. S. Moodera et al., ref. 26]

Contudo, estruturas FM/I/FM necessitam que as camadas isolantes utilizadas como barreiras possuam espessuras ínfimas para que o produto resistência-área (RS) seja diminuído, requisito desejável para aplicações. O produto RS é um valor característico das JTMs relacionado com a condutividade da estrutura. Para espessuras muito pequenas de barreira, problemas como rugosidade interfacial, curtos-circuitos e duplicação de domínios magnéticos entre os eletrodos podem ser frustrantes [27]. Nos últimos anos, junções túnel do tipo FM/SC/FM têm sido amplamente consideradas devido à possibilidade de obter o produto RS menor que $1 \text{ k}\Omega\mu\text{m}^2$, valor característico encontrado para junções com barreiras isolantes. Produtos RS, reduzidos implicam em

menores níveis de ruído e maior facilidade de medida em dispositivos. Valores atualmente desejados [28] são da ordem de $100 \Omega\mu\text{m}^2$.

Heteroestruturas híbridas FM/SC/FM são promissoras para novos dispositivos já que combinam vantagens como longo tempo de vida de polarização de spin, flexibilidade de controle de concentração de portadores e alta mobilidade de portadores em semicondutores além de grandes momentos magnéticos e temperatura de Curie elevada dos eletrodos ferromagnéticos.

Neste contexto, o capítulo apresenta uma revisão dos estudos de transporte polarizado em spin encontrados na literatura para estruturas de tricamadas do tipo junções planares magnéticas epitaxiais.

2.II – Correntes Polarizadas em Spin

Metais ferromagnéticos oferecem a maioria das propriedades desejadas como material de contato para injeção de spin, tais como alta temperatura de Curie, baixos campos coercivos, pequenos tempos de reversão e uma tecnologia bem desenvolvida para sua fabricação [2]. Nestes materiais, elétrons majoritários (*spin up*) e minoritários (*spin down*) possuem mobilidades distintas. A origem desta diferença está relacionada com a interação de *exchange* que é a responsável pelo ferromagnetismo [28]. Tal interação causa um desequilíbrio das populações de spin ao nível de Fermi e as densidades de estados *spin-up* e *spin-down* são deslocadas em energia, uma em relação à outra (Fe, Ni e Co na Figura 2.3). Este deslocamento provoca o preenchimento desigual das bandas, responsável pelo momento magnético resultante dos materiais

ferromagnéticos. Esta é a causa da diferença do número de portadores com spin *up* e *down* ao nível de Fermi bem como suas mobilidades. Para metais normais, o preenchimento das bandas é igual, sem momento magnético resultante (Cu na Figura 2.3).

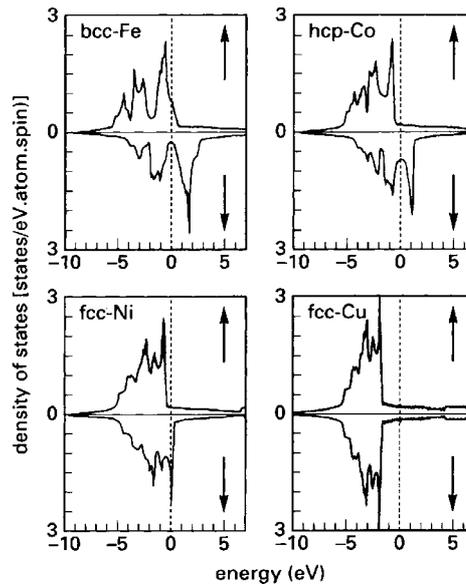


Figura 2.3 – Densidade de estados de polarização em spin para os metais Fe, hcp-Co, Ni e Cu obtida a partir de cálculos autoconsistentes de estrutura de banda usando o método *Augmented Spherical Wave* (ASW). A energia é dada com relação ao nível de Fermi (linha pontilhada) [R. Coehoorn, ref. 29].

Em metais de transição como Fe, Co e Ni, as bandas **d** são mais fortemente sujeitas à interação de *exchange*. As bandas **s** e **p** estão sob menor influência da interação de *exchange* e, portanto, não são deslocadas em energia para as diferentes orientações de spin. A condutividade elétrica seria proveniente de elétrons do tipo **s** e **p** (menor massa efetiva) enquanto o processo de espalhamento relevante é o destes elétrons com os das bandas **d** (maior massa efetiva). A probabilidade de espalhamento eletrônico dependente de spin é maior para a direção de spin com maior densidade de estados **d** ao nível de Fermi (elétrons ao nível de Fermi participam da condução). Por

exemplo, para Co e Ni que possuem somente estados minoritários ao nível de Fermi (Fig. 2.3), a probabilidade de espalhamento dependente de spin é maior para elétrons com spin minoritários. Para o Fe (Fig. 2.3), esta assimetria deve ser menor já que a banda **d** majoritária não está completamente preenchida ao nível de Fermi. O Cu (Fig. 2.3) não apresenta assimetria na banda **d** e portanto, elétrons emergentes deste material são despolarizados em spin. Descobertas por Mott na década de 1930, as diferentes mobilidades entre portadores majoritários e minoritários transformaram-se no conhecido *modelo de dois canais* ou *duas bandas* que trata elétrons com *spin-up* e *spin-down* como sendo independentes e não interagentes. Este modelo, apesar de ser relativamente simples em vista da forte hibridização entre estados **s**, **p** e **d**, transformou-se na base da compreensão do transporte polarizado em spin [29].

A polarização eletrônica P em um ferromagneto metálico é definida em termos da densidade de portadores N ao nível de Fermi como sendo:

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (2.1)$$

na qual N_{\uparrow} e N_{\downarrow} representam as densidades de estados eletrônicos *spin-up* e *spin-down*. Desta forma, o transporte polarizado ocorre naturalmente em materiais que possuem populações de spin distintas ao nível de Fermi, possibilitando a utilização destes como fonte de elétrons polarizados [30]. Apesar da polarização induzida pela injeção de correntes através de ferromagnetos metálicos, resultados experimentais mostraram ser baixa a eficiência da injeção através do contato FM/SC [31, 32, 33].

A maneira imediata de injetar uma corrente de spin é a formação de um contato ôhmico entre ferromagneto e semicondutor, sendo necessário que a superfície semicondutora seja fortemente dopada. Esta condição pode levar a processos de espalhamento nas interfaces e possível despolarização da corrente injetada. Schmidt et

al.[18] mostraram que o problema fundamental na injeção via contato ôhmico através de interfaces FM/SC ideais está relacionada com a diferença na condutividade dependente de spin entre eletrodos ferromagnéticos (σ_{FM}) e semicondutores ou metais normais (σ_{SC}) (não magnéticos). Segundo seu modelo, o coeficiente de injeção de spin é dado por $\gamma \propto \sigma_{SC}/\sigma_{FM}$. Desta forma, a injeção eficiente seria possível somente quando $\sigma_{FM} = \sigma_{SC}$ ou para eletrodos FM com 100 % de polarização. Para valores reais de σ_{FM} e σ_{SC} , claramente γ apresenta pequenos valores.

Alvarado e Renaud [34] mostraram, utilizando um microscópio de tunelamento com ponta ferromagnética, que era possível injetar de maneira efetiva uma corrente polarizada em spin por processo túnel através do vácuo, sugerindo que estruturas do tipo túnel poderiam ser mais eficientes que contatos ôhmicos. Rashba [19] mostrou que a introdução de uma resistência túnel interfacial entre FM e SC poderia solucionar o problema da ineficiência na injeção de portadores polarizados. Fert e Jaffrès [20] demonstraram que o parâmetro importante no problema da injeção e detecção de spin em estruturas FM/SC/FM é a resistência de interface r_b^* bem como o produto da resistividade (ρ) pelo comprimento de difusão de spin (l), $r_{FM} = \rho_{FM}^* \cdot l_{FM}$ e $r_{SC} = \rho_{SC}^* \cdot l_{SC}$ nos materiais ferromagnéticos (FM) e não-magnéticos ou semicondutores (SC) respectivamente. A polarização em spin pode ser mantida através do contato FM/SC quando r_b^* é maior que o valor relacionado à resistividade e comprimento de difusão no semicondutor, ou seja, $r_b^* > r_{SC} = \rho_{SC}^* \cdot l_{SC}$. Segundo Fert e Jaffrès, a polarização da corrente de spin na interface FM/SC é dada pela expressão:

$$(SP)_I = \frac{J_{\uparrow} - J_{\downarrow}}{J_{\uparrow} + J_{\downarrow}} = \frac{\beta r_{FM} + \gamma r_b^*}{r_{FM} + r_{SC} + r_b^*} \quad (2.2)$$

na qual β é o parâmetro de assimetria de espalhamento dependente de spin, γ é o coeficiente de polarização de spin na interface (P na notação usual) e $J_{\uparrow(\downarrow)}$ é a densidade

de corrente spin *up* e *down*. Para o caso em que não existe uma resistência de interface ($r_b^* = 0$) e $r_{FM} \ll r_{SC}$, a polarização da corrente na interface torna-se desprezível ($\sim \beta r_{FM} / r_{SC}$). Por outro lado, se uma resistência interfacial $r_b^* > r_{SC}$ for inserida, a polarização poderá ser mantida. Para $r_b^* \gg r_{SC}$, $(SP)_I = \gamma$.

Segundo Fert e Jaffrès, na ausência de r_b^* , a separação da energia de Fermi $\Delta\mu$ devido à acumulação de spin nas interfaces FM/SC possui o mesmo valor dos dois lados, implicando em um número grande de *spin-flips* na interface FM/SC e despolarizando completamente a corrente. Quando uma resistência de interface é introduzida, uma descontinuidade dependente de spin em $\Delta\mu$ aparece nas interfaces FM/SC restaurando a polarização da corrente.

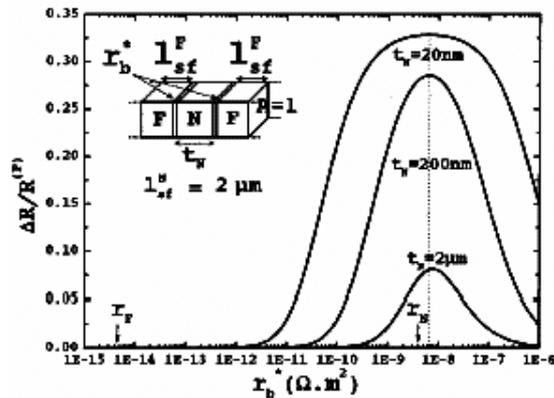


Figura 2.4 – Magnetorresistência versus resistência de interface de uma estrutura híbrida F/N/F, na qual F = FM = Co ($r_F = 4.5 \times 10^{-15} \Omega m^2$, $\beta = 0.46$ e $l_F = 60 \text{ nm}$) e N = SC = GaAs ($r_N = 4 \times 10^{-9} \Omega m^2$ e $l_F = 2 \mu m$). O coeficiente de polarização de spin na interface é $\gamma = 0.5$, valor característico do tunelamento a partir do Co, com $t_N = 20 \text{ nm}(l_N / 100)$, $t_N = 200 \text{ nm}(l_N / 10)$ e $t_N = 2 \mu m(l_N)$ para a espessura de N = SC. A geometria da estrutura é mostrada no canto superior esquerdo. [A. Fert and H. Jaffrès, ref. 20]

Para o caso de uma junção FM/SC/FM, segundo Fert e Jaffrès [20], valores

significativos de magnetorresistência podem ser obtidos quando $r_{SC} \frac{t_{SC}}{l_{SC}} < r_b^* < r_{SC} \frac{l_{SC}}{t_{SC}}$,

na qual t_{sc} é a espessura do semicondutor. A Figura 2.4 mostra a magnetorresistência

calculada [20] em função de r_b^* usando parâmetros típicos do Co e GaAs para três valores de t_{SC} / l_{SC} , respectivamente 10^{-2} , 10^{-1} e 1. Claramente é prevista uma TMR significativa para um grande intervalo de valores de resistência de interface.

As previsões teóricas atuais indicam que o principal obstáculo para a transferência direta de spin de um eletrodo ferromagnético metálico para um semiconductor origina-se na grande diferença entre as condutividades dos materiais, que somente pode ser remediada através da inserção de um contato túnel. A solução que aparece naturalmente é a escolha adequada dos materiais para que ocorra a formação da barreira Schottky no contato FM/SC.

2.III – Formação da Barreira Schottky

A barreira Schottky [35] pode ser formada no acoplamento entre estruturas com densidades eletrônicas muito diferentes. O exemplo que consideraremos a seguir é o contato metal-semiconductor que serve aos propósitos dos materiais envolvidos no estudo apresentado neste capítulo. Para a descrição da formação da barreira Schottky, considera-se que metal e semiconductor são perfeitamente cristalinos e que a região de contato é absolutamente abrupta e planar.

A Figura 2.5-a mostra uma representação das estruturas eletrônicas de um metal e de um semiconductor do tipo n quando separadas. A posição da energia de Fermi de elétron livre é dada relativamente ao vácuo para ambos os materiais. Quando as duas estruturas são acopladas, um rearranjo de cargas deve acontecer para que o equilíbrio do nível de Fermi seja alcançado nos dois lados da estrutura. Neste caso, elétrons são

deslocados do semiconductor para estados vazios na banda de condução do metal (a função trabalho do metal é maior que a do semiconductor: $W_M > W_S$). Como resultado, uma região na interface do semiconductor torna-se positivamente carregada. O contrário ocorre no lado do metal. Esta dupla camada carregada dá origem a um potencial eletrostático que atua contra o fluxo de elétrons a partir do SC para o metal. Nesta região a barreira de potencial cresce até que os elétrons não possam mais ser transferidos para o metal.

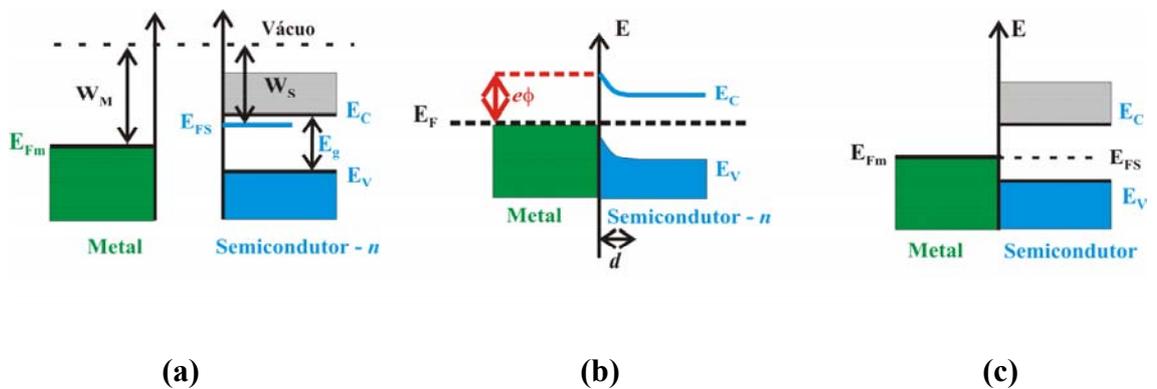


Figura 2.5 – (a) Diagrama de banda isolado de um metal e um semiconductor do tipo n . Suas funções trabalho (W_M e W_S) e energias de Fermi (E_{Fm} e E_{FS}) relativas ao vácuo estão indicadas. Desde que o semiconductor é dopado com doadores, seu nível de Fermi é próximo à banda de condução E_C . A banda de valência e a energia do *gap* são indicadas por E_V e E_g . (b) O diagrama de banda no equilíbrio de uma interface metal semiconductor. Na figura, ϕ é o potencial de contato e d é a largura da camada barreira. (c) O diagrama de banda de uma interface metal/semiconductor intrínseco no qual o efeito de transferência de carga é ignorado. A diferença de energia entre o nível de Fermi do semiconductor E_{FS} e o fundo da banda de condução E_C é a altura da barreira Schottky.

A Figura 2.5-b apresenta um diagrama ilustrativo do resultado de equilíbrio caracterizado pela camada barreira com largura d . No lado metálico, o gradiente de potencial é desprezível visto que a densidade eletrônica num condutor é muito alta ($\sim 10^{24} \text{ cm}^{-3}$), levando os elétrons a se mover facilmente de uma região de alta densidade a uma de baixa. Nenhum gradiente de potencial é formado. O potencial de contato formado na interface ϕ é dado por:

$$\phi = \frac{eN_d d^2}{2\epsilon_0 \epsilon} \quad (2.3)$$

na qual e é a carga eletrônica, N_d é a concentração de doadores e ϵ_0 e ϵ são as constantes dielétricas do vácuo e do semicondutor respectivamente. Se a concentração de dopante no semicondutor é pequena ($< 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), o efeito de curvatura de banda e sua contribuição à barreira de potencial $e\phi$ é pequena, particularmente para materiais com constante dielétrica grande (eq. 2.3). Neste caso, a altura da barreira é dada pela diferença em energia do nível de Fermi do semicondutor E_{FS} e o fundo de sua banda de condução E_c (Figura 2.5-c). Ambas energias são parâmetros intrínsecos do semicondutor e, nesta aproximação simples, é independente da espécie do metal. Entretanto, este modelo é apenas qualitativo e valores de altura de barreira devem ser obtidos de cálculos de primeiros princípios ou experimentos.

Desta forma, de acordo com as previsões teóricas [19, 20], tricamadas de tipo junções túnel formadas por materiais FM e SC que apresentem a formação de barreira Schottky em suas interfaces aparecem como boas candidatas ao estudo de transporte polarizado em spin no âmbito da spintrônica. Na seqüência, serão apresentados sinteticamente alguns dos modelos que regem o transporte em junções túnel magnéticas FM/SC/FM.

2.IV – O Efeito Túnel

A idéia de De Broglie da relação onda-matéria sugere uma notável consequência, o efeito túnel. Na mecânica clássica, quando uma partícula caracterizada por uma energia E encontra uma barreira de potencial V , ela tem probabilidade igual a

um de ser refletida se $E < V$, ou transmitida se $E > V$. Na mecânica quântica, à cada partícula está associada uma função de onda $\psi(x, t)$. A probabilidade da partícula ser encontrada na coordenada $x + dx$ é dada por $P(x, t)dx = \psi^*(x, t) \psi(x, t)dx$. A dualidade onda-partícula permite probabilidades não nulas de uma partícula com $E < V$ penetrar em regiões de potencial proibidas classicamente bem como de transmissão através do potencial. O fenômeno de transmissão de uma partícula através de uma barreira de potencial com energia $E < V$ é conhecido como efeito túnel [36].

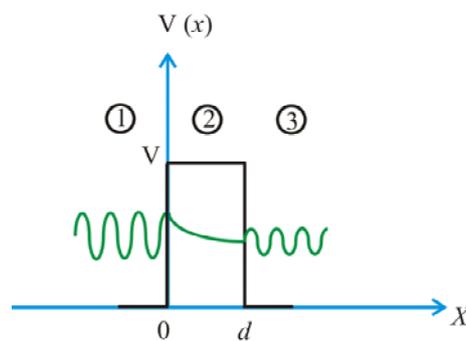


Figura 2.6 – Barreira de potencial quadrada com altura V e largura d . O elétron caracterizado pela função de onda incidente pela região 1 tem uma probabilidade não nula de atravessar a barreira de potencial na região 2 por efeito túnel e ser transmitido à região 3.

Para um perfil de potencial como o da Figura 2.6, a solução da equação de Schrödinger unidimensional independente do tempo

$$\left(\left[\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + (E_x - V) \right] \psi(x) = 0 \right) \quad (2.4)$$

nas regiões 1, 2 e 3 do perfil de potencial pode ser escrita, no caso de $E_x < V$ (efeito túnel), como:

$$\psi_1 = A \exp(ik_1x) + B \exp(-ik_1x) \quad \text{para } x < 0 \text{ (região 1)} \quad (2.5)$$

$$\psi_2 = C \exp(k_2x) + D \exp(-k_2x) \quad \text{para } 0 < x < d \text{ (região 2)} \quad (2.6)$$

$$\psi_3 = F \exp(ik_3x) \quad \text{para } x > d \quad (2.7)$$

nas quais $k_{1,3} = \sqrt{\frac{2mE_{1,3}}{\hbar^2}}$ e $k_2 = \sqrt{\frac{2m(V - E_1)}{\hbar^2}}$. As funções ψ_1 , ψ_2 e ψ_3 descrevem as ondas incidente e refletida na região 1, evanescente incidente e refletida na região 2 e transmitida na região 3 respectivamente. Foi admitido que a onda refletida na região 3 tem amplitude desprezível. Escrevendo as condições de continuidade de ψ e sua derivada em $x = 0$ e $x = d$, o resultado mais interessante a ser obtido é a razão T entre o fluxo de probabilidade transmitida ($x > d$) e o fluxo de probabilidade incidente sobre a barreira. Obtemos:

$$T = \left| \frac{A}{F} \right|^2 \approx \frac{16k_1k_3k_2^2}{(k_1^2 + k_2^2)(k_3^2 + k_2^2)^2} \exp[-2k_2x] \quad (2.8)$$

O resultado mostra que a mecânica quântica quando aplicada à este problema, ao contrário da teoria clássica, indica uma probabilidade de transmissão não nula e com decaimento exponencial na largura da barreira de potencial.

2.V – O Modelo de Jullière

O efeito de tunelamento dependente de spin (TDS) foi primeiramente observado por Tedrow e Meservey [24]. Eles mediram a polarização da corrente emergente de vários eletrodos magnéticos através de processo túnel por barreiras de alumina e detectando a polarização usando filmes supercondutores. A partir destes resultados um avanço importante foi alcançado por Jullière [25]. Esse autor estabeleceu uma relação simples entre a magnetorresistência túnel e a polarização dos eletrodos. Em seus experimentos Jullière substituiu o eletrodo supercondutor de Tedrow e Meservey

por outro eletrodo ferromagnético formando uma estrutura de junção túnel magnética FM/I/FM. Com esta substituição esperava-se usar o deslocamento em energia das bandas devido à interação de *exchange* para medir a polarização da corrente túnel. Neste caso, a corrente túnel dependeria da orientação relativa das magnetizações dos eletrodos ferromagnéticos dando origem à TMR. Utilizando eletrodos de Fe e Co (campos coercivos distintos) e barreira de Ge, Jullière observou uma TMR máxima de 14 % em baixa temperatura com forte dependência com a tensão aplicada, como mostra a Figura 2.7. A rápida diminuição da TMR foi atribuída ao espalhamento dependente de spin nas interfaces.

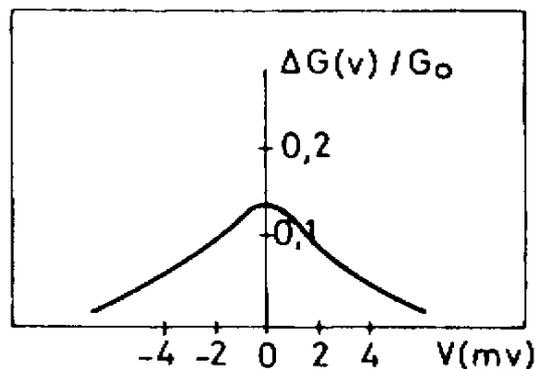


Figura 2.7 – A demonstração experimental original do efeito de TMR. A mudança relativa de condutância devido à um campo magnético versus tensão aplicada em uma junção Fe/Ge/Co em 4.2 K [25].

Jullière admitiu duas hipóteses para interpretar seus resultados: 1) o spin eletrônico é conservado durante o processo de tunelamento; 2) a condutância para uma orientação particular de spin é proporcional ao produto da densidade de estados (DOS) efetiva dos dois eletrodos ferromagnéticos, ou seja, que participa do tunelamento. A primeira hipótese implica em que o tunelamento de elétrons com spin *up* e *down* são dois processos independentes e portanto a condutância pode ser descrita pelo modelo de dois canais como no caso da GMR. Assim, elétrons originando-se do ferromagneto 1

(FM1) são aceitos por estados vazios e com mesmo spin no ferromagneto 2 (FM2). A situação é esquematizada na Figura 2.8.

Quando os dois filmes FM estão magnetizados paralelamente, elétrons com spins majoritários (minoritários) atravessam a barreira por tunelamento para estados vazios majoritários (minoritários) do outro eletrodo. Quando os filmes são magnetizados antiparalelamente, as identidades majoritárias e minoritárias são invertidas e elétrons majoritários do FM 1 ocuparão estados vazios minoritários no FM 2 e vice-versa. Esta situação é a de menor condutância pois cada canal de spin vai encontrar uma menor densidade de estados disponíveis no segundo eletrodo FM.

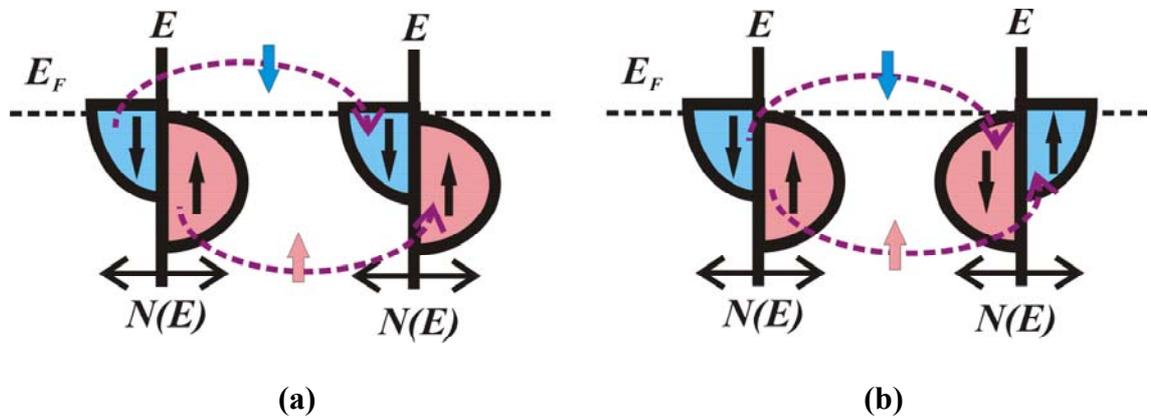


Figura 2.8 – Tunelamento dependente de spin nas configurações de magnetização paralela (a) e antiparalela (b).

A segunda hipótese permite escrever as condutâncias para alinhamentos paralelo e antiparalelo das magnetizações dos eletrodos, G_P e G_{AP} , como sendo:

$$G_P \propto \rho_1^\uparrow \rho_2^\uparrow + \rho_1^\downarrow \rho_2^\downarrow \quad (2.9)$$

$$G_{AP} \propto \rho_1^\uparrow \rho_2^\downarrow + \rho_1^\downarrow \rho_2^\uparrow \quad (2.10)$$

nas quais ρ_i^\uparrow e ρ_i^\downarrow são as DOS efetivas de elétrons participantes do tunelamento dos eletrodos ferromagnéticos 1 e 2 ($i = 1$ e 2) para elétrons majoritários e minoritários. A magnetorresistência túnel pode ser definida como:

$$TMR \equiv \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (2.11)$$

Usando as equações 2.9 e 2.10 podemos escrever a fórmula de Jullière para a TMR:

$$TMR = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (2.12)$$

a qual está escrita em função das polarizações efetivas dos eletrodos ferromagnéticos

$$P_i = \frac{\rho_i^{\uparrow} - \rho_i^{\downarrow}}{\rho_i^{\uparrow} + \rho_i^{\downarrow}} \quad (2.13)$$

Este simples modelo qualitativo proposto por Jullière estimulou pesquisas em JTMs, sendo aplicado ainda hoje como uma primeira aproximação de referência para a correlação entre TMR e polarização de spin de ferromagnetos em experimentos envolvendo junções túnel magnéticas. Entretanto, a experiência mostrou ao longo do tempo que modelos mais precisos são necessários para descrever o transporte eletrônico em heteroestruturas.

2.VI – O Modelo de Slonczewski

Slonczewski [37] realizou a primeira consideração teórica de maneira acurada do problema da magnetorresistência túnel. Ele argumentou que devido ao fato que na prática a maioria das barreiras são relativamente permeáveis (baixo potencial ou espessura), as funções de onda eletrônicas se sobrepõem em seu interior e esta sobreposição deve ser considerada através do sistema como um todo. Slonczewski considerou o tunelamento entre dois ferromagnetos idênticos separados por uma barreira retangular e admitiu que os FMs podiam ser descritos por duas bandas

parabólicas deslocadas rigidamente em energia uma com relação à outra (spin *up* e *down*). Impondo uma simetria translacional perfeita da JTM ao longo do eixo de condução e sobrepondo as funções de onda eletrônicas através de toda a junção, ele resolveu a equação de Schrödinger para determinar a condutância como função da orientação relativa dos eletrodos FMs:

$$G(\theta) = G_0(1 + P^2 \cos\theta) \quad (2.14)$$

$$G_0 = \frac{\kappa}{\hbar d} \left(\frac{e\kappa(\kappa^2 + k_\uparrow k_\downarrow)(k_\uparrow + k_\downarrow)}{\pi(\kappa^2 + k_\uparrow^2)(\kappa^2 + k_\downarrow^2)} \right)^2 \exp[-2\kappa d] \quad (2.15)$$

A condutância é uma função linear do co-seno do ângulo entre as magnetizações dos filmes. A polarização efetiva P do tunelamento eletrônico depende agora da altura da barreira U_0 por um vetor de onda κ na barreira:

$$P = \frac{k^\uparrow - k^\downarrow}{k^\uparrow + k^\downarrow} \frac{\kappa^2 - k^\uparrow k^\downarrow}{\kappa^2 + k^\uparrow k^\downarrow} \quad (2.16)$$

com

$$\kappa^2 = (2m/\hbar^2)(U_0 - E_F) \quad (2.17)$$

O primeiro fator na equação 2.16 é a magnitude do vetor de onda de Fermi para um canal de spin, proporcional à densidade de estados ao nível de Fermi e idêntica à polarização obtida por Jullière (eq. 2.13). O segundo termo introduz a dependência com a altura da barreira através de κ da equação 2.17. No limite de altas energias de barreira, a polarização torna-se igual ao modelo de Jullière. No caso oposto o resultado é muito diferente podendo ser invertido o sinal de P como mostra a Figura 2.8. O modelo de Slonczewski, superpondo as funções de onda eletrônicas através de toda a estrutura túnel consegue explicar de forma plausível as observações de dependência de TMR com a espessura, altura e material da barreira [28]. O modelo é a primeira indicação importante de que a polarização de spin da condutância em JTMs não é

somente uma propriedade intrínseca dos ferromagnetos mas sim da estrutura túnel como um todo [38].

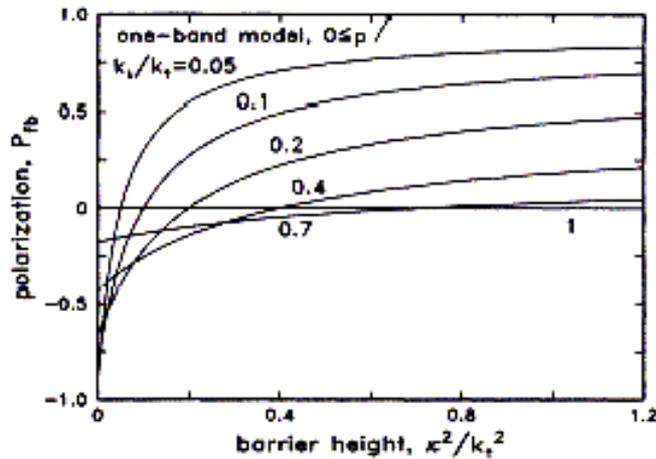


Figura 2.9 – Polarização efetiva P_{fb} do efeito de válvula magnética, equações 2.14 e 2.16. Para Fe, Co, Ni e suas ligas, a altura da barreira em eV é por volta de cinco vezes a abscissa κ^2 / k_t^2 (ref. 37).

2.VII – O Caso da Junção Epitaxial Fe/ZnSe/Fe

Uma descrição realística do tunelamento dependente de spin precisa considerar de forma acurada as propriedades magnéticas, atômicas e eletrônicas das junções túnel magnéticas. Modelos de elétrons livres como o descrito por Slonczewski, ignoram a estrutura de multi-bandas eletrônicas dos ferromagnetos e suas interfaces com o semiconductor ou isolante bem como as estruturas de banda complexas da barreira que determinam quais bandas eletrônicas são eficientes no tunelamento.

Métodos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional de densidade na aproximação de densidade local de spin para a estrutura eletrônica e a fórmula de Landauer-Büttiker para a condutância proporcionam a base para cálculos precisos de tunelamento dependente de spin em junções túnel magnéticas. Esta

aproximação é interessante devido à descrição realística da estrutura eletrônica de multibandas, levando em conta o caráter e a polarização de spin dos estados eletrônicos dos eletrodos ferromagnéticos, além da variação de potencial através da barreira e seus estados evanescentes [38].

Para JTMs periódicas no plano paralelo à interface FM/SC, o momento transversal do elétron k_{\parallel} é conservado e a condutância túnel pode ser representada como uma soma sobre todos os momentos transversais pela fórmula de Landauer-Büttiker implementada para elétrons de Bloch [39]:

$$G = \frac{e^2}{h} \sum_{k_{\parallel}} T(k_{\parallel}) \quad (2.18)$$

na qual G é a condutância por canal de spin e $T(k_{\parallel})$ é o coeficiente de transmissão. Descrevendo elétrons como ondas de Bloch e usando a equação 2.18 e o método de *Layered Korringa-Kohn-Rostoker* (LKKR), MacLaren et al. [39, 40] calcularam a estrutura eletrônica e a condutância túnel em junções totalmente epitaxiais de Fe(001) / ZnSe(001) / Fe(001).

MacLaren e seus colaboradores encontraram que a assimetria em spin da condutância cresce dramaticamente com o aumento da espessura da barreira de ZnSe como mostra a Figura 2.10-a. O decréscimo acentuado das condutâncias minoritária e antiparalela comparadas com o canal majoritário leva à uma condutância túnel dominada por elétrons majoritários para grandes espessuras. O resultado é uma TMR que se aproxima da unidade como apresentado na Figura 2.10-b.

Foi demonstrado por MacLaren et al., que a diferença entre as taxas de decaimento para canais de spin majoritários e minoritários são resultantes da simetria dos estados de Bloch no nível de Fermi, os quais possuem eficiências de injeção (e extração) e taxas de decaimento distintas no processo de tunelamento através da

barreira. Para barreiras com espessuras relativamente grandes a condutância é dominada por estados em $k_{\parallel} = 0$ [39, 40]. MacLaren et al. analisaram seus resultados em termos da densidade de estados nos eletrodos e tunelamento através da barreira em $k_{\parallel} = 0$, como mostra a Figura 2.11.

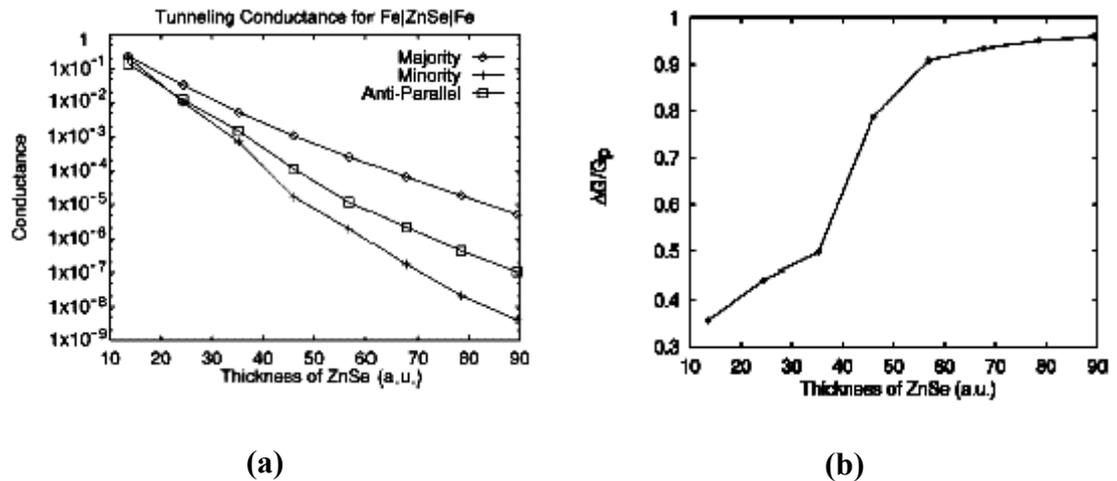
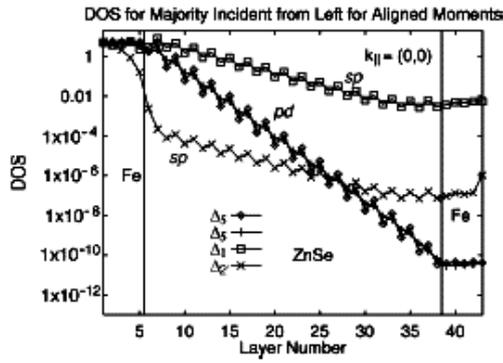
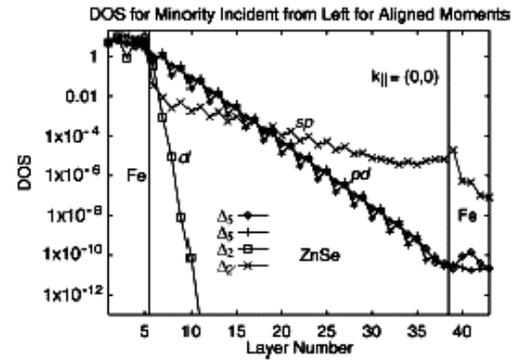


Figura 2.10 – (a) Condutância túnel em unidades de e^2/h para os canais de spin majoritários e minoritários no caso de alinhamento paralelo das camadas de Fe e para um canal de spin no caso de alinhamento antiparalelo. (b) Magnetoresistência em função da espessura de ZnSe para a tricamada Fe/ZnSe/Fe. [J. M. MacLaren et al., ref. 40]

A Figura 2.11 mostra que existem três comprimentos de penetração distintos associados com a característica de momento angular das bandas no interior da barreira. O decaimento das funções de onda eletrônicas é menor para bandas de caráter *s* e maior para bandas com caráter único *d*. Além dos diferentes decaimentos, a facilidade de injeção e extração depende do caráter da banda no eletrodo. Por exemplo, no canal majoritário, por ser compatível com o caráter *s*, a banda Δ_1 acopla-se eficientemente com o estado *sp* da barreira e assim domina a condutância. Uma condutância muito menor é observada para estados minoritários na Figura 2.11-b como consequência de que a banda Δ_1 não está presente no eletrodo de Fe ao nível de Fermi.



(a)



(b)

Figura 2.11 –Densidade de estados calculada em função da espessura da barreira de ZnSe na condição de alinhamento paralelo dos eletrodos de Fe para cada estado de Bloch em $k_{\parallel} = 0$. Em (a) estados majoritários e em (b) os minoritários.[J. M. MacLaren et al., ref. 40]

Desta forma, MacLaren et al. concluíram que a esperada dependência em spin da corrente de tunelamento pode ser deduzida da simetria dos estados de Bloch ao nível de Fermi. As bandas dos eletrodos com caráter *s* podem se acoplar eficientemente através da interface e decair mais lentamente no interior da barreira. Para Fe, Co e Ni, os estados majoritários ao nível de Fermi possuem maior caráter *s* que os estados minoritários, os quais tendem a possuir maior caráter *d*. Assim, a condutância de elétrons majoritários é maior que a de elétrons minoritários, resultando em um menor decaimento com a espessura da barreira. Isto explica a hipótese anterior de Stearns [41] que propôs que as bandas mais dispersivas são decisivas para o processo de tunelamento. O trabalho de MacLaren et al. aponta na direção de que a assimetria em spin da condutância de tunelamento deveria depender da face cristalina do substrato. Uma análise da estrutura de banda do Fe nas direções [100], [111], e [110] mostra que todas estas possuem bandas majoritárias com caráter *s* presente. Com exceção da direção [100], a banda com esta simetria também cruza a energia de Fermi para o canal

minoritário. Desta forma a direção [100] deve exibir a maior assimetria em spin na condutância túnel.

Resultados experimentais obtidos por Gustavsson et al. [42] em junções epitaxiais Fe/ZnSe/FeCo mostraram uma variação de 16 % da magnetorresistência túnel em baixa temperatura, um valor aquém ao estimado por MacLaren. De forma geral, a descrição quantitativa é complicada pois as propriedades de transporte dependem exponencialmente das características da barreira bem como são sensíveis à rugosidade interfacial e desordem [38] como veremos na próxima seção.

2.VIII – Modelo Para Desordem na Barreira

Normalmente, as junções túnel magnéticas atualmente fabricadas possuem grande quantidade de desordem em todo seu conjunto, ou seja, eletrodos, barreiras e suas interfaces. Tais desordens são representadas por interdifusão ou rugosidades interfaciais, impurezas, defeitos de empilhamento atômico e contornos de grãos. A magnetorresistência túnel sofre a influência de tais mecanismos por: mudanças drásticas de estruturas atômicas e eletrônicas nas interfaces; tunelamento assistido por defeitos e/ou impurezas especialmente em barreiras amorfas mas também em junções epitaxiais e; desordem nos eletrodos levando à combinações de estados eletrônicos *bulk* e interfaciais [23, 27, 28, 38].

Como discutido no caso da junção epitaxial Fe/ZnSe/Fe, para um sistema perfeito é importante identificar os estados *bulk* do FM que estão acoplados com estados de menor taxa de decaimento na barreira, estados estes que dominam o processo de tunelamento. Em junções desordenadas, possíveis estados interfaciais e defeitos no

eletrodo FM podem levar os estados de Bloch do eletrodo com maior probabilidade de propagação através da barreira à se acoplarem com outros estados, proporcionando canais adicionais de condução. Nesta condição, estados que não participariam do transporte túnel em junções perfeitas podem interagir com estados de provável condução através da barreira, participando do processo túnel e controlando a TMR em junções com alguma desordem. No caso em que as junções são epitaxiais e cujas propriedades atômicas e eletrônicas interfaciais se mantenham pouco alteradas, estas contribuições devem ser pequenas. Na barreira, efeitos de desordem podem afetar dramaticamente o tunelamento dependente de spin. A presença de desordem alarga as bandas de valência e condução do semiconductor/isolante e cria estados eletrônicos localizados no *gap* das bandas. De acordo com Slonczewski [37], o alargamento das bandas reduz a barreira de potencial efetiva para o tunelamento, degradando a polarização transmitida através da junção.

O efeito mais importante é devido à formação de estados localizados de defeitos ou impurezas na barreira. Se estes estados possuírem energias próximas ao nível de Fermi, eles contribuirão para o transporte através do tunelamento ressonante [38, 43]. Uma ferramenta elegante e poderosa para descrever o efeito de tunelamento ressonante, coerente e incoerente, é a fórmula de Breit-Wigner, desenvolvida no contexto de reações nucleares [44]. Próximo à ressonância, podemos escrever o coeficiente de transmissão na forma de Breit-Wigner, o que proporciona uma expressão analítica em termos do conjunto de parâmetros que caracterizam a ressonância como as larguras de decaimento parciais e a energia de ressonância [45].

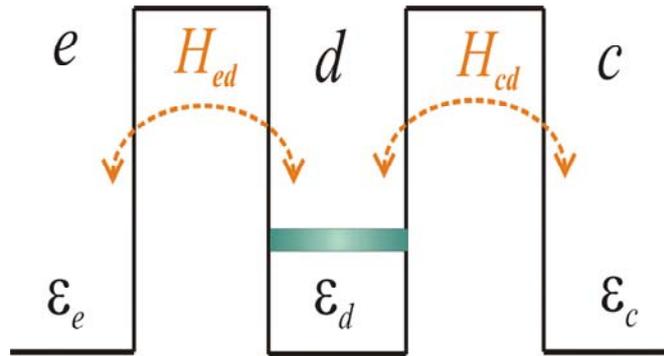


Figura 2.12 – Diagrama esquemático do potencial de dupla barreira utilizada no modelo de Hamiltoniano de transferência. Na figura são identificadas as regiões do emissor (e), estado localizado ou poço ressonante (d) e coletor (c) e suas energias características ϵ_e , ϵ_d e ϵ_c . H_{ed} e H_{cd} são os Hamiltonianos de transferência entre emissor e poço e entre poço e coletor respectivamente.

Para entender as conseqüências do tunelamento ressonante em junções túnel magnéticas, consideraremos um modelo de tunelamento via estado de defeito/impureza localizado na barreira. Esta situação pode ser tratada como um problema de dupla barreira análogo à formação de barreira Schottky nas interfaces Fe/ZnSe e ZnSe/Fe. Estados de defeito descrevem regiões classicamente permitidas na barreira. Para uma junção com um estado localizado na barreira, caracterizado pela energia ϵ_d como mostra a Figura 2.12, podemos utilizar o método de Hamiltoniano de transferência para descrever o tunelamento ressonante coerente. Neste caso temos uma solução analítica do problema na forma de Breit-Wigner [46]. Neste método, a estrutura de tunelamento ressonante é dividida em três regiões: emissor (e), poço ressonante ou estado localizado (d) e coletor (c). A estrutura de duplo potencial pode ser descrita por uma única barreira, sendo que a transferência eletrônica entre emissor e coletor através do tunelamento pelo estado localizado é descrita pelo Hamiltoniano de transferência de tunelamento (H_{total}). Nas equações a seguir, serão omitidos os sub-índices $k_{//}$ para simplificar a notação, ficando estes subentendidos.

$$H_{total} = H_e^0 + H_c^0 + H_d \quad (2.19)$$

e

$$H_d = H_d^0 + H_{ed} + H_{cd} + H_{int} \quad (2.20)$$

nas quais H_e^0 , H_c^0 e H_d^0 são os Hamiltonianos de elétrons livres no emissor, coletor e estado localizado, dados por:

$$H_e^0 = \sum_{k_e} \varepsilon_{k_e} a_{k_e}^+ a_{k_e} \quad (2.21)$$

$$H_c^0 = \sum_{k_c} \varepsilon_{k_c} a_{k_c}^+ a_{k_c} \quad (2.22)$$

$$H_d^0 = \sum_{k_d} \varepsilon_{k_d} a_{k_d}^+ a_{k_d} \quad (2.23)$$

nas quais ε_{k_e} e ε_{k_c} são as energias eletrônicas no emissor e coletor e ε_{k_d} é a energia do estado ressonante, respectivamente ε_e , ε_c e ε_d na Figura 2.12. Nos Hamiltonianos 2.21 – 2.23, a_k^+ e a_k são os operadores de criação e aniquilação para elétrons. Na equação 2.20, H_{int} é um Hamiltoniano que descreve possíveis interações dos elétrons no poço quântico do estado localizado e H_d é o Hamiltoniano total de elétrons no poço, incluindo termos de tunelamento entre emissor(coletor) e estado localizado, $H_{ed}(H_{cd})$ dados por:

$$H_{ed} = \sum_{k_e} V(k_e, k_d) a_{k_e}^+ a_{k_d} \quad (2.24)$$

e

$$H_{cd} = \sum_{k_c} V(k_c, k_d) a_{k_c}^+ a_{k_d} \quad (2.25)$$

nas quais $V(k_e, k_d)$ e $V(k_c, k_d)$ são os elementos de matriz de tunelamento entre os reservatórios e o estado localizado.

Neste formalismo, utilizando-se a função de Green dos elétrons no poço quântico, g_d , a probabilidade de transmissão pode ser encontrada como sendo:

$$T(k_e) = -\sum_{k_c} \text{Im} \langle k_c | H_{cd} g_d H_{ed} | k_e \rangle = -\sum_{k_c} \text{Im} \langle k_c | H_{cd} \frac{1}{E(k_e) - i\delta - H_d} H_{ed} | k_e \rangle$$

$$T(k_e) = -\sum_{k_e} \sum_{k_d} \text{Im} \frac{\langle k_c | H_{cd} | k_d \rangle \langle k_d | H_{ed} | k_e \rangle}{E(k_e) - E(k_d) - \sum_d (k_d, E(k_e))} \quad (2.26)$$

na qual Σ_d é a auto-energia dos elétrons no poço devido ao tunelamento e outros termos de interação. Podemos então escrever a probabilidade de tunelamento ressonante como sendo:

$$t_{ec}(\varepsilon_{k_e}) = \frac{\Gamma_e \Gamma_c}{(\varepsilon_{k_e} - \varepsilon_{k_d})^2 + (\Gamma_e + \Gamma_c)^2} \quad (2.27)$$

na qual

$$\Gamma_e = \sum_{k_e} |V(k_e)|^2 \delta(\varepsilon_{k_d} - \varepsilon_{k_e}) \quad \Gamma_c = \sum_{k_c} |V(k_c)|^2 \delta(\varepsilon_{k_d} - \varepsilon_{k_c}) \quad (2.28)$$

Desta forma, em temperatura nula, de acordo com a equação de Landauer $G = (2e^2/h)t(k)$ [47], utilizando a equação 2.27 e re-nomeando as energias conforme a Figura 2.12, a condutância de tunelamento ressonante na forma de Breit-Wigner é dada por:

$$G_d = \frac{4e^2}{h} \frac{\Gamma_e \Gamma_c}{(\varepsilon_e - \varepsilon_d)^2 + (\Gamma_e + \Gamma_c)^2} \quad (2.29)$$

Na equação 2.29, o termo de energia ε_e inclui a energia de Fermi E_F somada à energia devido a uma tensão aplicada (eU). Os termos Γ_e e Γ_c são interpretados como as taxas de transferência eletrônicas do estado de defeito/impureza para os eletrodos emissor e coletor. Próximo à ressonância ($\varepsilon_e \sim \varepsilon_d$), a eq. 2.29 prevê uma forte variação da condutância em função da energia do ε_e , mostrada na Figura 2.13. Para o caso de barreiras simétricas ou $\Gamma_e = \Gamma_c$, temos transmissão(condutância) máxima próximo à ressonância como mostra a Figura 2.13-a. No caso de estruturas assimétricas, temos que $\Gamma_e \neq \Gamma_c$ e a probabilidade de transmissão diminui (Fig. 2.13-b). No caso de junções

magnéticas como será descrito adiante, G_d pode ser tomada como a condutância por canal de spin. O resultado da Figura 2.13 mostra a importância da desordem na barreira para a condutância em estruturas túnel.

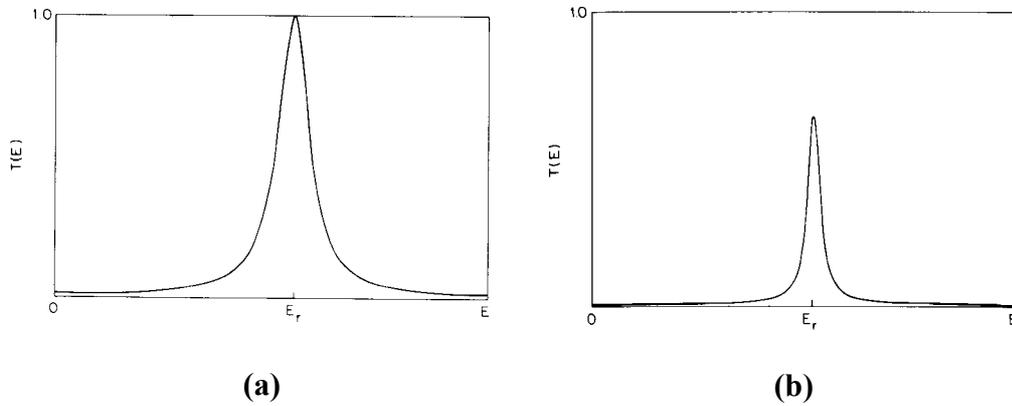


Figura 2.13 – (a) Coeficiente de transmissão versus energia para uma dupla barreira simétrica mostrando total transmissão ($\Gamma_e = \Gamma_c$) [45]. (b) Caso da dupla barreira assimétrica mostrando transmissão parcial ($\Gamma_e \neq \Gamma_c$) [45]. Na Figura, E_r e $T(E)$ são equivalentes à ε_d e $t_{ec}(\varepsilon_{ke})$ na notação utilizada.

Desta forma, podemos concluir que o transporte polarizado em spin não é somente determinado pelas propriedades dos ferromagnetos isolados, mas também depende das estruturas atômicas e eletrônicas da junção vista como um todo, incluindo a barreira semicondutora/isolante e suas interfaces com os eletrodos ferromagnéticos. É importante lembrar o fato de que na prática as estruturas não são perfeitas e defeitos devem ser considerados na análise das propriedades de transporte, como demonstrado experimentalmente no Capítulo 5. Os nossos resultados de transporte túnel polarizado para junções epitaxiais Fe/ZnSe/Fe apresentam este efeito.

Capítulo 3 – Junções Túnel Magnéticas Epitaxiais Fe/ZnSe/Fe

O Crescimento

3.1 – Introdução

No contexto do transporte polarizado em spin em heteroestruturas do tipo junções túnel magnéticas existem desafios que devem ser superados para a implementação das funcionalidades propostas pela spintrônica. A existência dos efeitos de desordem nestes sistemas, conforme discutido no Capítulo 2, indica a importância da exploração de heteroestruturas consideradas ideais, livres de defeitos. Obviamente, o adjetivo ideal está restrito ao limite prático de fabricação de materiais nanoestruturados. O estudo de estruturas epitaxiais, nas quais a densidade de defeitos em eletrodos e barreira pode ser bastante diminuta, torna-se de fundamental importância.

Para a realização de tais estruturas com baixa densidade de defeitos e boa reprodutibilidade existem problemas práticos no campo de ciência dos materiais que devem ser compreendidos e controlados experimentalmente. Além disto, o controle das

propriedades magnéticas macroscópicas dos eletrodos e microscópicas em suas interfaces com a barreira semicondutora são determinantes para que o transporte polarizado ocorra com eficiência.

A escolha adequada dos materiais integrantes da junção túnel magnética é o primeiro passo. Para JTMs de alta qualidade, é necessário que o material ferromagnético possa crescer de forma epitaxial sobre o semicondutor utilizado e vice-versa. Os materiais devem ser escolhidos de forma que suas estruturas cristalinas sejam compatíveis e com pequena diferença entre seus parâmetros de rede (ou casamentos periódicos que diminuam tal diferença). A relação entre as energias de ligação características dos materiais utilizados e a energia de ligação entre cada espécie é determinante na forma de crescimento, controlando a qualidade cristalina/epitaxial da estrutura [48]. Além disso, é indispensável que as interfaces entre os materiais sejam termodinamicamente estáveis e que não reajam quimicamente. Reações na interface FM/SC podem afetar diretamente as fases magnéticas das camadas FMs, alterando a polarização de spin dos elétrons que participam do transporte túnel. Nessa situação as interfaces podem atuar como centros espalhadores inelásticos em spin nos experimentos de transporte [27]. Um exemplo é o crescimento de Fe sobre GaAs, no qual os átomos de Fe ligam-se com os de As formando um composto que diminui a magnetização por várias camadas monoatômicas na interface [49, 50].

Sob o ponto de vista magnético macroscópico é desejável que as camadas magnéticas permaneçam no estado ferromagnético em temperatura ambiente [13]. Também é necessário que as magnetizações dos eletrodos ferromagnéticos possam, em alguma faixa de campo magnético, estarem alinhadas antiparalelamente [28]. Esta condição deve ser observada para que se obtenha uma variação na corrente túnel em função do campo magnético associada à orientação relativa das magnetizações dos

eletrodos, a qual está relacionada com a variação densidade de estados disponíveis com spin *up* ou *down*. Uma das maneiras de conseguir este alinhamento é a obtenção de campos coercivos diferentes para cada eletrodo FM.

Dentre os diversos materiais possíveis para a fabricação de junções túnel magnéticas FM/SC/FM, utilizamos o Fe como ferromagneto metálico e ZnSe como semicondutor. Na estrutura da JTM, o Fe atua como eletrodo polarizador e detector de spin e o ZnSe como barreira semicondutora. Nossa proposta é a de controlar as características estruturais e magnéticas da estrutura a fim de estudar o acoplamento magnético e transporte túnel polarizado em spin nestas estruturas bem como a compreensão e controle dos fenômenos físicos envolvidos e que possuem interesse crescente na comunidade científica.

3.II– Epitaxia por Feixes Moleculares

As estruturas FM/SC/FM foram preparadas pela técnica de epitaxia por feixes moleculares (MBE – *Molecular Beam Epitaxy*) durante o estágio de 16 meses no Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de Paris (LMCP). MBE [48] é uma técnica versátil de fabricação de nanoestruturas epitaxiais com alta qualidade cristalina, aplicada em semicondutores, metais e isolantes. Os filmes finos cristalizam-se por reações entre feixes atômicos ou moleculares dos elementos constituintes e a superfície de um substrato, que é mantido em uma temperatura adequada ao depósito. Todos estes elementos são mantidos em ultra-alto vácuo ($< 10^{-9}$ torr) garantindo a qualidade da composição dos depósitos. A composição dos filmes crescidos, e sua possível dopagem no caso de semicondutores, dependem da taxa relativa de depósito dos elementos que o

constituem, e portanto, da taxa de evaporação do material. A deposição por MBE é realizada em uma estrutura como a apresentada na Figura 3.1. Basicamente, ela é constituída por uma câmara de ultra alto vácuo na qual estão inseridas as células fonte com suas respectivas janelas de abertura, suporte para amostras com forno na parte posterior, filamentos para medida de pressão interna, fonte e detector RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*) e sistema de resfriamento.

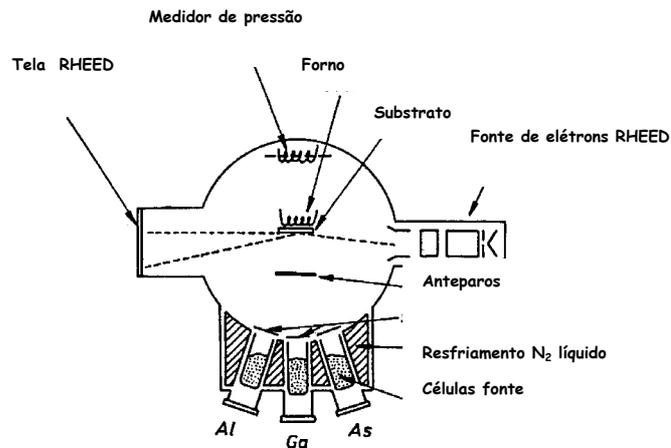


Figura 3.1 – Esquema ilustrativo de uma câmara de deposição MBE [48].

De maneira geral, o processo de crescimento por MBE pode ser resumido nas seguintes etapas: i) a adsorção de átomos ou moléculas projetadas na superfície do substrato pelo aquecimento das células fonte ao ponto de fusão do material nela contido que será depositado; ii) a migração e a dissociação de moléculas adsorvidas na superfície do substrato, aquecido ou não pelo forno acoplado ao porta amostras; iii) a incorporação de átomos em sítios cristalinos energeticamente favoráveis ou a nucleação de ilhas com outros átomos presentes na superfície do substrato ou no filme já epitaxiado e; iv) a sublimação dos átomos não incorporados. Normalmente a taxa de crescimento é controlada de modo que os átomos adsorvidos possam migrar até serem

incorporados na superfície do substrato em sítios de mínima energia, o que possibilita manter uma alta qualidade cristalina. Com a técnica de MBE, espessuras, rugosidade das interfaces e características de superfície dos filmes podem ser controlados em escala atômica [48]. Este controle torna-se fundamental no estudo de sistemas complexos como é o caso de estruturas híbridas ferromagneto/semicondutor, garantindo uma alta reprodutibilidade das amostras.

O LMCP possui um sistema MBE multi-câmaras composto de uma câmara para crescimento de metais e semicondutores II-VI, uma câmara de crescimento III-V, uma câmara de análise equipada com a técnica de *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS), uma câmara para tratamento térmico, uma câmara de introdução de amostras e um microscópio de varredura de tunelamento (*Scanning Tunneling Microscopy* (STM)) *in situ*. Além disso, todas as câmaras de crescimento são equipadas com análise *in situ* por RHEED. Um esquema da estação experimental na qual foram crescidas as amostras é apresentado na Figura 3.2.

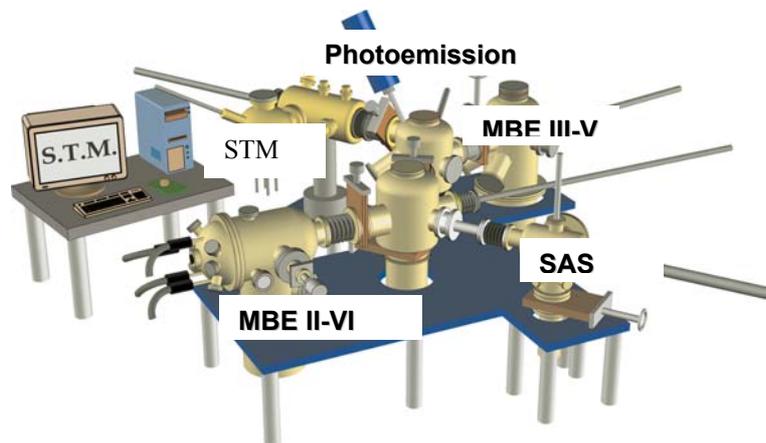


Figura 3.2 – Ilustração esquemática da estação experimental MBE onde foram preparadas as amostras.

3.III – O Fe e o ZnSe

O Fe é um metal que apresenta magnetização espontânea em temperatura ambiente com momento magnético de 2.22 magnetons de Bohr (μ_B). A temperatura de Curie é de 1043 K na fase cristalina cúbica de corpo centrado (BCC) [51], cujo parâmetro de rede é $a_{Fe} = 2.866 \text{ \AA}$ [52]. O ZnSe é um semiconductor intrínseco com *gap* direto de 2.7 eV, cristalizando-se na fase *zincblend* cúbica de face centrada com parâmetro de rede $a_{ZnSe} = 5.668 \text{ \AA}$ [52]. A Figura 3.3 mostra as estruturas cristalinas do Fe, ZnSe e GaAs.

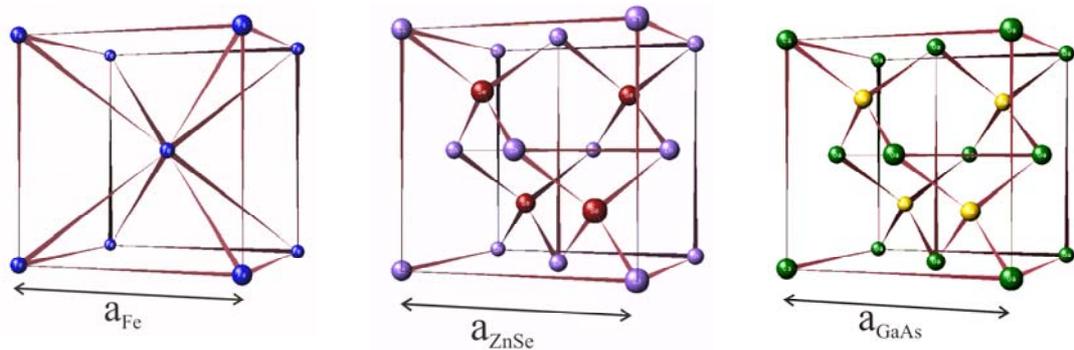


Figura 3.3 – Estruturas cristalinas do Fe (cúbica de corpo centrado), ZnSe (*zincblend*) e GaAs(*zincblend*). Na Figura, átomos e parâmetros de rede estão fora de escala. Para o ZnSe, átomos de Zn e Se estão representados em roxo e vermelho. Para o GaAs, o Ga está em verde e o As em amarelo.

Estes materiais são interessantes para a fabricação de JTMs, pois: i) o ZnSe cresce epitaxial sobre o GaAs ($a_{GaAs} = 5.653 \text{ \AA}$) com pequeno desacordo de rede [52, 53], material utilizado como substrato e de interesse para a tecnologia semicondutora atual. O ZnSe evita reações químicas entre GaAs e Fe [49, 50]; ii) o Fe pode crescer de forma epitaxial com estrutura BCC sobre a estrutura *zincblend* do ZnSe [52], mantendo sua característica ferromagnética em toda a faixa de temperaturas estudadas (10 K – 400 K); iii) O Fe pode ser utilizado como fonte de elétrons polarizados com polarização

medida $P = 0.45$ [27]; iv) Fe e ZnSe apresentam baixa reatividade química em suas interfaces, evitando camadas magneticamente mortas [54]; v) Os dois materiais apresentam baixo desacordo de parâmetros de rede entre si [52], por volta de 1.1 % com $2 a_{\text{Fe}} \times 1 a_{\text{ZnSe}}$; vi) o ZnSe possui uma concentração de portadores dominada por elétrons numa estrutura de banda eletrônica bem conhecida, incluindo estados de defeitos/impureza no *gap* da banda ($E_G = 2.7$ eV) [55]; vii) é possível a transferência coerente de spin através da interface GaAs/ZnSe [56] e; viii) ancoramento eletrônico do nível de Fermi do Fe em 1.6 eV acima do máximo da banda de valência do ZnSe, resultando em uma barreira Schottky de 1.1 eV [57]; ix) investigações teóricas [39, 40] estimaram magnetorresistência túnel de aproximadamente 100 % em junções epitaxiais Fe/ZnSe/Fe devido à dependência da condutância com a compatibilidade das estruturas eletrônicas de eletrodos e barreira conforme discutido no Capítulo 2.

3.IV - Crescimento das JTMs Epitaxiais Fe/ZnSe/Fe

O Fe e o ZnSe são dois dos materiais mais estudados durante os últimos anos no Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de Paris pelo Groupe de Croissance des Matériaux. O crescimento epitaxial das multicamadas Fe/ZnSe/Fe foi feito sobre substratos de GaAs(001) no qual foi crescida epitaxialmente uma camada de ZnSe com o seguinte procedimento: o óxido de proteção do substrato de GaAs é eliminado aquecendo-o em temperaturas por volta de 600 °C. Em seguida uma camada de GaAs é epitaxiada por crescimento clássico na câmara III-V, ou seja, alternando camadas de Ga e As a fim de melhorar a qualidade da superfície do GaAs. Após a preparação do GaAs, a amostra segue para a câmara de crescimento II-VI no qual uma camada de ZnSe é

crescida epitaxialmente. Esta camada é introduzida para evitar a formação de interfaces magneticamente mortas que ocorrem entre o Fe e o GaAs.

A próxima etapa é o crescimento do Fe, que é efetuada abaixo de 200 °C, evitando reações químicas entre Fe e ZnSe. O crescimento do Fe deve ser epitaxial e o menos rugoso possível para evitar o problema das camadas de Fe se tocarem formando um curto-circuito entre os eletrodos bem como o tunelamento de elétrons em algumas regiões favorecidas pela menor espessura de barreira [42]. A melhor qualidade obtida para o crescimento de filmes de Fe foi com taxa de crescimento de aproximadamente 1.4 Å/s (pressão de base $< 3 \times 10^{-10}$ mbar) sobre a superfície rica em Zn c(2x2) do ZnSe.

Uma das dificuldades iniciais para a preparação da amostra foi a espessura da camada de barreira. A rugosidade da primeira camada de Fe impedia a obtenção de boas barreiras com espessuras menores que 50 Å de ZnSe. Como mostrado adiante por meio de medidas de magnetização, o conhecimento atual do crescimento destes materiais permite que este limite seja próximo de 30 Å. Essencialmente, essa limitação provém da rugosidade intrínseca da camada barreira de ZnSe e aos defeitos intrínsecos contidos nessa barreira decorrentes da propagação de defeitos oriundos da densidade de discordâncias do substrato de GaAs.

Após a deposição do Fe é feito o crescimento da camada de ZnSe que serve como barreira entre as camadas ferromagnéticas. A temperatura do substrato é mantida em 200 °C e a célula de Zn é aberta primeiramente, garantindo uma superfície rica em Zn o que proporciona uma melhor condição de crescimento. Em seguida a célula de Se é aberta e o crescimento do ZnSe é realizado em uma taxa de aproximadamente 4 Å/s. Sobre a barreira de ZnSe é crescida a segunda camada de Fe, a qual deve obedecer à condição associada com as propriedades magnéticas da nossa estrutura: o seu campo coercivo (H_c) deve ser diferente da primeira camada.

Para isso, como veremos adiante por medidas magnéticas, são duas as alternativas no caso de eletrodos semelhantes, mantendo-se a taxa de crescimento: 1) diminuindo-se a temperatura durante o crescimento do segundo filme, alterando sua qualidade cristalina em relação ao primeiro ou; 2) A temperatura de 200 °C é mantida e fazemos o segundo filme de Fe mais espesso que o primeiro. A segunda alternativa foi adotada pois o Fe possui melhor qualidade cristalina quando crescido em 200 °C. Para terminar a estrutura, uma camada de proteção de 200 Å de Au é feita em temperatura ambiente. Um esquema da estrutura preparada Fe/ZnSe/Fe pode ser vista na Figura 3.4.

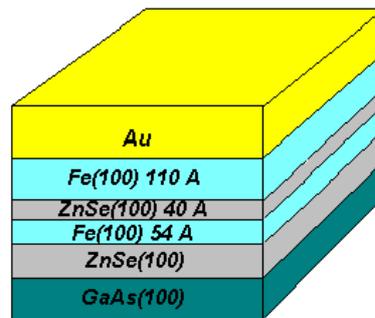


Figura 3.4 - Ilustração de uma multicamada epitaxial Au/Fe(001) (110 Å) / ZnSe(001) (40 Å) / Fe(001) (54 Å) / ZnSe(001) / GaAs(001).

Todo o processo de deposição é monitorado *in situ* por difração RHEED que permite avaliar a qualidade cristalina da frente de crescimento da amostra etapa por etapa. As orientações cristalinas podem ser determinadas através das reconstruções de superfície, características de cada material e que podem ser observadas em diagramas RHEED [48]. A distinção entre os eixos cristalinos [110] e [110] é importante para determinar as anisotropias magnéticas no caso dos filmes de Fe muito finos, os quais apresentam uma grande diferença anisotrópica entre estes eixos em relação ao Fe *bulk* [58]. Para nossos filmes, espessuras no entorno de 50 - 60 Å proporcionam uma superfície lisa e restauram a anisotropia *bulk* do Fe.

Outras informações obtidas a partir dos diagramas RHEED são a velocidade de crescimento, obtido através das oscilações de intensidade do feixe especular quando o crescimento é bi-dimensional, e a evolução dos parâmetros de rede do material que esta sendo depositado, obtido pela análise da distância entre as franjas de difração que correspondem ao parâmetro de rede no espaço recíproco [48]. A Figura 3.5 mostra um diagrama RHEED para um filme de Fe de 10 Å na direção [110]. As franjas de difração finas e intensas são uma indicação da boa qualidade epitaxial do filme de Fe. A ausência de pontos de maior intensidade misturados a estas franjas bem como a ausência de anéis de difração no diagrama indica que o Fe tem um crescimento do tipo bi-dimensional (2D) e apresenta uma única direção de epitaxia respectivamente.

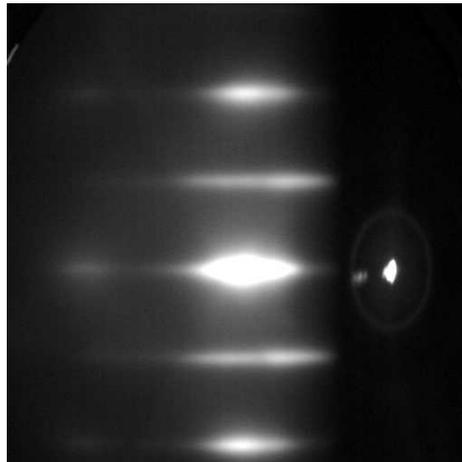


Figura 3.5 – Exemplo de diagrama RHEED da superfície lisa de um filme de 10 Å de Fe mostrando a direção [110].

3.V - Caracterização Microscópica

De maneira geral, algumas das caracterizações microscópicas apresentadas são fruto do desenvolvimento dos estudos destes materiais ao longo do tempo no LMCP. Tais caracterizações foram admitidas como válidas para as amostras Fe/ZnSe/Fe cujos resultados de transporte túnel serão apresentados, visto que as formas de crescimento, as propriedades estruturais e de interfaces são bem conhecidas e reproduzíveis [54, 57]. Neste caso, os resultados serão indicados por suas respectivas referências.

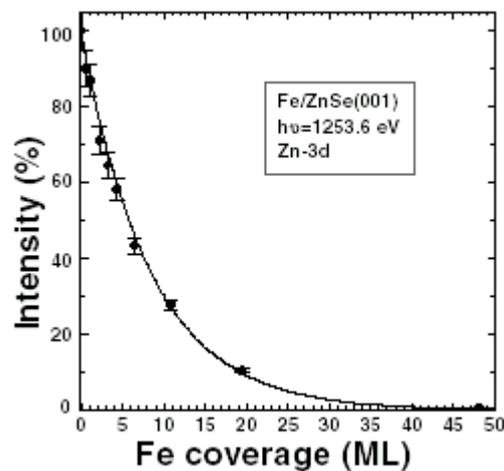


Figura 3.6 - A intensidade do pico 3d do Zn em função da espessura da camada de Fe em uma medida de XPS. O decaimento exponencial ajusta perfeitamente os dados, caracterizando um crescimento 2D camada por camada do Fe sobre ZnSe(001)[M. Marangolo e M. Eddrief, Refs. 54 e 57].

Estudos de *X-ray photoemission spectroscopy* (XPS) apresentados na Figura 3.6 (Marangolo et al. [54] e Eddrief et al. [57]) confirmam as indicações de crescimento 2D dos filmes de Fe sobre ZnSe(001) observadas em diagramas RHEED como o da Figura 3.5. Nos experimentos de XPS, a evolução do sinal 3d do Zn foi observada em função da espessura do Fe depositado, apresentando um decaimento exponencial,

característico de um crescimento 2D camada por camada. Esta informação é importante pois tal modo de crescimento possibilita maior controle de rugosidades interfaciais e ocorrência de *pinholes*.

O estudo da superfície de crescimento através de *Scanning Tunneling Microscopy* (STM) e RHEED trazem informações sobre a superfície de crescimento e atestam que este cresce camada por camada e apresenta baixa rugosidade. Imagens de STM e diagramas RHEED em função da espessura de Fe (1, 3, 5 e 7 monocamadas (ML)) crescido em ZnSe(001) são apresentadas na Figura 3.7 (Marangolo et al. [59]). Para 1 ML, são observadas ilhas de Fe isotrópicas cobrindo a superfície do ZnSe. As ilhas possuem forma de disco com diâmetro de $\sim 30 \text{ \AA}$ e altura de 2 ML. O diagrama RHEED apresenta pontos com maior intensidade ao longo das franjas características do Fe indicando crescimento tridimensional (3D) neste primeiro estágio. Com o aumento da espessura de Fe em (b), (c) e (d), o comportamento 3D nos diagramas RHEED cedem lugar às franjas intensas e estreitas correspondentes ao crescimento 2D do Fe. Para coberturas de 3 ML, as ilhas de Fe apresentam formas retangulares dispostas anisotropicamente com lado maior na direção $[1\bar{1}0]$. A anisotropia do crescimento pode estar relacionada com o favorecimento da coalescência dos átomos de Fe na direção $[1\bar{1}0]$ devido à sua ligação preferencial com átomos de Se na interface [59]. Com o aumento da espessura de Fe, a coalescência torna-se bidimensional, proporcionando uma cobertura lisa com terraços retangulares cobrindo a superfície. Em 7ML a coalescência está completa e o filme de Fe apresenta ordem de longo alcance reduzindo a rugosidade com terraços de 300 \AA de comprimento por 1.6 \AA de altura [59].

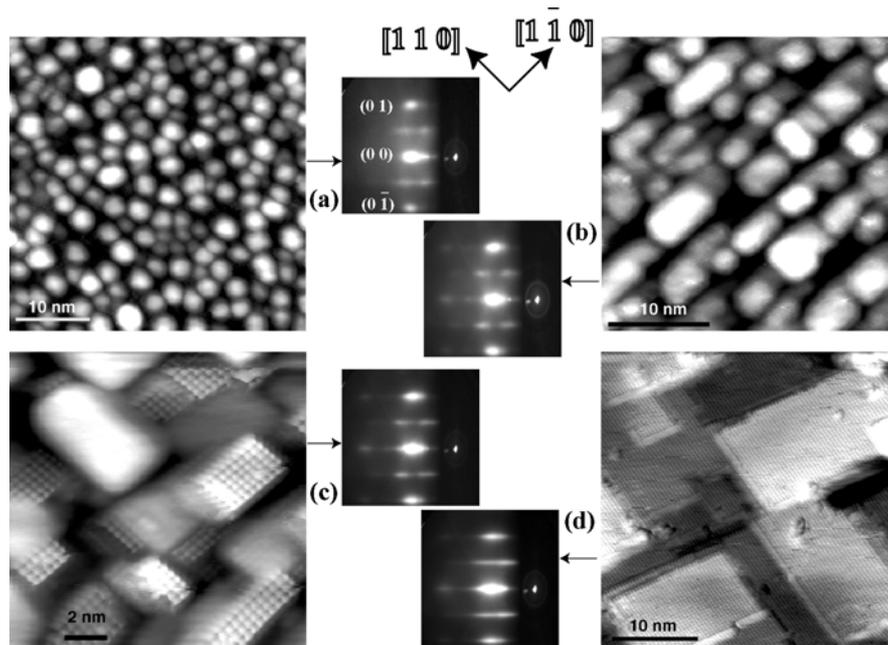
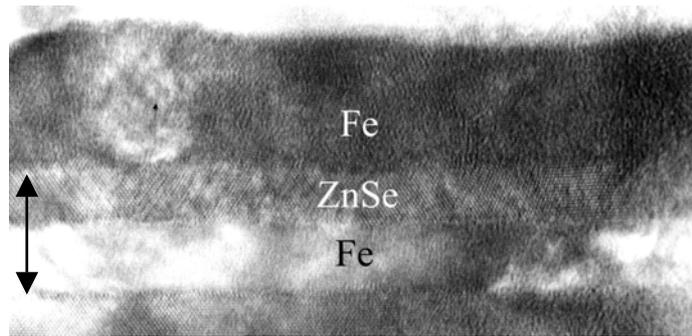
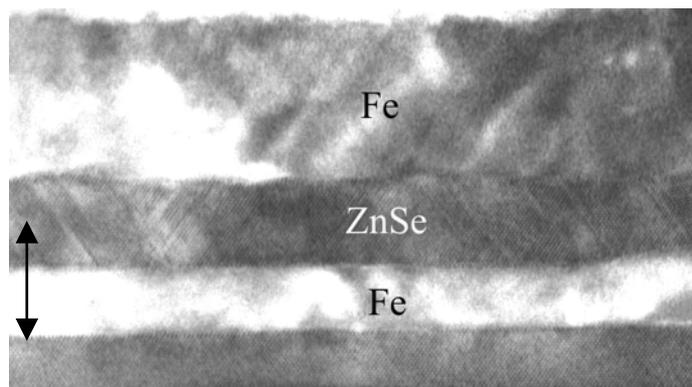


Figura 3.7 – Imagens de STM e diagramas RHEED para coberturas de Fe de 1, 3, 5 e 7 ML em uma superfície de ZnSe(001) com terminação em Zn reconstruída $c(2 \times 2)$. (a) 1 ML, (b) 3 ML, (c) 5 ML e (d) 7 ML. Uma ML de Fe equivale aproximadamente a 1.4 \AA [M. Marangolo, Ref. 59].

A Figura 3.8 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de alta resolução para estruturas Fe(001)/ZnSe(001)/Fe(001) para espessuras de barreiras de 40 \AA e 80 \AA . Observa-se que as interfaces Fe/ZnSe e ZnSe/Fe são abruptas e atômicas lisas. As camadas barreira são uniformes e não apresentam evidências de pinholes, mesmo para 40 \AA de ZnSe. Defeitos estruturais no ZnSe podem ser observados. As primeiras camadas de Fe apresentam melhores qualidades cristalinas quando comparadas com as segundas (Figs. 3.8 (a) e (b)). Os defeitos nas camadas de Fe são distribuídos homogêneos, implicando que uma resposta magnética uniforme é esperada para as amostras.



(a)



(b)

Figura 3.8 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de estruturas Fe(001) 140 Å /ZnSe(001)/Fe(001) 65 Å para espessuras de ZnSe de (a) 40 Å e (b) 80 Å. As setas indicam a escala vertical de 100 Å.

Uma característica determinante para o transporte polarizado em spin através da estrutura Fe/ZnSe/Fe é a ausência de camadas magneticamente mortas nas interfaces. Marangolo et al. [54] demonstraram através de medidas de *X-ray Magnetic Circular Dichroism* (XMCD) que as propriedades magnéticas do Fe *bulk* são mantidas desde os estágios iniciais de crescimento como mostra a Figura 3.9. Nenhum indício de camadas magneticamente mortas foi encontrado, confirmando o caráter ideal da interface. A estabilidade química também foi testada com tratamentos térmicos até 300 °C em ultra alto vácuo sem nenhuma mudança aparente nas propriedades interfaciais [54].

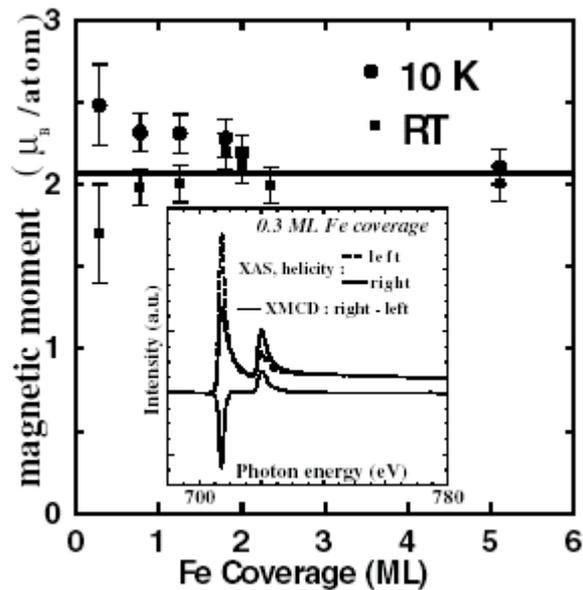


Figura 3.9 - Dependência do momento magnético do Fe depositado sobre ZnSe(001) em $T = 10$ K e em temperatura ambiente medido por XMCD. Detalhe: espectro XMCD típico para a cobertura de 0.3 ML em 10 K [M. Marangolo, Ref. 54].

De acordo com o discutido no Capítulo 2, a introdução de uma resistência interfacial, como por exemplo, uma barreira túnel entre ferromagneto metálico e barreira semicondutora é necessária para que, na ausência de camadas magneticamente mortas, o transporte polarizado possa se realizar com eficiência [20]. Eddrief et al. [57] realizaram medidas de espectroscopia de emissão de fotoelétrons e observaram que em filmes de Fe/ZnSe(001), as propriedades eletrônicas *bulk* estão presentes para espessuras de 2 ML de Fe, atestando a interface abrupta metal/semicondutor. Foi demonstrado (Figura 3.10) utilizando-se um depósito de Au sobre ZnSe como referência, que acima de 2 ML o nível de Fermi do Fe estabiliza em 1.6 eV acima do máximo da banda de valência do ZnSe não dopado do tipo n , com a formação de uma barreira Schottky de 1.1 eV e estabelecimento de uma resistência de contato interfacial [57].

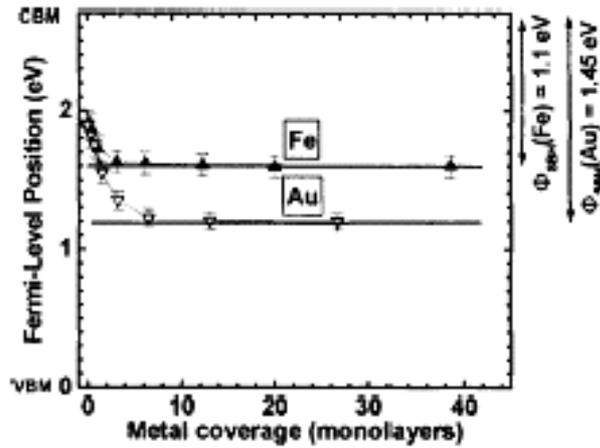


Figura 3.10 – Evolução da posição do nível de Fermi com relação às extremidades das bandas do ZnSe em função da espessura de Fe e Au por XPS. A altura da barreira Schottky de cada contato metálico é dada pela posição final estabilizada do nível de Fermi metálico (linha sólida) com respeito à banda de condução do ZnSe [M. Eddrief, Ref. 57].

Assim, as estruturas Fe/ZnSe mostram-se com alta qualidade e reprodutibilidade. Comportando-se como um sistema próximo ao ideal, a junção epitaxial Fe(001)/ZnSe(001)/Fe(001) satisfaz as condições microscópicas necessárias para o transporte eficiente de elétrons polarizados em spin. As características magnéticas macroscópicas destas heteroestruturas serão estudadas na seqüência.

Capítulo 4 – Acoplamento Magnético

Evidência Experimental

4.1 – Caracterização Magnética Macroscópica

Uma das características magnéticas macroscópicas importantes para que se possa observar o fenômeno de magnetorresistência túnel em estruturas FM/SC/FM é que as magnetizações dos eletrodos estejam alinhadas antiparalelamente. Obviamente, a manutenção da polarização dos eletrodos ferromagnéticos é outra condição imprescindível.

Mosca [60] realizou experimentos de magnetização em função do campo magnético ($M \times H$) em um magnetômetro AGFM (*Alternating Gradient Force Magnetometer*) para filmes de Fe com diferentes espessuras crescidos sobre ZnSe(001) como mostra a Figura 4.1. Mosca verificou que a magnetização dos filmes de Fe se mantém com valores do Fe *bulk* em acordo com a caracterização microscópica

realizada, *a posteriori* por Marangolo et al. [54], demonstrando que o Fe mantém sua polarização quando crescido sobre ZnSe.

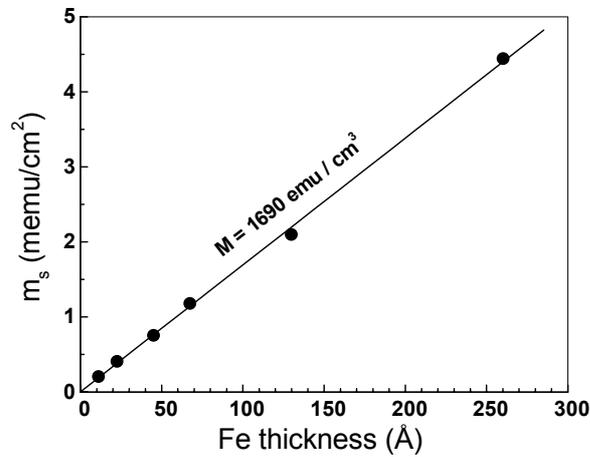


Figura 4.1 – Medidas do momento magnético de saturação (m_s) em função da espessura do filme de Fe depositado sobre ZnSe [D. H. Mosca, Ref.60].

As caracterizações microscópicas e macroscópicas realizadas previamente para o sistema epitaxial Fe/ZnSe nos estimularam a dar seqüência à este trabalho. Com o objetivo de diminuir a barreira semicondutora, mas conservando a qualidade cristalina da junção e a ausência de *pinholes*, foram feitas muitas experiências variando-se os parâmetros de crescimento de JTMs utilizando Fe e ZnSe. Os nossos resultados mostram que barreiras com espessuras próximas a 30 Å são factíveis e reprodutivas, exibindo as propriedades desejadas magneticamente. Um exemplo disso é apresentado na Figura 4.2.

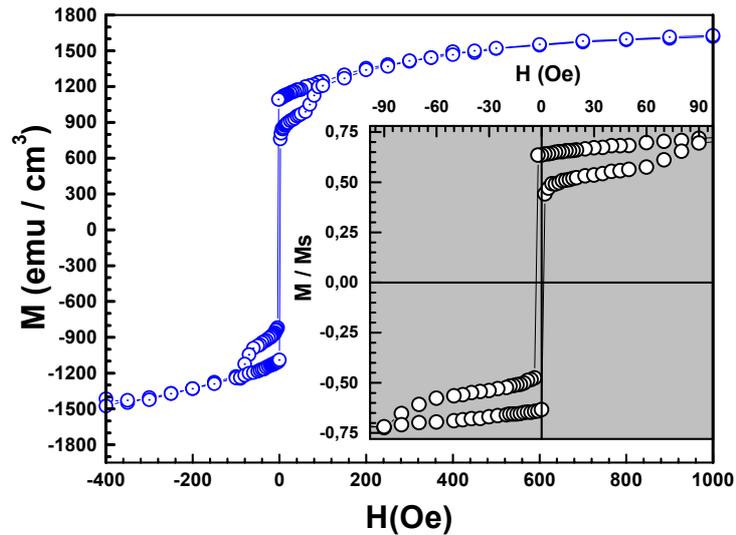


Figura 4.2 – Magnetização como função do campo magnético para a amostra Au / Fe(001) 140 Å / ZnSe(001) 40 Å / Fe(001) 65 Å / ZnSe(001) / GaAs(001) em 300 K com campo magnético paralelo à direção $[1\bar{1}0]$ do Fe. As medidas foram realizadas num magnetômetro de extração com sensor SQUID (descrição a seguir).

O comportamento do ciclo de histerese, apresentando *plateaux* de magnetização, é característico de um sistema de tricamadas FM2/SC/FM1, no qual FM1 e FM2 possuem campos coercivos distintos. Na região do *plateau*, os momentos magnéticos dos eletrodos 1 e 2 estão alinhados antiparalelamente. O fato de serem observados os campos coercivos distintos de cada camada FM indica que para esta espessura de barreira a amostra deve estar livre de *pinholes* ou, se estão presentes, sua contribuição no acoplamento físico entre as duas camadas FMs é desprezível, em acordo com a micrografia apresentada na Figura 3.8-a.

Uma tentativa para verificar a existência de *pinholes* foi sua observação direta utilizando-se um microscópio de força atômica especialmente adaptado para medidas de resistência ponto a ponto em superfícies de filmes. Em uma amostra do tipo ZnSe(001) 40 Å / Fe(001) 65 Å / ZnSe(001) / GaAs(001) foi feito um mapeamento da resistência elétrica através de curvas $I \times V$ na superfície do ZnSe. O resultado pode ser

visto na Figura 4.3. Os níveis de resistência encontrados são altos e *pinholes* não foram observados.

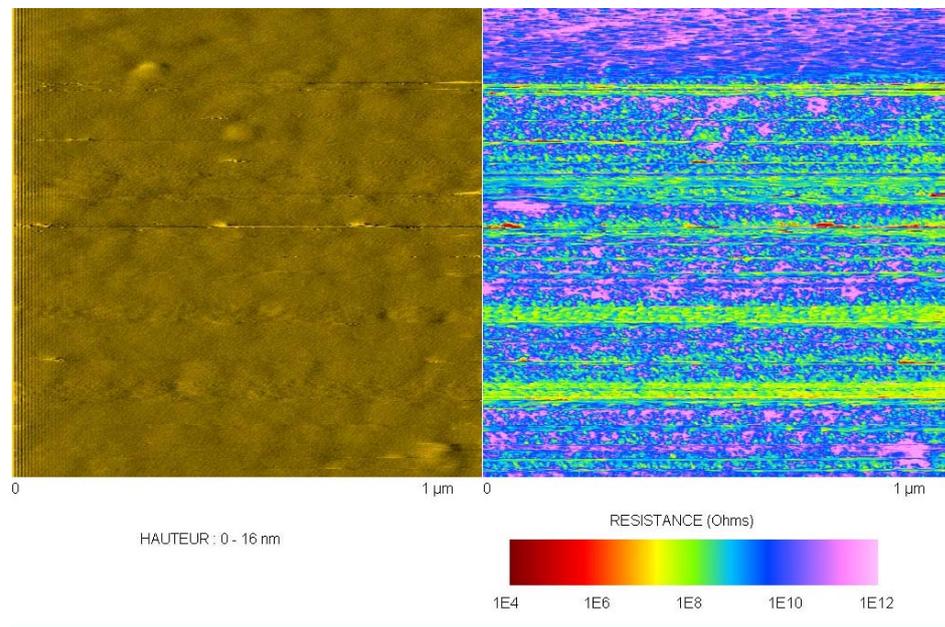


Figura 4.3. Topografia em resistência elétrica de uma amostra ZnSe(001) 40 Å / Fe(001) 65 Å / ZnSe(001) / GaAs(001).

Contudo, a experiência mostrou que o resultado obtido não pode garantir a exclusão dos *pinholes* na amostra, pois a resolução da técnica é de 100 Å, muito maior do que as próprias espessuras da camada de ZnSe. Além disso, como o experimento é feito ao ar, a intervenção de uma camada contaminante entre a ponta do microscópio e a superfície da amostra introduz uma grande imprecisão nas medidas. Pressionando com maior intensidade a ponta de prova do microscópio, fizemos crateras com profundidade maior do que a espessura da barreira e continuamos a observar fortes valores de resistência, deixando totalmente incertos quaisquer resultados obtidos com o método. Apesar das várias tentativas, a detecção direta de *pinholes* mostrou-se não trivial. Desta forma, métodos indiretos como estudos de acoplamento magnético e transporte elétrico entre as camadas ferromagnéticas são necessários.

Uma análise dos ciclos de magnetização apresentados na Figura 4.2 indica a necessidade de estudarmos o acoplamento magnético entre os eletrodos de Fe, FM1 e FM2, através da camada barreira de ZnSe. Admitindo as magnetizações M1 e M2 uniformes nas duas camadas de Fe, a razão entre o valor de magnetização no *plateau*, M_p , e a magnetização de saturação, M_s , é igual a $M_p/M_s = (M_1 - M_2)/(M_1 + M_2) = (t_1 - t_2)/(t_1 + t_2) \sim 37\%$, na qual t_1 e t_2 são as espessuras das camadas de Fe cujos campos coercivos são H_{C1} e H_{C2} . A relação M_p/M_s deveria ser válida no caso em que as camadas de Fe estão desacopladas. No caso da amostra da Figura 4.2 esta relação não é verificada, apresentando valores no entorno de 57 %, o que pode indicar a presença de um fraco acoplamento magnético. É interessante notar que não é necessário saber exatamente as espessuras de FM1 e FM2 desde que se saiba exatamente o tempo de depósito, este último entrando na razão M_p/M_s da mesma forma que as espessuras t_1 e t_2 . O acoplamento magnético entre filmes de Fe separados por ZnSe amorfo foi observado e interpretado por Walser et al. [61] como sendo mediado por defeitos na barreira semicondutora. Não é do nosso conhecimento a existência de tal estudo utilizando-se estes materiais crescidos epitaxialmente, tornando-se esta uma de nossas motivações na investigação de fenômenos de acoplamento em nossas heteroestruturas.

Para investigar a possibilidade de acoplamento magnético entre as camadas de Fe separadas por ZnSe epitaxial é fundamental controlar a espessura da camada barreira. Desta forma, amostras especiais com espessura variável de ZnSe (t_{ZnSe}) foram produzidas. Para a fabricação destas amostras, as condições de crescimento descritas na seção 3.IV foram mantidas. Para conseguir um gradiente de espessura de barreira (Fig. 4.4) foram utilizados substratos retangulares cujos um dos lados é maior que a região de depósito homogêneo. O máximo de intensidade do feixe molecular de ZnSe é direcionado para uma das extremidades do substrato já com o primeiro filme de Fe

crescido de forma padrão. O gradiente de espessura da barreira é consequência da não homogeneidade do depósito. Um esquema da montagem do crescimento e uma ilustração da estrutura em cunha são apresentados na Figura 4.4. Este procedimento foi desenvolvido e utilizado antes pela equipe do LMCP na investigação de processos de relaxação em estruturas ZnSe/GaAs(001) [62].

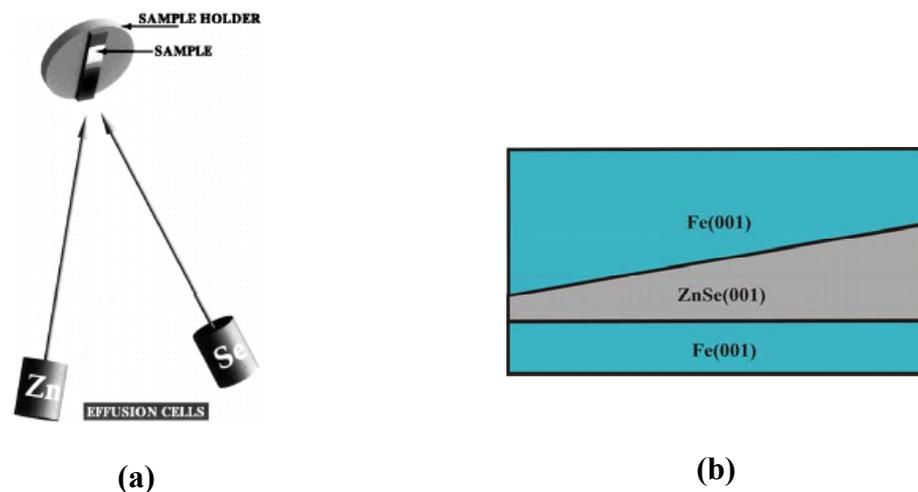


Figura 4.4 - (a) Esquema do crescimento com gradiente de espessura [62]. (b) Ilustração de uma amostra com barreira em cunha.

A vantagem deste tipo de crescimento é que se pode acessar toda uma gama de espessura de barreira utilizando uma única amostra, eliminando-se assim as pequenas variações de qualidade indesejáveis e que são inevitáveis de uma amostra para outra. Para as medidas magnéticas, as amostras são clivadas segundo uma dependência linear da espessura de barreira com o comprimento da amostra. Esta calibração foi obtida pela medida dos perfis de difração de raios-x como mostra a Figura 4.5. A figura mostra os perfis das reflexões (004) para várias espessuras de ZnSe abaixo da espessura crítica de relaxação. Foi feita uma simulação pela teoria de difração dinâmica mantendo-se o mesmo valor de tensão no filme e o gradiente de espessura foi obtido a partir da média

sobre várias amostras, apresentando variação linear da espessura de ZnSe com o comprimento da amostra com inclinação entre 1 e 2 Å por milímetro.

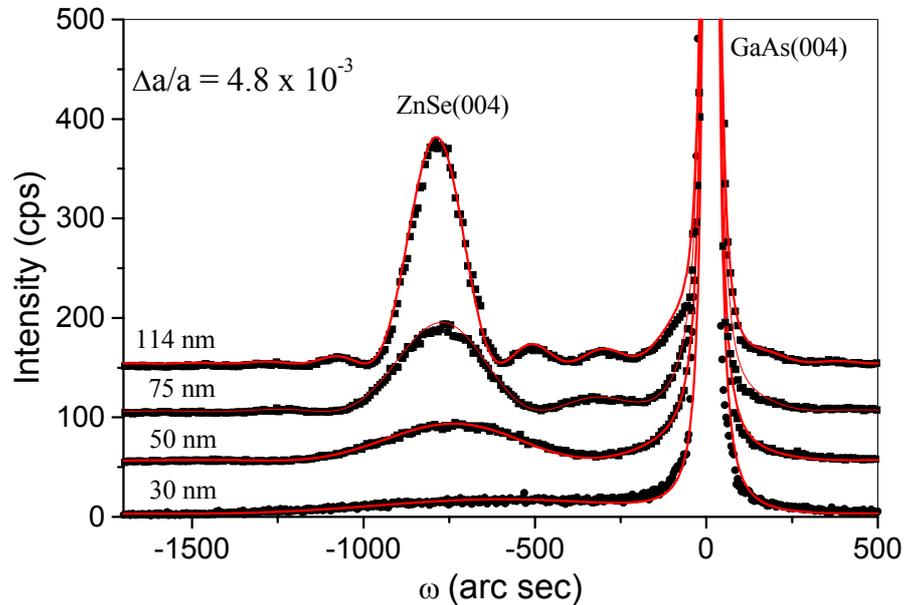


Figura 4.5 – Perfis de difração de raios-x da reflexão de Bragg (004) para várias espessuras de ZnSe. As curvas contínuas são simulações a partir da teoria dinâmica de difração mantendo-se o mesmo valor de tensão para os filmes.

4.II - Magnetometria

As curvas de magnetização das heteroestruturas estudadas foram realizados, em sua maioria, em magnetômetro de extração com sensor SQUID (*Superconductor Quantum Interference Device*). O magnetômetro de extração realiza medidas de momento magnético pelo deslocamento de um material por bobinas de detecção, fazendo a integral da tensão induzida pela variação de fluxo magnético entre os instantes em que a amostra está fora das bobinas detectoras e entre elas. Esta integral é

proporcional ao momento magnético [63]. O diagrama do magnetômetro de extração pode ser visto na Figura 4.6. Usualmente, a configuração usada para as bobinas de detecção no magnetômetro de extração é a de simetria axial, com duas bobinas enroladas em série e em oposição, com o objetivo de cancelar contribuições externas não oriundas da amostra. Normalmente este tipo de magnetômetro não apresenta grande sensibilidade (10^{-4} emu) sendo usado principalmente para amostras que possuem forte magnetização. A adição de um elemento SQUID como detector aumenta a sensibilidade da medida para momentos de até 10^{-7} emu .

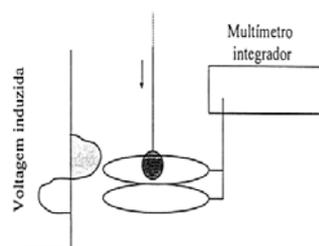


Figura 4.6 – Diagrama esquemático de um magnetômetro de extração [63].

O princípio de operação do SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. Experimentalmente, o efeito Josephson se caracteriza por uma corrente crítica abaixo da qual pares de Cooper (ou elétrons individuais) atravessam por tunelamento uma junção formada por materiais supercondutores e normal (não supercondutor). No estado supercondutor, a junção apresenta resistência nula, conseqüentemente, mesmo quando polarizada por uma corrente elétrica, a tensão verificada nos seus terminais é nula. Para um valor de corrente maior que a corrente crítica, a junção transita para o estado normal, e detecta-se um nível de tensão não nulo [63]. A corrente crítica é função do fluxo magnético aplicado, $\phi = n\phi_0$, apresentando uma periodicidade equivalente ao

quantum de fluxo $\phi_0 = h/2e$, onde h é a constante de Planck e e é a carga do elétron [63, 64]. Assim, a medida da variação da corrente crítica pela tensão nos terminais da junção permite determinar a variação de fluxo que atravessa o dispositivo com alta resolução. A Figura 4.7-b mostra o padrão de interferência da corrente que passa pela junção através da medida da tensão nos terminais de saída do sensor SQUID. A variação de fluxo magnético medida pela bobinas detectoras é então transmitida ao sensor SQUID por meio de um transformador de fluxo, como mostra o diagrama Figura 4.7-a.

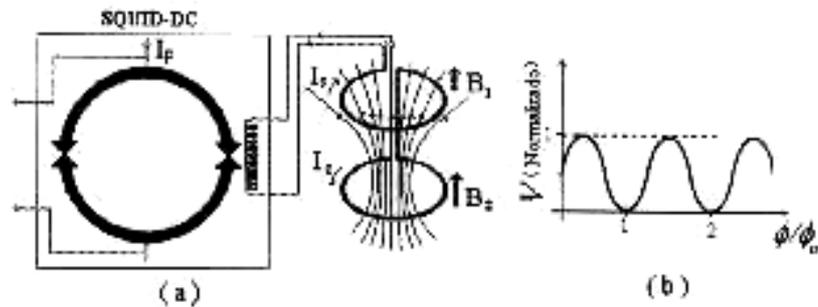


Figura 4.7 – (a) Princípio de funcionamento do SQUID DC; (b) Voltagem medida nos terminais à esquerda em função do fluxo magnético presente na junção [64].

4.III – Evidência de Acoplamento Magnético

O acoplamento magnético por unidade de área entre camadas magnéticas separadas por material não magnético pode ser expresso fenomenologicamente como $J = J_1 \cos\theta + J_2 \cos^2\theta$, na qual θ é o ângulo entre as magnetizações das camadas ferromagnéticas, J_1 é o acoplamento do tipo Heisenberg e J_2 é o acoplamento

biquadrático [65]. Quando J_2 é pequeno e as magnetizações das camadas ferromagnéticas são bem definidas, o acoplamento magnético $J = J_1 \cos\theta$ pode ser estimado quantitativamente a partir do campo magnético necessário para compensar o campo de *exchange* entre as camadas ferromagnéticas, chamado H_{comp} .

Para a investigação do acoplamento magnético entre as camadas de Fe e obtenção de H_{comp} foi utilizado o método dos *minor loops* [61]. Neste método, uma vez saturada a magnetização da camada com campo coercivo maior em uma dada direção por um campo de saturação (H_{sat}), são feitos ciclos menores de magnetização que caracterizam somente a camada com campo coercivo menor. No caso de acoplamento entre as camadas este ciclo menor deverá apresentar seu centro deslocado do zero de campo para positivo ou negativo com relação a H_{sat} dependendo do tipo de acoplamento, ferromagnético ou antiferromagnético, respectivamente. A medida deste deslocamento é o chamado campo de compensação (H_{comp}), que identifica o campo para o qual a energia magnetostática de uma camada ($H.V.M_S \rightarrow H = \text{campo magnético}, V = \text{volume da camada e } M_S = \text{magnetização de saturação}$) e a energia de acoplamento entre camadas ($J.A \rightarrow J = \text{constante de acoplamento e } A = \text{área das camadas}$) são iguais. Encontra-se então a constante de acoplamento como sendo $J = t_{\text{FM}}.M_S.H_{\text{comp}}$, na qual t_{FM} é a espessura da camada com campo coercivo menor [61].

Para realizar as medidas de *minor loops* é necessário considerar o campo remanente da bobina supercondutora do magnetômetro utilizado. No magnetômetro de extração com sensor SQUID, o campo magnético não é medido diretamente, mas sim calculado a partir da corrente injetada na bobina supercondutora. Bobinas supercondutoras, mesmo sem a aplicação de corrente, apresentam fluxo de campo magnético retido gerando um campo remanente (H_{rem}). Embora pequenos, estes campos remanentes são comparáveis com os campos coercivos e campos de

compensação que nossas amostras apresentam. Desta forma os campos remanentes da bobina supercondutora devem ser considerados na determinação dos deslocamentos dos *minor loops*. Para tal, utilizamos um procedimento para a minimização e controle de H_{rem} .

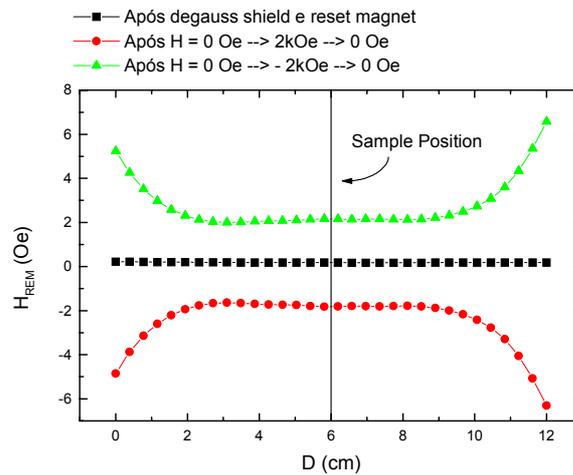


Figura 4.8 - Perfis de campo remanente para a bobina supercondutora do magnetômetro SQUID após procedimento de minimização de remanência e após ciclos de campo compreendidos entre $2 \text{ kOe} \rightarrow 0 \text{ Oe}$ e $-2 \text{ kOe} \rightarrow 0 \text{ Oe}$.

Antes das amostras serem colocadas pela primeira vez, são feitos como procedimentos padrões as rotinas de *degauss shield* e *reset magnet*. A primeira realiza ciclos de campo magnético com amplitude e sentido decrescentes minimizando o campo devido ao μ -metal de blindagem do sistema. A segunda rotina aquece uma parte da bobina supercondutora, dissipando correntes parasitas. Após estas duas rotinas, o campo remanente da bobina supercondutora é minimizado para valores da ordem de -0.18 Oe , na ordem do campo magnético terrestre local (Fig. 4.8). As medidas de $M \times H$ e *minor loops* são então realizadas com campos máximos de $\pm 2 \text{ kOe}$ no modo de alta resolução. Este campo é suficiente para que as camadas de Fe atinjam a magnetização de saturação. Para a caracterização do perfil de campo remanente da bobina

supercondutora, após o procedimento padrão, foram realizados diversos ciclos de campo magnético ($2 \text{ kOe} \rightarrow 0 \text{ Oe}$ e $-2 \text{ kOe} \rightarrow 0 \text{ Oe}$) e obtidos os perfis de campo remanente através da utilização da opção *flux gate* do magnetômetro SQUID. Esta opção permite a medida direta em temperatura ambiente do campo remanente da bobina supercondutora através de uma sonda Hall. Todos os perfis de campo remanente levantados são semelhantes ao da Figura 4.8. O sentido do campo remanente foi cuidadosamente observado e possui sinal invertido ao do campo de saturação. Seu módulo foi estimado dos vários perfis obtidos como sendo $H_{rem} = 1.5 \text{ Oe} \pm 0.25 \text{ Oe}$, apresentando pequena assimetria dentro das barras de erro entre H_{sat} positivo e negativo. Este valor foi utilizado para corrigir o campo calculado na região de baixo campo.

Ciclos de magnetização característicos para as espessuras de $t_{\text{ZnSe}} = 25$ e 45 \AA são apresentados na Figura 4.9-a. As formas das curvas e campos coercivos são distintos para cada espessura. A Figura 4.9-b apresenta uma medida típica de um ciclo completo de magnetização e seus respectivos *minor loops* para campos de saturação positivos e negativos que permitiram a determinação do acoplamento magnético em uma estrutura $\text{Fe}(001) 140 \text{ \AA} / \text{ZnSe}(001) (t_{\text{ZnSe}}) / \text{Fe}(001) 65 \text{ \AA}$ com $t_{\text{ZnSe}} = 45 \text{ \AA}$.

A determinação de H_{comp} é feita observando-se o deslocamento dos *minor loops* para H_{sat} positivo e negativo e tomando-se a média entre os dois para minimizar erros. No caso da Figura 4.9-b, $H_{comp} = -2 \text{ Oe}$, indicando acoplamento do tipo antiferromagnético. Este comportamento também foi observado para outras espessuras de barreira como mostra a Figura 4.10.

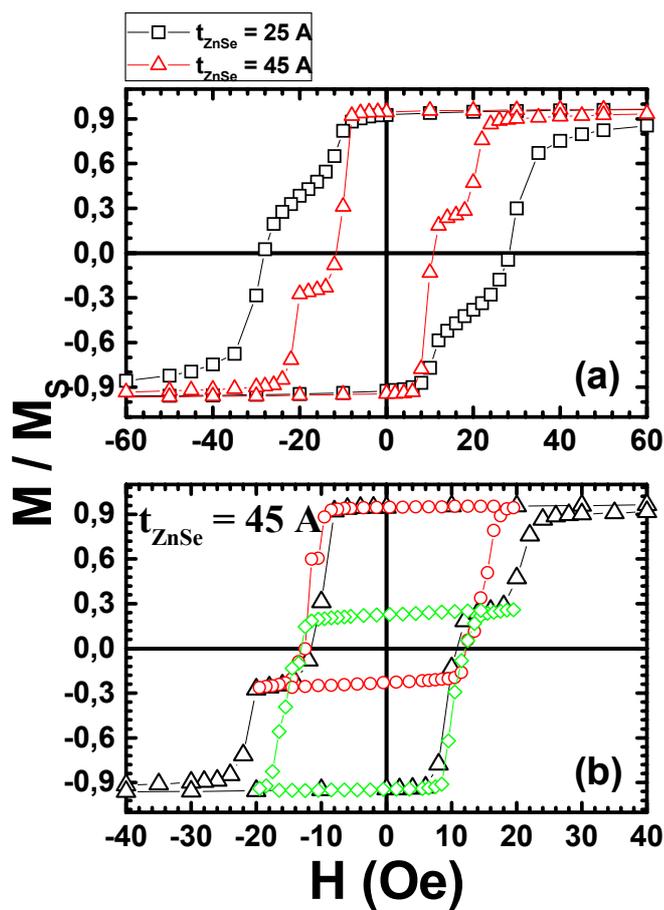


Figura 4.9 – (a) Ciclos completos de magnetização para estruturas do tipo Fe(001) 140 Å / ZnSe(001) (t_{ZnSe}) / Fe(001) 65 Å / ZnSe(001) / GaAs(001) em $t_{\text{ZnSe}} = 25$ e 45 Å. (b) Ciclo completo e seus respectivos *minor loops* para campos de saturação positivo (círculos vermelhos) e negativo (diamantes verdes) realizados em 300 K para $t_{\text{ZnSe}} = 45$ Å. O campo magnético foi aplicado paralelo à direção [001] do Fe.

Para espessuras menores que 30 Å, foi observada a suavização dos *plateaux* de magnetização, como mostra a curva de $M \times H$ para $t_{\text{ZnSe}} = 25$ Å da Figura 4.8-a. Neste caso, o método dos *minor loops* não pode ser utilizado pois a suavização dos *plateaux* torna impossível determinar os campos de reversão de cada camada ferromagnética de modo que a determinação de H_{comp} dependerá do campo máximo aplicado no intervalo $H_{C1} < H < H_{C2}$. Para verificar a existência de acoplamento neste caso foram feitas medidas de ressonância ferromagnética (FMR) realizadas pela Dra. Laura B. Steren do

Centro Atômico de Bariloche na Argentina. Estes resultados mostram que o acoplamento antiferromagnético observado torna-se muito mais intenso para $t_{\text{ZnSe}} = 25$ Å (Fig. 4.10).

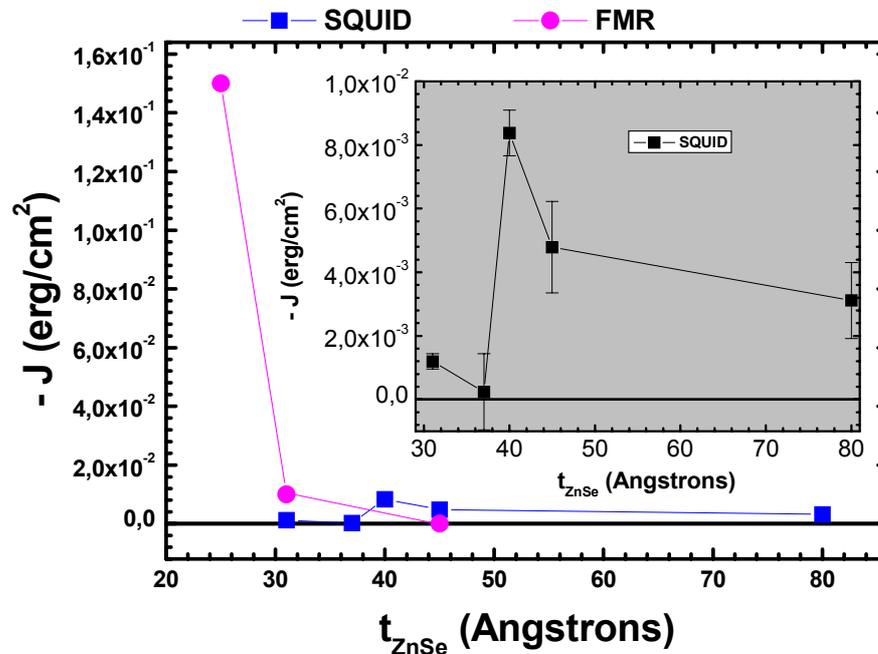


Figura 4.10 – Acoplamento magnético em função da espessura da barreira de ZnSe em temperatura ambiente para estruturas em cunha Fe(001) 140 Å / ZnSe(001) (t_{ZnSe}) / Fe(001) 65 Å. Estão apresentados comparativamente os resultados obtidos por magnetometria SQUID e ressonância ferromagnética (FMR). O sinal negativo de J indica acoplamento antiferromagnético entre as camadas de Fe. No detalhe, os resultados de acoplamento por magnetometria SQUID.

De fato, os resultados obtidos independentemente por FMR e magnetometria SQUID mostram a existência do acoplamento antiferromagnético (AFM) entre as camadas. A técnica de FMR indica que o acoplamento diminui drasticamente com o aumento de t_{ZnSe} , tendendo à zero para 45 Å. Em contrapartida, os resultados obtidos por magnetometria SQUID mostram um pequeno acoplamento com comportamento pouco definido e que varia de intensidade com a espessura da barreira,

mesmo para $t_{\text{ZnSe}} = 80 \text{ \AA}$. Os valores de J obtidos por magnetometria SQUID são da mesma ordem de grandeza do que os obtidos por Walser et al. [61] para tricamadas Fe/ZnSe/Fe com barreiras de ZnSe amorfo, embora estejam presentes em espessuras de barreira muito maiores que o observado por Walser (espessuras entre 18 e 25 \AA).

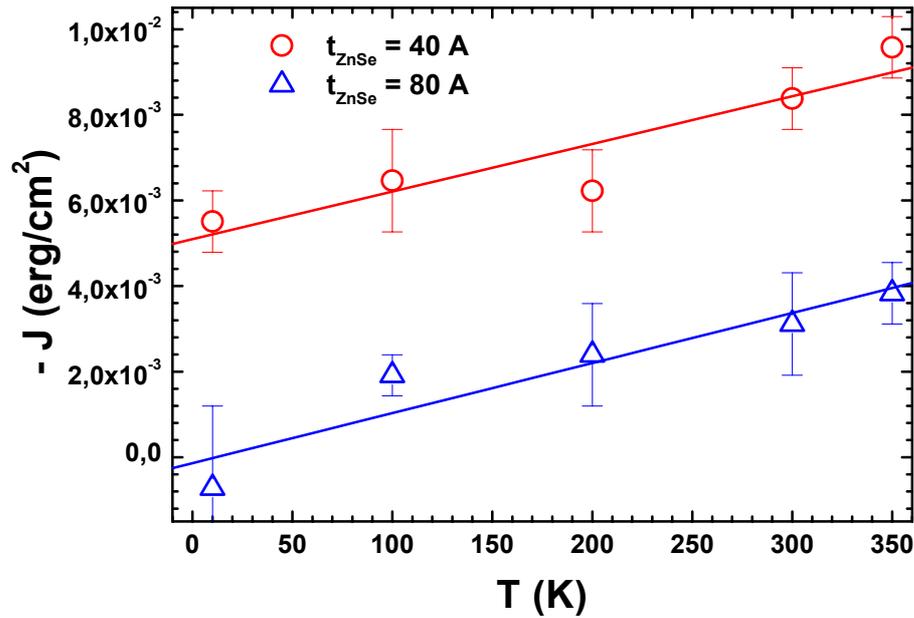


Figura 4.11– Dependência do acoplamento J com a temperatura para tricamadas Fe(001) 140 \AA / ZnSe(001) (t_{ZnSe}) / Fe(001) 65 \AA com $t_{\text{ZnSe}} = 40 \text{ \AA}$ e 80 \AA .

Para $t_{\text{ZnSe}} = 40 \text{ \AA}$ e 80 \AA , foram obtidos valores do acoplamento antiferromagnético em função da temperatura ($J \times T$) pelo método dos *minor loops*. O resultado apresentado na Figura 4.11 indica uma fraca dependência linear positiva com a temperatura. O coeficiente angular de $J \times T$ é praticamente o mesmo ($\sim 1,1 \times 10^{-5} \text{ erg.cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) para $t_{\text{ZnSe}} = 40 \text{ \AA}$ e 80 \AA , indicando que o mecanismo físico mediador do acoplamento, cuja intensidade depende de t_{ZnSe} , é o mesmo para as duas espessuras de

barreira, o que é esperado visto que os materiais envolvidos são os mesmos e possuem qualidade cristalina semelhantes.

A dependência positiva com a temperatura do acoplamento antiferromagnético exclui a possibilidade de que interações do tipo dipolar direta ou por meio de rugosidades interfaciais (*orange-peel*) sejam a origem do fenômeno. Estes tipos de interação dependem da magnetização e tendem a diminuir com o aumento da temperatura. Em modelos como o de Bruno [65] baseados na interferência quântica de funções de onda eletrônicas dependentes de spin confinadas na camada barreira, o acoplamento decai exponencialmente com a espessura desta. Este modelo não pode ser totalmente descartado. Entretanto, a dependência com a temperatura expressa no modelo de Bruno como sendo $J \propto t_N CT / \sin(t_N CT)$, na qual C é uma constante e t_N é a espessura da barreira semicondutora não descreve de maneira satisfatória os nossos resultados, que apresentam comportamento linear em função da temperatura.

O pequeno aumento linear do acoplamento AFM com a temperatura pode indicar a presença de portadores ou canais de interação termicamente ativados [61]. A comparação com o acoplamento entre camadas de Fe separadas por ZnSe amorfo observado por Walser et al. [61] indicam que os defeitos na barreira cristalina de ZnSe podem ser os mediadores da interação intercadas em nossas heteroestruturas, embora com origem e densidade distintos comparados com o sistema amorfo. Os resultados de Walser et al. foram modelados posteriormente por Hunziker et al. [66] admitindo que estados interfaciais se sobrepõem através da barreira dando origem ao acoplamento magnético.

No caso de nossas barreiras cristalinas acreditamos que estados de defeito localizados estejam distribuídos por quase toda a região do *gap* semicondutor, com maior densidade no meio do *gap* (nível de Fermi). Como será demonstrado no Capítulo

5, o transporte eletrônico nestas estruturas ocorre por tunelamento via estes estados de defeito. Aplicando-se a tensão adequada é possível alterar a energia dos elétrons nos eletrodos promovendo o tunelamento em ressonância e fora dela. Em vista deste resultado, o modelo de duplo poço quântico para o acoplamento em tricamadas Fe/ZnSe/Fe proposto por Hu et al. [67] descreve de maneira satisfatória os nossos resultados. Neste modelo, o coeficiente positivo do acoplamento antiferromagnético em função da temperatura é atribuído à contribuição de tunelamento não ressonante através dos estados de defeitos. Seus cálculos mostram que esta dependência está relacionada com as magnitudes relativas das densidades de estados próximas à superfície de Fermi para os casos de alinhamentos paralelo e antiparalelo das camadas de Fe. A Figura 4.12 apresenta uma ilustração da densidade de estados em função da energia para ZnSe cristalino. O ZnSe amorfo possui maior densidade de estados de defeito na região de 200 meV no entorno da energia de Fermi. No caso cristalino, os estados de defeito são representados por estados localizados com energia E_d , distribuídos por todo o gap e também com maior densidade próximo à E_F .

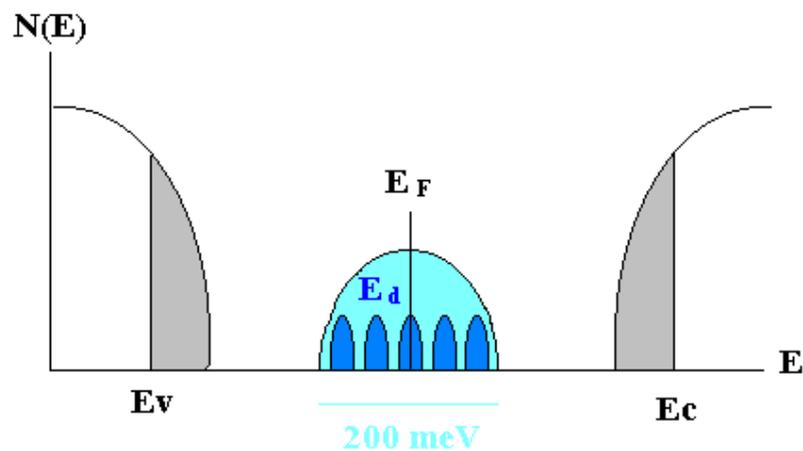


Figura 4.12 - Ilustração da densidade de estados $N(E)$ em função da energia E para ZnSe cristalino. E_v e E_c são as energias das bandas de valência e condução. E_d identifica a energia dos estados de defeitos distribuídos na região de 200 meV no entorno da energia de Fermi (E_F).

A ativação térmica do mecanismo de acoplamento, no modelo de Hu et al., é governada pela estatística de Fermi-Dirac ($1/[\exp(E/kT)+1]$) no termo de energia total do sistema. A diferença em energia entre os estados de defeitos (E_d) e o nível de Fermi (E_F) é tal que, $(E_d - E_F) \sim kT$. Uma vez que a zona estendida de defeitos é larga (~ 200 meV), há muitos estados de defeito com energias próximas a E_F mesmo dentro de uma ampla faixa de temperatura ($kT = 25$ meV em 300K e $kT = 0,25$ meV em 3 K). Desta forma, o termo exponencial possui pequena variação com a temperatura e pode ser expandido na forma $1/\{\exp[(E_d - E_F)/kT] + 1\} \sim A + BkT - O(k^2T^2)$, demonstrando a variação linear do acoplamento entre 10 K e 350 K.

O fato de o acoplamento observado ser antiferromagnético é uma indicação da ausência de *pinholes* nas estruturas fabricadas, pois caso estes existissem esperar-se-ia um acoplamento ferromagnético. Entretanto, segundo Akerman et al. [68], a resposta ao problema de contato físico entre as camadas só pode ser obtida definitivamente pela realização de medidas elétricas, especificamente medidas de resistência em função da temperatura. Para estas medidas, as amostras previamente preparadas devem ser submetidas ao processo de litografia ótica para a definição de junções e contatos elétricos. Infelizmente, devido a problemas técnicos durante a definição dos contatos elétricos nas junções (ver adiante), muitas das estruturas que foram preparadas, foram também inutilizadas, restando duas estruturas, Au / Fe(001) 140 Å / ZnSe(001) 80 Å / Fe(001) 65 Å / ZnSe(001) / GaAs(001) e Au / Fe(111) 90 Å / ZnSe(111) 80 Å / MnAs(111) 1000 Å / GaAs(111)B. Desta forma, entre os vários estudos realizados no período em que foi executado este trabalho de doutoramento, serão apresentados em detalhes no próximo capítulo da tese, somente os resultados das estruturas acima citadas, para as quais foram realizadas medidas de transporte polarizado em spin.

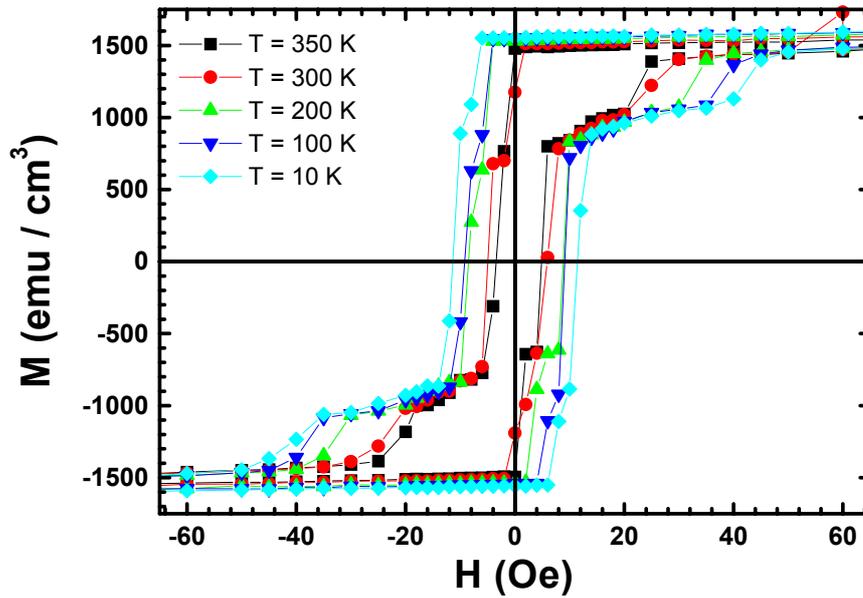
Capítulo 5 – Magnetoresistência Túnel Ressonante em Junções Fe/ZnSe/Fe

Mais um Passo

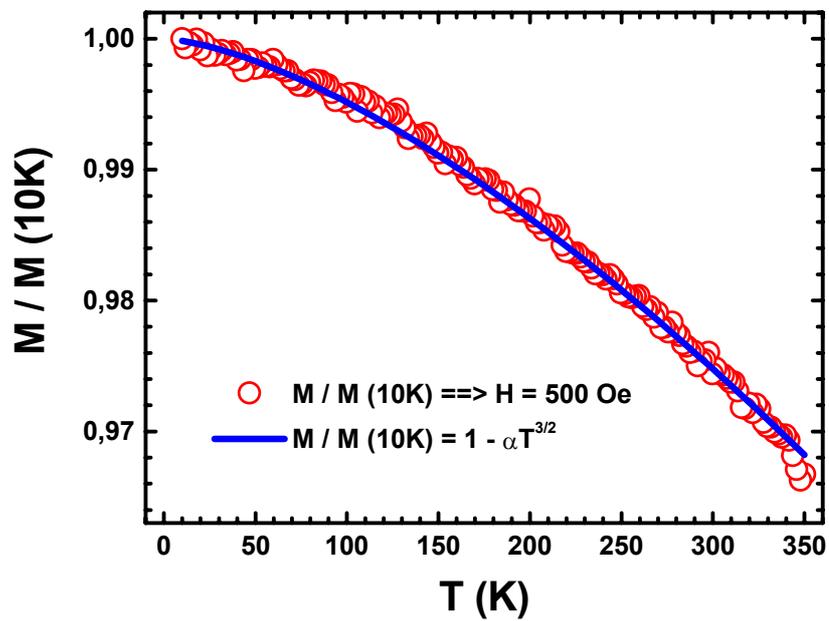
5.1 – Junções Epitaxiais Fe/ZnSe/Fe

A estrutura Au / Fe(001) 140 Å / ZnSe(001) 80 Å / Fe(001) 65 Å / ZnSe(001) / GaAs(001) utilizada para estudar os fenômenos de transporte elétrico é a mesma amostra já estudada sob o ponto de vista de acoplamento na seção anterior, Figuras 4.9 e 4.10.

As medidas de magnetização em função do campo magnético para a amostra (Figura 5.1-a) apresentam valores de magnetização do Fe *bulk* e pequenos campos coercivos (H_c), demonstrando sua boa qualidade cristalina e interfacial. Para todas as temperaturas foram observados *plateaux* de magnetização na região de baixo campo. Este fato mostra que há uma diferença de campo coercivo entre os dois filmes de Fe e que a condição de alinhamento antiparalelo das magnetizações das camadas de Fe é obtida. A curva de magnetização em função da temperatura ($M \times T$) da Figura 5.1-b em campos de 500 Oe mostra o comportamento ferromagnético para a tricamada. Ajusta-se uma função do tipo $M / M(T = 0) = 1 - \alpha T^{3/2}$ com coeficiente $\alpha = 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$, valor próximo ao valor do Fe *bulk* ($\alpha_{bulk} = 3.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$) [51].



(a)



(b)

Figura 5.1 - Caracterização magnética para a amostra Au / Fe(001) 140 Å / ZnSe(001) 80 Å / Fe(001) 65 Å / ZnSe(001) / GaAs(001). (a) Ciclos $M \times H$ em temperaturas de 10, 100, 200, 300 e 350 K; (b) Magnetização em função da temperatura para $H = 500$ Oe. A linha sólida azul é o ajuste da função $M / M(T = 0) = 1 - \alpha T^{3/2}$ com $\alpha = 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$. O campo magnético é sempre aplicado na direção [110].

Os resultados da Figura 5.1 mostram que a estrutura Au / Fe(001) 140 Å / ZnSe(001) 80 Å / Fe(001) 65 Å / ZnSe(001) / GaAs(001) apresenta as características magnéticas macroscópicas necessárias ao estudo de transporte túnel polarizado em spin. Como vimos no Capítulo 3, o desenvolvimento e reprodutibilidade do sistema Fe/ZnSe deixa claro que este possui todas as qualidades microscópicas desejáveis. Entretanto, estudos prévios não têm apresentado os valores de TMR esperados e consistentes com a qualidade das amostras preparadas.

O primeiro estudo em junções Fe/ZnSe/Fe foi realizado por Mosca et al. [69]. Os valores observados de TMR, relacionados com a orientação relativa dos eletrodos de Fe, eram da ordem de 0.1 % em baixa temperatura (Figura 5.2). Entretanto, os valores obtidos estão muito aquém do previsto teoricamente [39, 40].

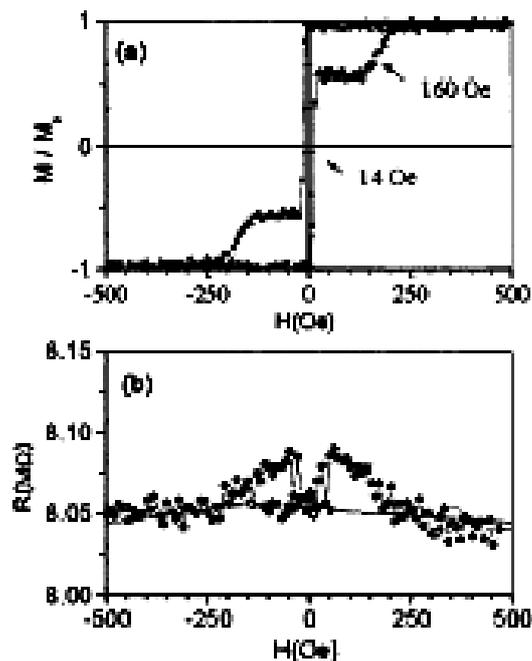


Figura 5.2 - (a) Ciclo de histerese para uma estrutura Fe(230 Å)/ZnSe(70 Å)/Fe(70 Å) medida em 50K com campo magnético aplicado no plano do filme paralelo à direção (100). (b) Curva de magnetorresistência túnel para uma junção com 10 mm de diâmetro medida em 5 K sob tensão aplicada de 100 mV [D. H. Mosca et al., ref. 69].

Estudos posteriores realizados por Gustavsson et al. [42] apresentaram valores de 16 % em baixas temperaturas. Contudo, um comportamento anômalo da curva de TMR foi obtido em condições experimentais de não-homogeneidade da espessura da barreira, com a condução favorecida em alguns pontos de menor espessura criados por defeitos piramidais no eletrodo de base. Além destes, o único resultado expressivo em JTMs Fe/ZnSe/Fe, foi obtido por Jiang et al. [70] utilizando materiais amorfos e encontrando TMR = 10 % em temperatura ambiente.

Desta forma, o desafio da compreensão da ausência de TMR em sistemas epitaxiais Fe/ZnSe/Fe reunindo as características desejadas para a boa performance do transporte túnel polarizado em spin é um dos fatores que impulsionam esta tese de doutorado. Em busca deste objetivo, foi necessário o preparo da amostra para medidas elétricas na geometria de corrente perpendicular ao plano dos filmes (CPP), de modo que a corrente possa atravessar a barreira de ZnSe por efeito túnel. Demonstraremos que a área da junção é de fundamental importância para a obtenção de melhores resultados.

5.II – Litografia Ótica

O estudo de transporte túnel polarizado em spin em estruturas FM/SC/FM impõe a utilização da geometria CPP para as medidas elétricas. Em uma estrutura como a da Figura 3.4 (página 66) é necessário conectar eletricamente os dois eletrodos ferromagnéticos, FM1 e FM2. Desta forma, o primeiro desafio consiste em conseguir fazer os contatos C1 e C2 como ilustrado pela Figura 5.3. Uma diferença de potencial é aplicada entre C1 e C2 e a corrente túnel é medida em função da orientação relativa das magnetizações de cada eletrodo. A definição das microjunções e contatos para medidas

de transporte elétrico foi realizada por litografia ótica nos laboratórios da Unité Mixte de Recherche CNRS/Thales.

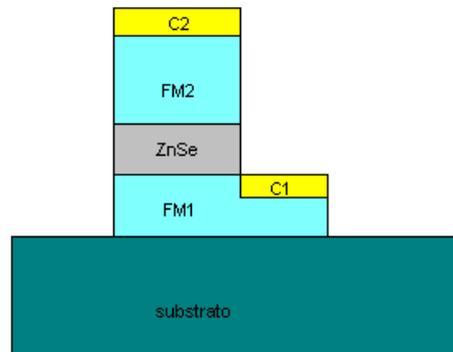


Figura 5.3 - Ilustração da disposição dos contatos elétricos na geometria CPP.

A litografia ótica consiste em um procedimento fotográfico que permite a impressão de imagens, ou seja, as definições de junções e contatos (Fig. 5.4), sobre materiais fotossensíveis previamente depositados na superfície de uma amostra como a da Figura 3.4 para proteção em etapas de gravação. A impressão é realizada através da sensibilização do material fotossensível por exposição à radiação ultravioleta (UV) através de uma máscara. Estas são normalmente constituídas por substratos de vidro transparente sobre os quais são feitos depósitos de cromo com as geometrias desejadas para impressão na superfície das amostras. Os materiais fotossensíveis ou resina como são comumente chamados, são divididos em dois tipos: a positiva, cujas partes expostas à UV são suprimidas na revelação e; a negativa, que funciona de maneira inversa. Um diagrama ilustrativo e um resumo do processo de litografia ótica está apresentado na Figura 5.4. No procedimento descrito em detalhes a seguir foi utilizada a resina positiva.

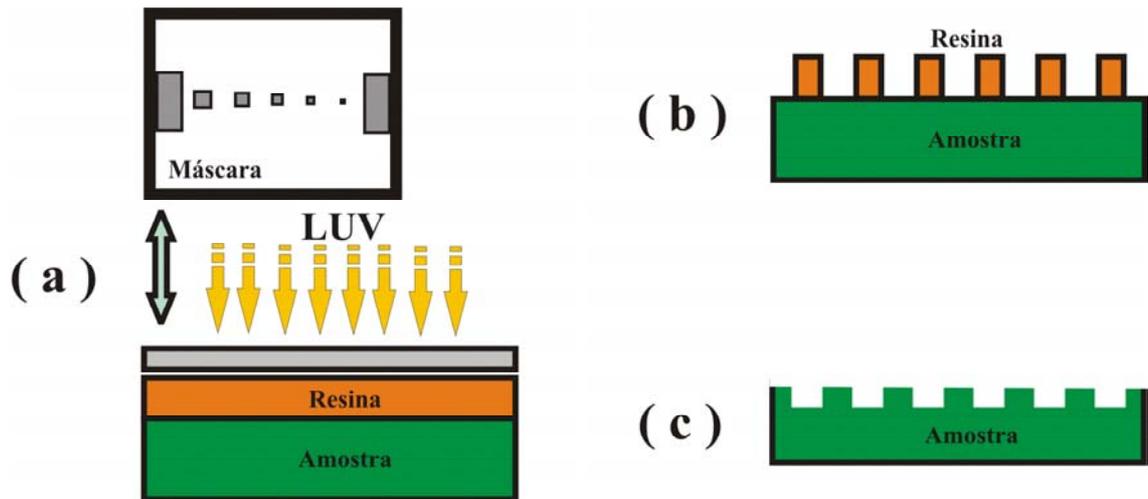


Figura 5.4 - Resumidamente o processo litográfico é composto pela seguinte seqüência de etapas: a) aplicação da resina fotossensível e exposição à radiação ultravioleta (UV) para impressão da imagem contida na máscara pela sensibilização da resina; b) revelação da imagem impressa pela dissolução da resina sensibilizada (região fora do desenho da máscara) pela imersão da amostra em solução apropriada e; c) gravura e repetição dos processos anteriores até o resultado desejado.

Para a amostra discutida na seção anterior (Au / Fe(001) 140 Å / ZnSe(001) 80 Å / Fe(001) 65 Å / ZnSe(001) / GaAs(001)), foram definidas junções com áreas que variam de 2 μm^2 a 128 μm^2 . A dimensão micrométrica das junções aumenta a probabilidade da obtenção de regiões com espessura de barreira constante, proporcionando uma distribuição de correntes homogênea através da junção túnel.

Definição das junções:

A primeira parte do processo consiste em definir a geometria da junção e conseguir fazer o contato C1 na primeira camada de Fe a partir do substrato (FM1), bem como o contato C2 na segunda camada (FM2) (Figura 5.3). Todo o procedimento descrito a seguir é realizado em sala limpa, na qual a quantidade de poeira, temperatura

e umidade são controladas, melhorando as condições para o processo litográfico. A seguir as etapas padrões realizadas:

- 1) Limpeza da superfície da amostra por imersão em acetona em banho ultrassônico, seguida de imersão em álcool isopropanol, secagem com gás de nitrogênio e aquecimento (~ 70 °C) em placa quente para evaporação de possíveis resíduos líquidos. Observação da limpeza da superfície em microscópio. De fato, após todas as etapas de limpeza, revelação e gravura, é feita a verificação da superfície em microscópio de acordo com o objetivo da etapa;
- 2) Recobrimento da superfície da amostra com alguns microns de resina positiva pela técnica de *spin coating*, permitindo recobrimento com pequenas espessuras e homogeneidade;
- 3) Aquecimento da amostra em placa quente (~ 80 °C) para secagem da resina;
- 4) A amostra coberta pela resina é levada à um sistema ótico com a máscara que definirá as junções e microscópio para alinhamentos subsequentes acoplados. A superfície coberta pela resina e não protegida pela máscara é sensibilizada em UV. Em especial, a máscara utilizada possuía junções quadradas e retangulares com áreas na faixa de $2 \mu\text{m}^2$ a $128 \mu\text{m}^2$;
- 5) A amostra passa por um processo de revelação de aproximadamente 1 minuto, no qual toda a resina sensibilizada é removida em uma solução adequada, seguida de enxágüe com água. A geometria das junções e suas disposições estão definidas;
- 6) A amostra é levada a um Scanning Ion Mass Spectroscopy (SIMS) onde é bombardeada por átomos de Ar para que todo o material não protegido pela resina seja removido até atingir a primeira camada ferromagnética FM1.

Durante o processo de desbaste, a massa dos íons arrancados da superfície da amostra é analisada de modo a determinar a posição no interior da amostra. Neste ponto, os pilares formados pelas junções e todas as posições dos contatos C1 e C2 já estão definidas. Como as amostras são protegidas por ouro, o contato C2 já está garantido. A dificuldade nesta etapa é a de conseguir parar o processo de desbaste no interior da camada FM1, onde será depositado posteriormente o contato C1.

Apesar da possibilidade de determinação do material removido pela análise de massa e, portanto, a obtenção de uma escala de posição dentro da amostra, as pequenas espessuras envolvidas dificultam o processo. De fato, o controle da posição do desbaste é um dos maiores desafios envolvidos no processo de litografia da amostra estudada, pois as espessuras do FM1 e da barreira são muito pequenas. O equipamento SIMS utilizado é capaz de fazer o bombardeamento e analisar *in situ* a massa dos átomos retirados da tricamada Fe/ZnSe/Fe em função do tempo. Uma vez conhecido o tempo de desbaste de cada material envolvido, o processo poderá ser interrompido na região de interesse, ou seja, no interior da camada FM1 ou no material do substrato, dependendo da etapa da litografia. Entretanto, devido à pequena espessura das camadas da amostra, a boa relação entre velocidade de desbaste, dada pela energia de aceleração dos átomos de Ar, e minimização de ruído nas medidas não foi totalmente alcançada. A partir do melhor resultado obtido nos testes (Figura 5.5-a), conseguimos fazer uma estimativa de velocidade de desbaste para o Fe de 3.6 Å/s, de 4.4 Å/s para o ZnSe e 10 Å/s para o MnAs (resultados elétricos apresentados no Capítulo 7), que pelas espessuras elevadas não causou problemas.

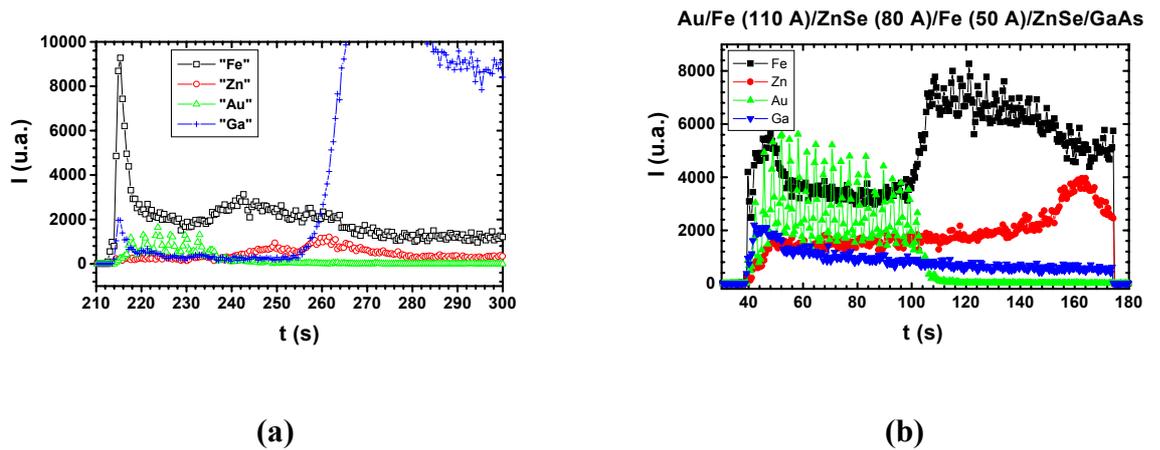


Figura 5.5 - (a) O espectro SIMS para uma amostra teste onde o desbaste foi feito até o substrato de GaAs. (b) O desbaste da amostra Fe 140 Å /ZnSe 80 Å /Fe 65 Å da primeira etapa de litografia, realizado até a camada FM1 (com 65 Å de Fe).

Na Figura 5.5, observa-se que a relação sinal ruído é grande e o sinal de resposta do Zn é pequeno dificultando a análise. Acompanhar o sinal do Zn é de extrema importância, pois indica quando a barreira começa e termina, permitindo identificar a camada FM1. Na Figura 5.5-b estão apresentados os espectros SIMS para a amostra Fe 140 Å /ZnSe 80 Å /Fe 65 Å na quarta etapa de litografia. O desbaste foi finalizado logo depois da queda do sinal do Zn, aumentando a probabilidade de colocar C1 na primeira camada FM1, sem chegar ao substrato, o que poderia dificultar as medidas de transporte.

Definição dos eletrodos FM1 e isolamento elétrico:

Após o desbaste, uma nova máscara é utilizada para sensibilização da resina, como no procedimento de definição das junções, para proteger uma região ao redor dos contatos C2 (junções) e um novo desbaste é feito até que o substrato de GaAs seja encontrado. O resultado é a definição das barras em verde claro apresentadas na Figura

5.6-a, que são compostas do FM1 e possuem as junções ao longo (quadrados e retângulos amarelos pequenos). O fundo verde escuro é o substrato de GaAs e os retângulos amarelos grandes nas extremidades das barras FM1 são os contatos C1.

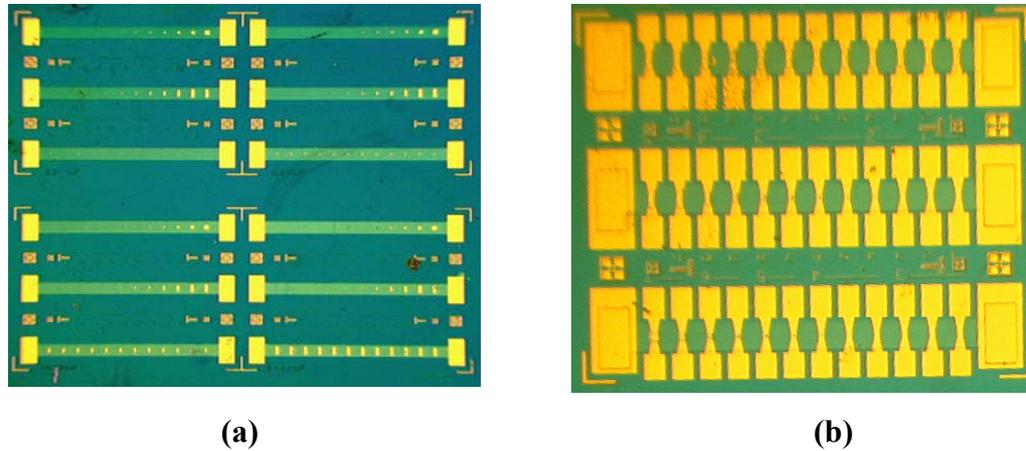


Figura 5.6 - (a) Uma plaqueta de junções Fe/ZnSe/Fe na etapa em que as junções foram definidas e isoladas eletricamente. Os retângulos amarelos grandes são os contatos C1 conectando um conjunto de 12 junções (quadrados e retângulos amarelos pequenos) dispostas ao longo da barra verde claro (FM1). As demais marcações em amarelo são referências para alinhamento de máscaras e identificação de junções. (b) Um conjunto de três barras FM1 com 12 junções cada uma.

Em seguida, toda a amostra é coberta com material isolante (~ 2000 Å de Si_3N_4) depositado por *sputtering*, isolando eletricamente cada junção e protegendo contra degradação simultaneamente.

Abertura dos contatos elétricos, metalização e *lift-off*:

Após o depósito isolante de Si_3N_4 , é necessário fazer aberturas nas posições de cada contato C1 e C2 para que as conexões elétricas com estes contatos sejam estabelecidas posteriormente por metalização. Para isto, uma nova cobertura com resina é feita e uma nova máscara define as posições dos orifícios, seguindo-se então a

sensibilização UV (*vide* procedimento de definição de junções). Nesta etapa, a região sensibilizada é sobre as posições C1 e C2 de forma que o alinhamento da nova máscara é crítico para o sucesso da conexão elétrica, principalmente para as junções menores. Nestas posições são feitas as aberturas no Si₃N₄ até que C1 e C2 sejam encontrados. A técnica utilizada é o RIE (*Reactive Ion Etching*), na qual um plasma reativo quimicamente com o Si₃N₄ realiza o desbaste. Uma vez abertos os orifícios, a amostra é submetida a um processo especial de preparação para o *lift-off*.

Na técnica do *lift-off* é feita uma máscara de resina antes da deposição do metal que estabelecerá o contato elétrico nos pontos C1 e C2. O metal, depositado por toda a amostra, é retirado das partes não desejadas juntamente com a resina, ficando apenas nas partes determinadas pela impressão da máscara. Assim, a amostra é novamente recoberta com resina e levada à placa quente para secagem. Em seguida, a amostra é embebida em clorobenzeno, o que endurece a superfície da resina e leva à velocidades de revelação distintas na superfície. Após a revelação, a resina fica com forma de *casquette* (chapéu) nas posições C1 e C2 (Figura 5.7-a).

Em seguida, um depósito de Ti (~500 Å) seguido de um depósito de Au (~2000 Å) é feito em toda a superfície da amostra que será imersa em acetona entre 2 e 3 horas. A estrutura de *casquette* feita na etapa anterior permitirá a remoção da resina, levando consigo todo o depósito de Ti-Au fora da região de interesse. É interessante notar que a espessura da resina deve ser maior que a espessura do depósito de Ti-Au para que a acetona possa dissolvê-la a partir da região embaixo do *casquette* (Figura 5.7-b) levando à estrutura com os contatos C1 e C2 como mostra a Figura 5.7-c. Ao fim desta etapa são obtidas as barras da Figura 5.6-b onde poderão ser feitos os contatos elétricos com fios de Au pela técnica de termo-compressão.

Terminado o processo de litografia, ainda é necessário conectar eletricamente cada junção para as medidas de transporte. Em um teste inicial são medidas as resistências de cada junção, sendo escolhidas para as medidas aquelas cujas resistências estão entre dezenas de quilo-Ohms e dezenas de mega-Ohms.

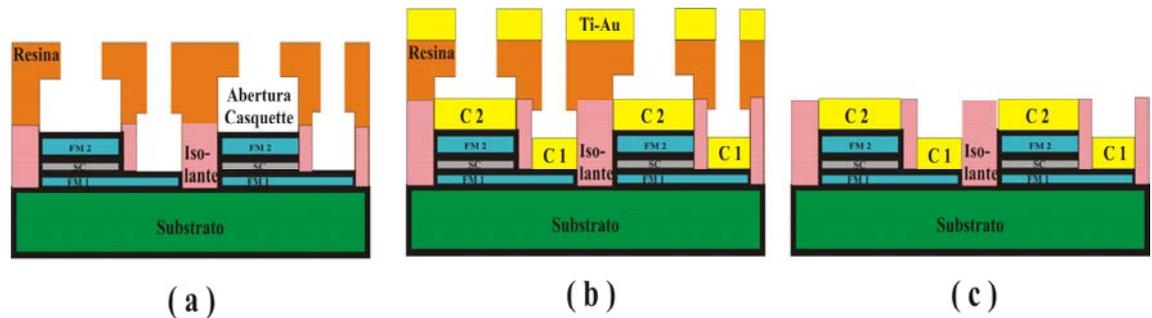


Figura 5.7 - (a) Ilustração da máscara de resina preparatória para a metalização. (b) Amostra metalizada pronta para o *lift-off* em banho de acetona. A resina começa a ser dissolvida em baixo do *casquette*, levando consigo o depósito metálico indesejado. (c) A estrutura pronta com os contatos C1 e C2.

O tamanho lateral dos contatos nas pontas das barras que conectam as junções, os contatos C2, (Fig. 5.6-b) é de aproximadamente 100 μm , separados dos seguintes pela mesma distância. Devido às dimensões reduzidas, os contatos elétricos foram feitos com fios de ouro pela técnica de termo-compressão. Nesta técnica a amostra é aquecida a 80 $^{\circ}\text{C}$ (comparável às temperaturas do processo litográfico) e o fio de ouro é soldado à barra por uma ponta, também aquecida, que pressiona o fio contra a barra. Durante os testes foi verificado que este procedimento degradava a estrutura, levando as junções previamente escolhidas para medida, à apresentarem valores de resistência metálica (da ordem de dezenas de Ohms). A suspeita é de que no processo de termo-compressão, o contato da ponta de solda com a junção cria um fluxo de energia térmica importante através de sua área reduzida, sendo este o motivo da degradação da barreira.

O contato passou então a ser feito em temperatura ambiente, soldando-se o fio por um pulso ultra-sônico. O fato de não aquecermos a amostra dificulta a aderência dos

fios de Au, mas elimina a degradação da barreira. Além deste cuidado, antes de serem feitos os contatos, todas as junções eram postas em curto-circuito e colocadas no mesmo potencial do equipamento de termo-compressão para evitar a degradação da barreira por eventuais pulsos elétricos devido a uma diferença de potencial entre amostra e equipamentos. Neste caso o pesquisador deve também estar no mesmo potencial dos equipamentos e amostra.

5.III – Tunelamento Ressonante em Junções Epitaxiais Fe(001)/ZnSe(001)/Fe(001)

Dentre as amostras de Fe/ZnSe/Fe submetidas ao processo de litografia ótica, apenas a amostra com 80 Å de barreira pôde ser medida. O outro conjunto de junções preparadas, com 40 Å de barreira, foi inutilizado durante o processo de termo-compressão para a colocação de contatos. Ainda outras amostras com $t_{\text{ZnSe}} = 30$ Å e 40 Å, não chegaram ao fim do processo de litografia devido à ocorrência de problemas técnicos com o equipamento de UV.

Os resultados de magnetorresistência túnel para a amostra Au / Fe(001) 140 Å / ZnSe(001) 80 Å / Fe(001) 65 Å / ZnSe(001) / GaAs(001) estão apresentados na Figura 5.8. Destacam-se os resultados principais: i) em (a), ciclo de histerese mostrando alinhamento relativo antiparalelo das magnetizações das camadas ferromagnéticas em baixo campo (conforme já apresentado na Fig. 5.1-a); ii) em (b), uma variação positiva de TMR em baixo campo de aproximadamente 5 % para uma junção com área de 24 μm^2 , correspondente ao alinhamento antiparalelo da magnetização das duas camadas

FMs; iii) em (c), uma variação de TMR para junções com área de $64 \mu\text{m}^2$ composta de duas contribuições, uma negativa de aproximadamente 0.2 % em baixo campo e uma contribuição positiva de aproximadamente 2 % em alto campo.

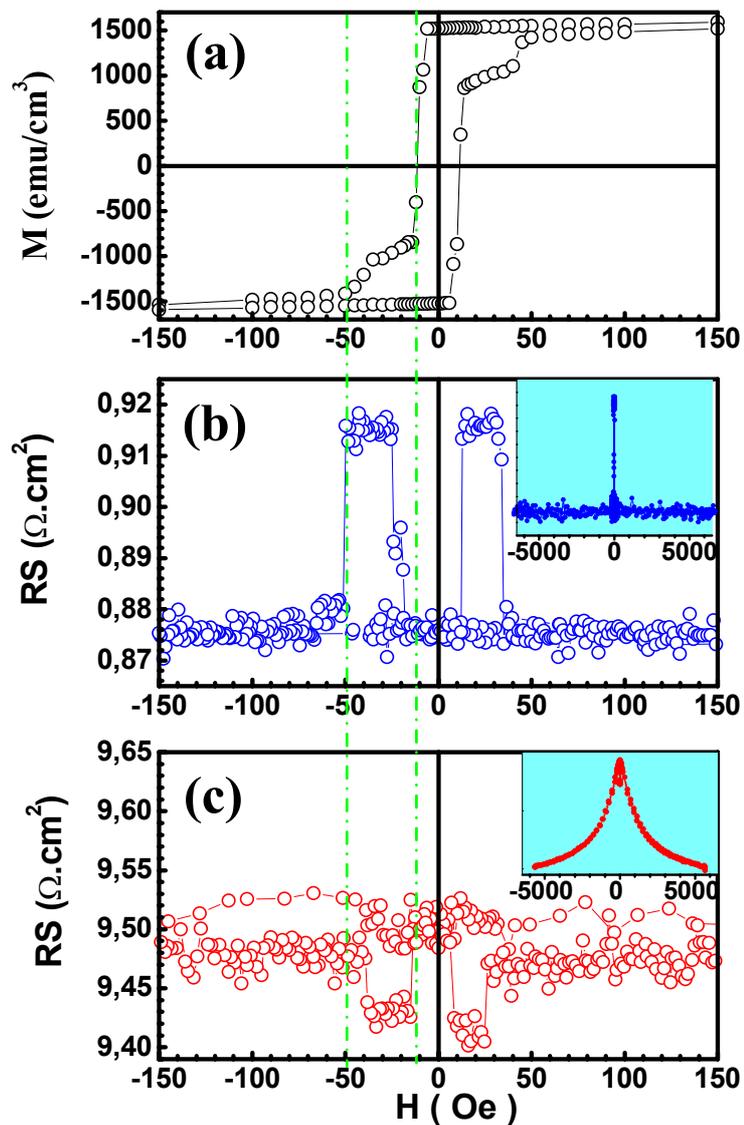


Figura 5.8 - Resumo dos principais resultados de magnetorresistência túnel encontrados para junções Fe 140 Å /ZnSe 80 Å /Fe 65 Å. (a) ciclo de magnetização medido por SQUID em 10 K. A dependência do produto resistência-área medida em 10 K para junções com (b) $24 \mu\text{m}^2$ medida em $U = 70 \text{ mV}$ e (c) $64 \mu\text{m}^2$ medida em $U = 500 \text{ mV}$.

No caso de TMR negativa, para pequenas tensões (< 50 mV) a contribuição de baixo campo pode chegar a variações próximas de 1.2 % (curva em azul na Figura 5.9-b). Entretanto as curvas R_xH são bastante ruidosas, sendo a detecção da corrente no limite de precisão dos equipamentos. Na Figura 5.8, as curvas de magnetorresistência apresentam os valores característicos de resistência das junções multiplicados pelas respectivas áreas (RS). Note que estes valores diferem em uma ordem de grandeza entre as junções que apresentaram TMR positiva quando comparada com as que apresentaram contribuição negativa em baixo campo (e positiva em alto campo). Estas últimas serão denominadas como junção com TRM negativa. É importante lembrar que as junções que apresentaram TMR positiva e as que apresentaram TMR negativa são junções da mesma amostra, na mesma plaqueta, e que passaram juntas pelo mesmo processo de litografia.

A Figura 5.9 apresenta a variação da TMR em baixo campo, positiva ($24 \mu\text{m}^2$) e negativa ($64 \mu\text{m}^2$), bem como a magnetorresistência de alto campo (amostra com TMR negativa) em função da tensão aplicada e cujos resultados R_xH estão na Figura 5.8. Para o caso de TMR positiva (Fig. 5.9-a) observa-se um comportamento assimétrico com a diminuição da TMR em função do aumento da voltagem. Para o caso de TMR negativa (Fig. 5.9-b), a TMR apresenta uma forte diminuição com o aumento da tensão, apresentando um mínimo estreito para tensões baixas. A contribuição de alto campo (Fig. 5.9-c) aumenta até 2 % para tensões maiores e tende a estabilizar para tensões positivas.

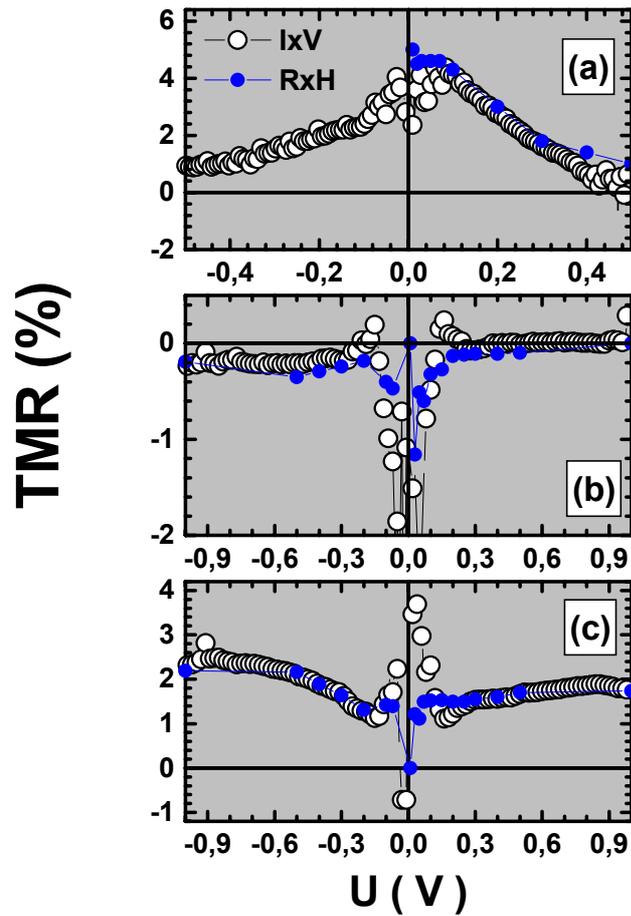


Figura 5.9 – Comportamento da magnetorresistência túnel em função da tensão aplicada medida em 30 K a partir de curvas IxV (preto) e RxH (azul) para junções: (a) TMR positiva ($24 \mu\text{m}^2$); (b) negativa ($64 \mu\text{m}^2$) em baixo campo e; (c) contribuição de alto campo para junção TMR negativa ($64 \mu\text{m}^2$).

Os resultados de TMR da Figura 5.8 foram observados através de curvas de RxH em temperaturas de até 100 K como mostra a Figura 5.10. Para o caso da TMR negativa, as variações de 0.2 % em baixo campo e 2 % em alto campo são aproximadamente constantes em função da temperatura para alguns valores de tensão medidos podendo também ser observadas até 100 K.

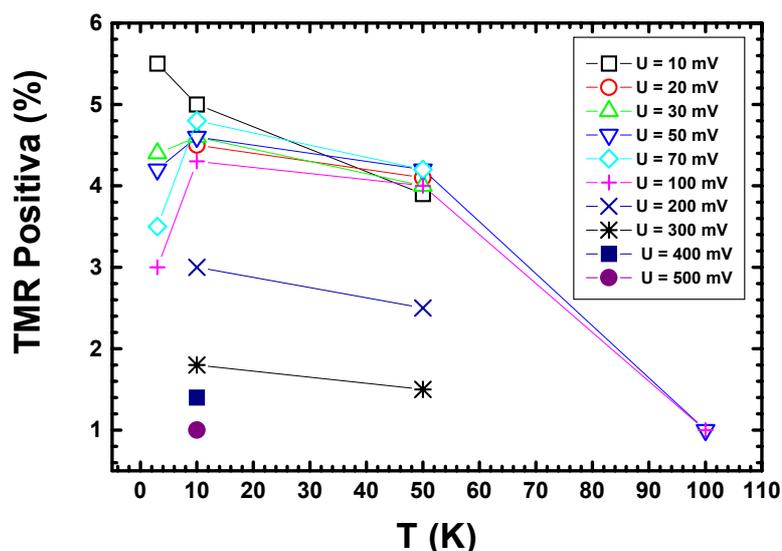


Figura 5.10 – Figura resumindo os resultados de TMR positiva para junção de $24 \mu\text{m}^2$ em função da temperatura para algumas tensões aplicadas.

O comportamento não linear característico de curvas de corrente contra tensão aplicada ($I \times V$) de barreiras Schottky foi encontrado para as junções Fe/ZnSe/Fe com TMRs positiva e negativa e estão apresentadas na Figura 5.11-a. Comparativamente, a densidade de corrente atravessando a junção é maior na região de baixa tensão no caso de TMR positiva.

Segundo Akerman et al. [68], variação em curvas de resistência em função do campo magnético ($R \times H$), não linearidade em curvas $I \times V$ e decréscimo exponencial das propriedades de magnetorresistência túnel em função da espessura da barreira *não* comprovam que o transporte elétrico ocorre por tunelamento entre as camadas ferromagnéticas. Os autores demonstraram utilizando junções túnel magnéticas com um eletrodo supercondutor como teste, que quando estas são colocadas em curto-circuito podem apresentar as mesmas características de uma junção túnel genuína com respeito à variação da magnetorresistência e não linearidade em curvas $I \times V$. A partir desta

observação um terceiro critério foi adicionado como indispensável para a certificação de que o fenômeno de tunelamento está ocorrendo: uma fraca variação positiva da resistência com a diminuição da temperatura. Esta condição é observada pelo sistema Fe/ZnSe/Fe, como mostra a Figura 5.11-b.

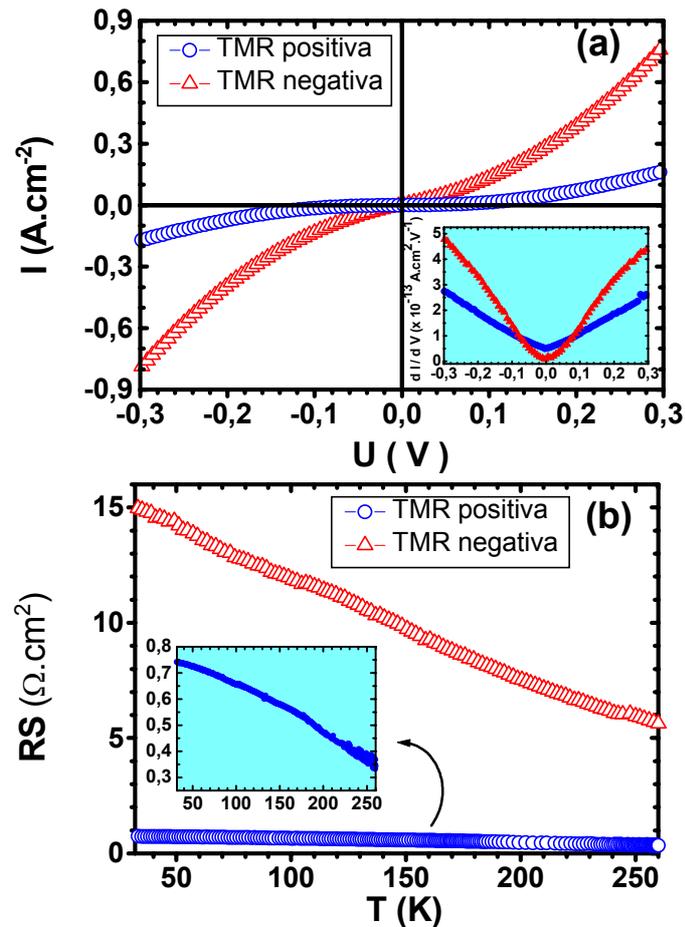


Figura 5.11 - (a) Características de corrente versus tensão para as mesmas junções medidas em 30 K. O detalhe mostra as curvas de condutância diferencial. (b) Dependência com a temperatura da resistência para as junções com TMR positiva e negativa medidas em campo nulo e tensão aplicada de 100 mV. O detalhe mostra a curva $R \times T$ da junção com TMR positiva.

O comportamento qualitativo das curvas para 100 mV é também distinto entre as junções de TMRs positiva e negativa. As tentativas de análise quantitativa dos resultados de $I \times V$ e $R \times T$ utilizando os modelos de tunelamento direto entre camadas

metálicas separadas por material isolante como os modelos de Brinkman [71] e Stratton [72] não foram bem sucedidas. É interessante notar que a forma não parabólica das curvas dI/dV no detalhe da Figura 5.11-a indicam que o tunelamento não é direto. Além disso, tais teorias não explicam o sinal negativo de TMR e sua inversão em função da tensão encontrada para algumas junções.

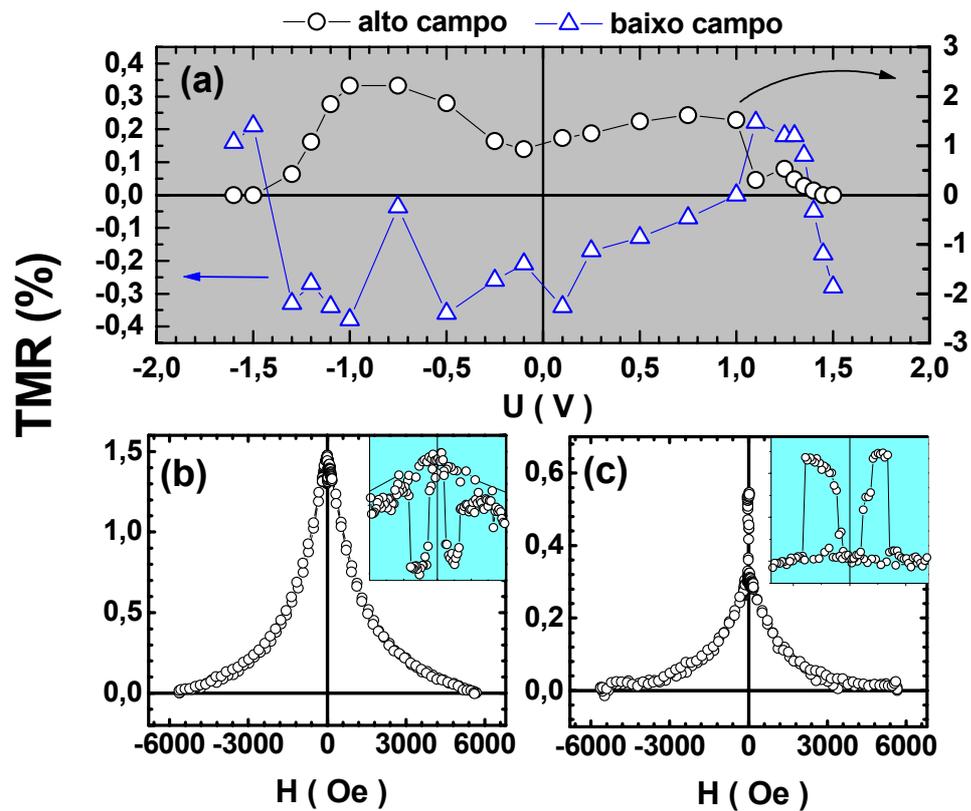


Figura 5.12 – (a) TMR de alto e baixo campo em função da tensão aplicada para outra junção com $24 \mu\text{m}^2$. Os pontos foram extraídos de curva $R \times H$ realizadas em 30 K. (b) e (c) Exemplos de curvas $R \times H$ em + 0.5 V e +1.1 V mostrando a inversão da TMR em função da tensão aplicada.

A inversão do sinal da magnetorresistência túnel em função da tensão aplicada foi observada como mostra a Figura 5.12-a. Enquanto a TMR de baixo campo altera seu sinal com o aumento da tensão aplicada, a TMR de alto campo vai a zero para

tensões no entorno de 1.5 V. Nas Figuras 5.12-b e 5.12-c, são apresentados dois exemplos das curvas R_xH com tensões de + 0.5 V e + 1.1 V mostrando a inversão do sinal negativo para positivo da TMR de baixo campo. Isto significa que os elétrons injetados a partir de um eletrodo ferromagnético são detectados pelo outro eletrodo com polarizações invertida e normal. Também é observada a variação da amplitude da magnetorresistência em alto campo.

O fato de junções de um mesmo conjunto apresentarem resultados de TMR invertidos e com contribuições distintas em alto campo sugere que os fenômenos observados devem estar relacionados com propriedades locais e intrínsecas dos materiais envolvidos na junção túnel. Estudos na literatura (ver, por exemplo, o Capítulo 2 e a referência 38 e suas citações) indicam que a TMR é sensível à estrutura da junção como um todo, tais como à altura da barreira e forma do potencial, ao grau de desordem dentro da barreira, às ligações dos átomos nas interfaces ferromagneto/semicondutor (isolante), à estrutura eletrônica da barreira e presença de impurezas.

A inversão da polarização dos elétrons que atravessam a barreira por efeito túnel foi observada por de Teresa et al. [73]. Seus resultados indicam uma polarização de spin negativa para o Co em experimentos de tunelamento através de junções LSMO/SrTiO₃/Co. Este resultado está em contradição com a polarização positiva normalmente encontrada com barreiras de Al₂O₃, para a qual todos os ferromagnetos metálicos 3d apresentam polarização positiva [24]. A polarização invertida observada por de Teresa foi atribuída ao efeito de ligação atômica na interface ferromagneto-barreira em adição à forte assimetria da densidade de estados do eletrodo LSMO. Entretanto, esta condição não deve ser aplicável ao sistema Fe/ZnSe/Fe, visto que: i) ambos os eletrodos são de Fe e; ii) algumas junções apresentam TMR positiva.

Recentemente, Tsymbal et al. [43] apresentaram um novo mecanismo para explicar a inversão da polarização de spin em experimentos de TMR para nanojunções eletrodepositadas Ni/NiO/Co. Segundo Tsymbal, a inversão da TMR pode ocorrer para o caso de tunelamento ressonante via estado de defeito/impureza, dependendo da posição em energia deste estado com relação à energia do eletrodo sob tensão aplicada, bem como das taxas de transferência eletrônicas entre eletrodos e estado localizado. Os resultados de TMR que observamos (Figura 5.9) apresentam o mesmo comportamento obtido por Tsymbal et al. [43].

Se admitirmos que os estados de defeitos são criados no meio do *gap* do ZnSe e em uma posição espacial assimétrica na barreira de ZnSe, podemos considerar a JTM Fe/ZnSe/Fe como uma estrutura de dupla barreira (DBS). Neste caso, considerando a análise realizada por Tsymbal, a condutância (G_d) por canal de spin para o tunelamento ressonante via um estado eletrônico na barreira, pode ser encontrada conforme o Capítulo 2, equação 2.29, como sendo:

$$G_d = \frac{2e^2}{h} \frac{\Gamma_e \Gamma_c}{(\varepsilon_e - \varepsilon_d)^2 + (\Gamma_e + \Gamma_c)^2} \quad (5.1)$$

na qual, Γ_e e Γ_c são as taxas de transferência eletrônicas do estado de impureza para os eletrodos emissor e coletor e, ε_e é a energia dos elétrons no eletrodo emissor e ε_d é a energia do estado de defeito/impureza. Γ_e e Γ_c são considerados proporcionais à densidade de estados dos eletrodos emissor e coletor (ρ_e e ρ_c) com dependência exponencial com a posição do estado localizado, de forma que:

$$\Gamma_e \propto \rho_e \exp[-2\kappa x] \quad (5.2)$$

$$\Gamma_c \propto \rho_c \exp[-2\kappa(d-x)] \quad (5.3)$$

nas quais κ é a constante de decaimento e x é a posição da impureza dentro da barreira de espessura d .

Fora da ressonância, quando $|\varepsilon_e - \varepsilon_d| \gg (\Gamma_e + \Gamma_c)$, as equações 5.1, 5.2 e 5.3 indicam que $G_d \propto \rho_e \rho_c$. Quando o tunelamento ocorre entre eletrodos ferromagnéticos, a TMR é dada pela equação de Jullière (conforme Capítulo 2, equação 2.12):

$$TMR = \frac{2P_e P_c}{1 - P_e P_c} \quad (5.4)$$

Próximo da ressonância, como discutido no Capítulo 2, Seção 2.VIII, a equação 5.1 prevê uma forte variação da condutância em função da energia ε_e . Na ressonância ($\varepsilon_e = \varepsilon_d$), admitindo uma posição assimétrica da impureza, G_d é proporcional à ρ_e / ρ_c se $x < d/2$ ($\Gamma_e > \Gamma_c$) ou ρ_c / ρ_e se $x > d/2$ ($\Gamma_e < \Gamma_c$). Nos dois casos a condutância é inversamente proporcional à densidade de estados de um dos eletrodos, o que leva à uma inversão de sinal na TMR [38, 43]:

$$TMR = \frac{G_{dP} - G_{dAP}}{G_{dP} + G_{dAP}} = -\frac{2P_e P_c}{1 + P_e P_c} \quad (5.5)$$

na qual G_{dP} e G_{dAP} são as condutâncias para alinhamento paralelo e antiparalelo dos eletrodos emissor e coletor que possuem polarizações P_e e P_c .

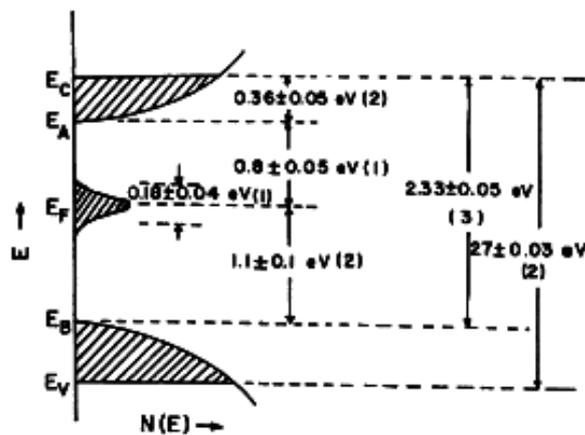


Figura 5.13 – Representação esquemática dos níveis de energia para ZnSe amorfo. $N(E)$ foi determinado na energia de Fermi e sua forma não tem significado. Os métodos experimentais para a determinação das energias foram: condutividade DC, fotocondutividade e absorção ótica. [Lim e Brodie, ref. 55]

O tunelamento seqüencial (entre vários estados na barreira) com ou sem espalhamento de spin não pode inverter a magnetorresistência túnel. De acordo com nossas medidas de transporte, o tunelamento direto é improvável. Dessa forma, os dados serão analisados considerando o tunelamento ressonante como proposto por Tsymbal [38, 43].

As Figuras 5.14-a e 5.14-b apresentam a TMR normalizada em função da tensão aplicada para as JTM's que apresentaram TMR positiva e negativa (as mesmas junções das Figs. 5.8 e 5.9). A linha sólida na Figura 5.14-a é o ajuste da TMR positiva calculado a partir da equação 5.1 com $\varepsilon_d = 1.3$ eV, $\varepsilon_e = eU + 1.1$ eV e $\Gamma_e = \Gamma_c = 110$ meV.

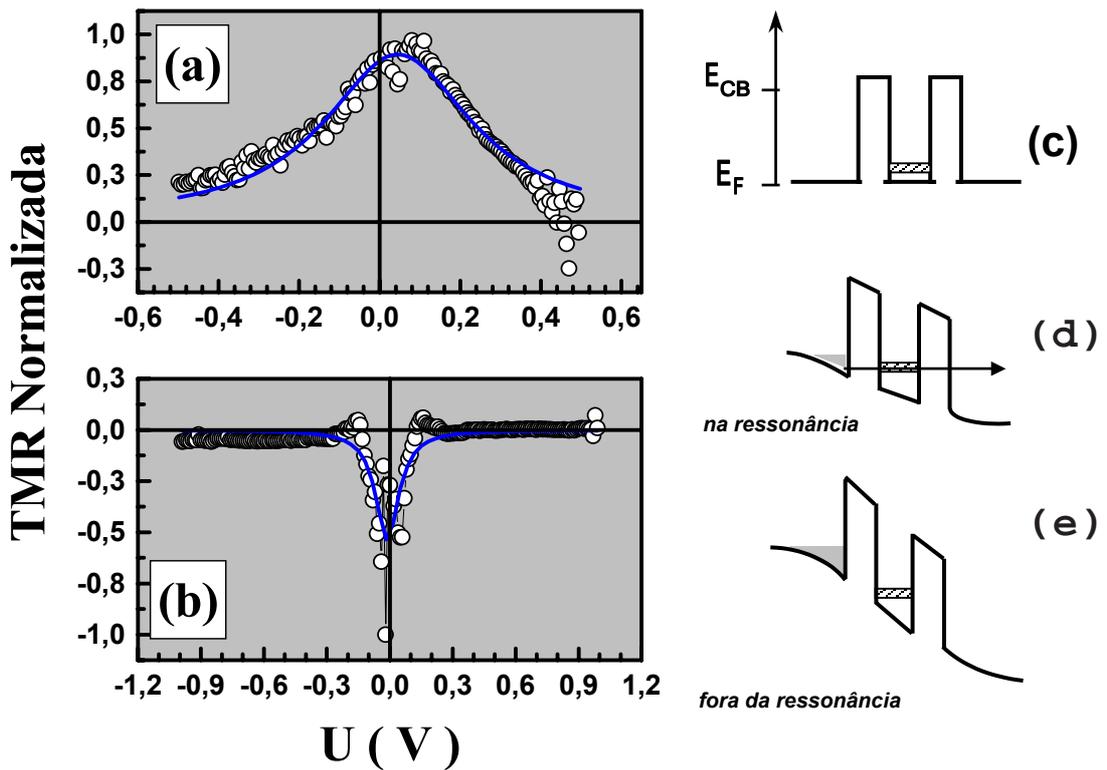


Figura 5.14 – Magnetorresistência normalizada em função da tensão aplicada para uma JTM com (a) TMR = 5 % e (b) TMR = -0.2 % em baixo campo magnético. (c) Diagrama esquemático de energia da barreira. Quando um campo elétrico é aplicado, elétrons são conduzidos por tunelamento através da primeira barreira. (d) Para certos valores de campo elétrico, os elétrons podem tunelar para o estado localizado aumentando sua probabilidade de transmissão e a corrente através da junção. (e) Com a aplicação de fortes tensões, os elétrons possuem energia maior que o nível localizado e a probabilidade de transmissão diminui.

Estados de defeitos no ZnSe estão distribuídos sobre toda a região do *gap*. Entretanto, a densidade de estados de defeitos é consideravelmente maior no entorno da energia de 1.6 eV acima do máximo da banda de valência, como demonstraram Lim e Brodie [55] para ZnSe amorfo (Figura 5.13). O valor de 1.1 eV utilizado no ajuste é justamente a diferença em energia entre o estado estendido de defeito no meio do *gap* e o máximo da banda de valência. As taxas de transferência eletrônicas Γ_e e Γ_c encontradas são similares, indicando que os estados de defeitos estão no meio da barreira. O valor de ajuste de $\varepsilon_d = 1.3$ eV, indica que o estado de defeito se localiza em 200 meV acima do nível de Fermi adotado.

A variação de magnetorresistência *versus* tensão para a JTM apresentando TMR negativa é controlada pela posição espacial e largura do estado de energia ressonante. Na Figura 5.14-b, o melhor ajuste foi encontrado com $\varepsilon_d = 1.1$ eV, $\varepsilon_e = eU + 1.1$ eV, $\Gamma_e = 93$ meV e $\Gamma_c = 26$ meV. A mudança abrupta da TMR negativa em função da tensão é resultado das larguras de ressonância menores. Note que ε_d é exatamente igual à E_F . Nos dois casos (Figs. 5.14-a e 5.14-b), os ajustes possuem incerteza em energia menor do que 6 meV e os valores encontrados estão em acordo com os resultados experimentais disponíveis para a estrutura eletrônica do ZnSe desordenado [55].

Contudo, se for considerado que o alargamento das bandas de valência e condução do ZnSe é pequeno (caso ideal), o valor de $\varepsilon_e = eU + 1.6$ eV deve ser utilizado na equação 5.1 para ajustar as curvas da Figura 5.14. Neste caso, todos os valores encontrados para Γ_e e Γ_c nos ajustes anteriores continuam exatamente os mesmos. As curvas ajustadas com $\varepsilon_e = eU + 1.1$ eV e $\varepsilon_e = eU + 1.6$ eV ficam sobrepostas. Para o caso de TMR negativa, ainda é encontrado $\varepsilon_d = E_F$ (ressonância). Para o caso de TMR positiva, é obtido $\varepsilon_d = 1.645$ eV, ou seja, a energia do defeito se encontra a 45 mV

acima de E_F , indicando que os elétrons partindo do emissor devem possuir coeficiente de transmissão alto, assim como no caso anterior. Esta análise está novamente em acordo com a distribuição estendida de defeitos no entorno de E_F .

A Figura 5.14-c ilustra a estrutura de dupla barreira em tensão nula, como um estado localizado entre a banda de valência (VB) e a banda de condução (CB) da barreira. Sob a aplicação de tensão (Figura 5.14-d), a energia dos elétrons que partem do emissor aproxima-se nível de energia do estado localizado e os elétrons fluem através da JTM. Quando os elétrons incidentes possuem a mesma energia do estado localizado, a probabilidade de transmissão aumenta e mais elétrons podem tunelar através da barreira do lado emissor para o nível de estado localizado e então para o eletrodo coletor, causando um aumento na corrente total. A Figura 5.14-e, mostra a junção túnel sob altos valores de tensão aplicada. O nível do estado localizado fica abaixo da energia dos elétrons provenientes do eletrodo emissor e a probabilidade de tunelamento diminui fortemente, resultando em uma diminuição correspondente na corrente através da JTM e na TMR.

Os níveis de resistência de cada junção dependem fortemente da simetria em energia e posição dos defeitos da barreira. Como vimos no Capítulo 2, a proximidade da energia dos elétrons do emissor com a energia do estado localizado aumenta fortemente o coeficiente de transmissão e conseqüentemente a condutância. Para energias menores ou maiores que a largura de ressonância, a condutância diminui. Esta também é sensível à taxa de transferência eletrônica Γ_e e Γ_c . No caso da junção com TMR negativa, $\Gamma_e \neq \Gamma_c$ e ocorre diminuição do coeficiente de transmissão através da dupla barreira (Capítulo 2, seção 2.VIII, Figura 2.13) e conseqüentemente, diminuição da condutância. O produto RS é maior em comparação com a junção com TMR positiva, que apresenta $\Gamma_e = \Gamma_c$. A

TMR negativa é também fruto desta assimetria espacial dos defeitos na barreira, enquanto a TMR positiva o é pela simetria, resultando em $\Gamma_e = \Gamma_c$.

A inversão da TMR em função da tensão aplicada nos terminais da JTM, apresentada na Figura 5.12, está relacionada com a participação de novos canais de condução cuja transmitância passa a ser importante e algumas condições. Para elétrons no emissor com energia $\varepsilon_e = E_F + eU$, o canal ótimo de condução é aquele cuja transmitância é máxima, ou seja, aquele cuja energia dos elétrons participantes do tunelamento é próxima à energia do estado localizado na barreira, $\varepsilon_e \sim \varepsilon_d$. Aumentando-se a tensão por um incremento δU maior que a largura do estado de defeito, a energia eletrônica no emissor é agora $\varepsilon_e = E_F + e(U + \delta U)$. O estado com energia ε_d não se encontra na ressonância e sua transmitância diminui, levando este canal a contribuir com uma parte menor na condutância total. Assim, outros canais ótimos de condução podem se formar em regiões espaciais nas quais o estado de defeito possua energia $\varepsilon_d^* = \varepsilon_d + e\delta U$. Estados nesta condição poderão contribuir de forma importante para a condutância total pois estão agora em ressonância com a energia dos elétrons no emissor, o que provoca o aumento da transmitância neste novo canal. Neste caso, o sinal da TMR dependerá da simetria espacial deste novo estado de defeito, sendo positiva para $\Gamma_e = \Gamma_c$ e negativa para $\Gamma_e \neq \Gamma_c$. Este cenário explica razoavelmente bem a dupla inversão de sinal da TMR de baixo campo para tensões positivas para a JTM apresentada na Figura 5.12. Contudo, a contribuição de alto campo para a TMR bem como sua dependência com a tensão permanece sem uma explicação plausível. O trabalho de Kreuzer et al [74] sugere que esta contribuição decorreria de espalhamento *spin-flip* nos estados localizados no interior ou nas interfaces da barreira e que possuem alguma polarização magnética. Entretanto, não temos evidências de que estados localizados sejam polarizados em nosso sistema.

Segundo Bratkovsky [75], fazendo uma média da condutância sobre todas as energias e posições de defeitos na barreira, pode-se simular a desordem em uma junção túnel magnética real. Uma estimativa aproximada pode ser obtida integrando-se a equação 5.1 e admitindo-se uma distribuição homogênea de defeitos com densidade uniforme $D(\varepsilon_d) = \delta$ na energia de 1.1 eV acima do máximo da banda de valência do ZnSe. Na notação compacta utilizada por Tsymbal [43], para eletrodos não *half-metallic* e espessuras de barreiras similares à constante de decaimento:

$$\langle G \rangle = \frac{e^2}{h} \frac{\delta e^{-\kappa d}}{2\kappa d} \sqrt{\rho_e \rho_c} \quad (5.6)$$

Para eletrodos ferromagnéticos, isto implica que as respectivas polarizações de spin da condutância túnel através de uma barreira com desordem é reduzida comparada a uma barreira perfeita. A polarização dos canais de condução em função dos eletrodos é dada por:

$$P_{e,c} = \frac{\sqrt{\rho_{e,c}^\uparrow} - \sqrt{\rho_{e,c}^\downarrow}}{\sqrt{\rho_{e,c}^\uparrow} + \sqrt{\rho_{e,c}^\downarrow}} \quad (5.7)$$

A equação 5.7 leva à diminuição no valor de TMR quando aplicada à equação de Jullière. A inversão da TMR ocorre na condição de ressonância. Bratkovsky [75] demonstrou que para eletrodos de Fe separados por uma barreira isolante, levando-se em conta a condutância média (eq. 5.6) e polarização dos canais de spin na forma da equação 5.7, mesmo para uma baixa densidade de defeitos na barreira, a TMR prevista é de 4 %. Assim, na ressonância a condutividade aumenta, mas a polarização dos elétrons participantes do transporte túnel diminui. O valor de TMR encontrado por Bratkovsky é bem próximo aos 5 % medido na condição de máxima transmitância, $\Gamma_e = \Gamma_c$.

É interessante notar que a condutância em junções desordenadas com áreas grandes é uma média sobre um número maior de centros de desordem correspondentes a

diferentes energias e posições de defeitos, resultando simplesmente na supressão da TMR, como observado em junções túnel magnéticas com áreas maiores que $100 \mu\text{m}^2$. Desta forma, os pequenos valores de TMR previamente encontrados em junções epitaxiais Fe/ZnSe/Fe por Mosca et al. [69] (Figura 5.2), podem ser compreendidas à luz dos novos resultados obtidos.

Tsymbal et al. [43] realizaram cálculos numéricos para a condutância em nanojunções túnel magnéticas considerando parâmetros de desordem γ , proporcionais à integral de *hopping* β do semiconductor, e espalhamento inelástico δ na barreira. Foi demonstrado (Figura 5.15-a) que quando a desordem é pequena (os estados de defeito não são localizados em E_F) e não existe espalhamento inelástico, a TMR pode ser importante, porém menor que o valor esperado para junções perfeitas.

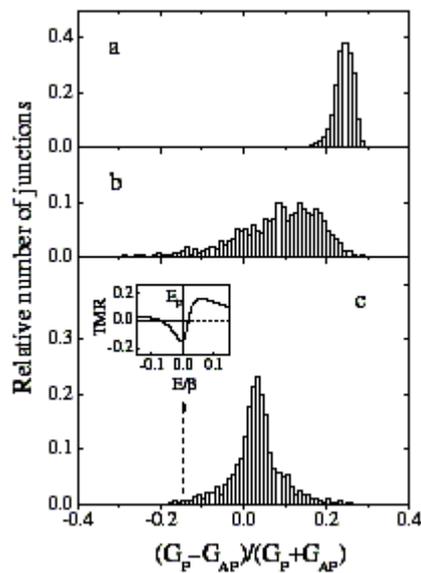


Figura 5.15 – Distribuição de TMR calculada para vários valores de desordem γ e espalhamento inelástico δ . (a) $\gamma = 3\beta$, $\delta = 0$; (b) $\gamma = 4\beta$, $\delta = 0$; (c) $\gamma = 4\beta$, $\delta = 0.01\beta$. O detalhe em (c) mostra a TMR versus energia para uma nanojunção com TMR = -0.14 em $E = 0$. Aqui, a TMR é calculada como sendo $TMR = (G_P - G_{AP}) / (G_P + G_{AP})$. [Tsymbal et al., Ref. 43]

A distribuição dos valores de TMR é relativamente estreita com grande número de junções apresentando TMR grande e positiva. Ainda na ausência de espalhamento inelástico e aumentando-se γ de forma que os estados de defeito possuam energia no entorno de E_F , a distribuição de TMR se alarga apresentando valores positivos e negativos (Figura 5.15-b), inclusive com grande variação negativa de TMR para algumas poucas junções. A larga distribuição está centrada em valores de TMR positivos e menores que no caso da Figura 5.15-a. Inserindo-se a contribuição de espalhamento inelástico, a distribuição torna-se estreita com grande número de junções apresentando valores de TMR pequenos (positivos e negativos) ou nulos.

Embora os cálculos realizados por Tsymbal empreguem parâmetros característicos de suas nanojunções eletrodepositadas Ni/NiO/Co, eles podem refletir o que ocorre com as JTMs aqui estudadas. O cálculo do tempo de tunelamento através da junção pode ser calculado pela equação desenvolvida por Garcia-Calderón [76]:

$$\tau \sim \frac{\hbar}{\Gamma_e} + \frac{\hbar}{\Gamma_c} \quad (5.8)$$

Para o caso de TMR positiva encontramos τ da ordem de 10^{-14} segundos. No caso de TMR negativa, τ é da ordem de 10^{-13} segundos, indicando que algum processo incoerente em spin pode ocorrer nesta JTM. Especulativamente, as JTMs com TMR negativa (ou positiva com pequenos valores) apresentariam um comportamento como no caso da Figura 5.15-c, no qual os processos de espalhamento inelástico diminuem os valores de TMR estatisticamente para a maioria das JTMs. O comportamento de cada junção dependeria então das características locais da amostra na qual esta foi definida. Entretanto, os tempos de tunelamento calculados são muito menores que o tempo de vida de spin em ZnSe do tipo n , que é da ordem de 10^{-9} segundos em 275 K [77]. Este resultado indica que outros mecanismos de condutância como tunelamento seqüencial e

interação entre canais ressonantes devem contribuir para a condutância média e sua polarização efetiva.

No próximo capítulo será apresentado o estudo de propriedades magnéticas em função dos parâmetros de crescimento para filmes de MnAs e sua utilização como eletrodo de base em junções túnel magnéticas.

Capítulo 6 – MnAs Como Eletrodo de Base

Um Primeiro Ensaio

6.1 – Introdução

O MnAs é um material interessante para a utilização como eletrodo polarizado em spin para junções túnel magnéticas, pois apresenta fase ferromagnética em temperatura ambiente além de ter possuir boa epitaxia sobre o GaAs [78], o que facilita sua possível adequação à tecnologia existente para este substrato. Em sua fase ferromagnética (FM), o MnAs apresenta estrutura hexagonal do tipo NiAs ($a = 3.72\text{Å}$ and $c = 5.71\text{Å}$). Acima de T_c ($\sim 313\text{ K}$) sua estrutura se transforma para ortorrômbica do tipo MnP ($a = 3.66\text{ Å}$, $b = 6.36\text{ Å}$ e $c = 5.72\text{ Å}$) e a fase é paramagnética (PM). Para o MnAs *bulk*, a transição FM \leftrightarrow PM corresponde à uma transição estrutural-volumétrica [79]. A transição de fase é de primeira ordem e ocorre no material como um todo, com a magnetização tendendo a zero abruptamente em T_c . Acima de 399 K,

uma nova transição ocorre à estrutura hexagonal NiAs ($a = b = 3.68 \text{ \AA}$ e $c = 5.72 \text{ \AA}$) [79]. Esta fase também é paramagnética. A Figura 6.1 apresenta a estrutura cristalina da fase ferromagnética do MnAs.

O desenvolvimento e a possibilidade de futuras aplicações de novos materiais em spintrônica depende da compreensão, reprodutibilidade e domínio das condições de crescimento. Desta forma, este capítulo apresenta uma descrição breve de filmes de MnAs em substratos de GaAs(111)B sob diferentes condições de pressão de As (P_{As}) e temperatura de substrato (T_{sub}), relacionando suas propriedades magnéticas às condições de crescimento. A partir destes resultados foi proposta uma estrutura de JTM do tipo Au/Fe/ZnSe/MnAs/GaAs(111)B.

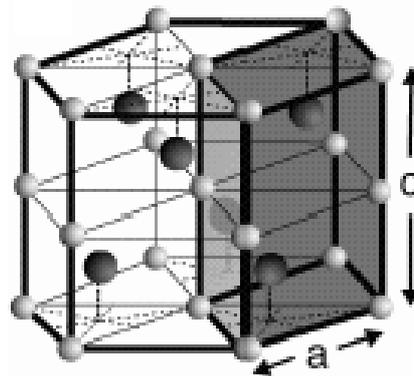


Figura 6.1 – Estrutura cristalina do tipo NiAs do MnAs ferromagnético. Os átomos de Mn são representados pelas esferas claras e os de As pelas escuras. A parte sombreada na figura indica a célula unitária do MnAs ferromagnético.

6.II – Filmes de MnAs/GaAs(111)B: Crescimento e Propriedades Microscópicas

Os filmes de MnAs foram crescidos por MBE em substratos de GaAs(111)B. O procedimento de eliminação do óxido de proteção do substrato e crescimento de uma camada buffer de GaAs é semelhante ao descrito no Capítulo 3. Em seguida, após estabilização da temperatura do substrato em T_{sub} , os filmes de MnAs são crescidos começando pela abertura da célula de As seguida pela abertura da célula de Mn segundos depois. Os filmes com espessuras no entorno de 1000 Å foram crescidos com taxas de aproximadamente 15 Å/min.

Uma série de três amostras foi preparada variando-se a P_{As} na câmara MBE e a temperatura do substrato (T_{sub}) durante o crescimento. São elas: 1) amostra do tipo A ($P_{\text{As}} = 2 \times 10^{-7}$ torr e $T_{\text{sub}} = 200$ °C); 2) tipo B ($P_{\text{As}} = 2 \times 10^{-6}$ torr e $T_{\text{sub}} = 200$ °C) e; tipo C ($P_{\text{As}} = 2 \times 10^{-6}$ torr e $T_{\text{sub}} = 280$ °C). As amostras para experimentos *ex-situ* foram protegidas com um depósito de ZnSe amorfo em temperatura ambiente para evitar degradação dos filmes com o ar. Um resumo das condições de crescimento está apresentado na Tabela 6.1.

Os crescimentos dos filmes de MnAs foram acompanhados por diagramas RHEED. As amostras do tipo A apresentaram padrões RHEED com franjas estreitas indicando que a superfície de crescimento é lisa como apresentado na Figura 6.2-a. Por outro lado, as amostras do tipo B apresentaram diagramas com regiões de maior intensidade ao longo das franjas de difração, sugerindo um crescimento do tipo tridimensional (3D) conforme a Figura 6.2-b.

As amostras do tipo C, cujas pressões parciais de As são as mesmas das amostras tipo B, porém com T_{sub} maior, apresentaram diagramas RHEED característicos de superfícies lisas (Fig. 6.2-c). As franjas mais estreitas comparadas com as amostras do tipo A indicam que a rugosidade superficial é menor para as

amostras tipo C. Os diagramas RHEED mostram claramente que as características da frente de crescimento são fortemente modificadas alterando-se P_{As} e T_{sub} .

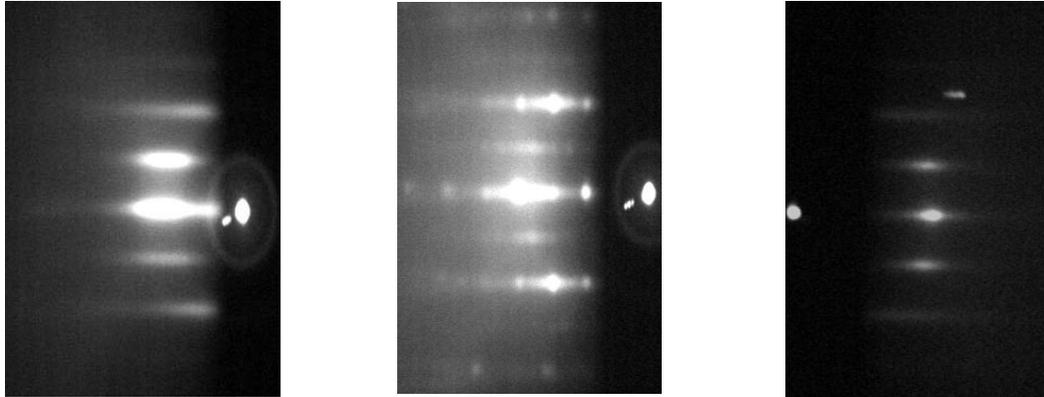


Figura 6.2 - Diagramas RHEED observados no eixo $[0\bar{1}1]_{GaAs}$ para as diferentes amostras de MnAs/GaAs(111)B: a) tipo A ($T_{sub} \sim 200^\circ C$, $P_{As}=2 \cdot 10^{-7}$ Torr) ; b) tipo B ($T_{sub} \sim 200^\circ C$, $P_{As}=2 \cdot 10^{-6}$ Torr); c) tipo C ($T_{sub} \sim 280^\circ C$, $P_{As}=2 \cdot 10^{-6}$ Torr).

Uma imagem da superfície da amostra do tipo A obtida por STM pode ser vista na Figura 6.3-a. Uma superfície relativamente lisa com terraços hexagonais de largura aproximada de 1000 Å em destaque confirma as observações RHEED (franjas alargadas indicando superfície não totalmente lisa). É interessante notar que as ilhas hexagonais ocupam aproximadamente 10 % da superfície. Suas áreas e alturas estão no entorno de 400000 Å² e 100 Å. O caráter tridimensional da superfície das amostras do tipo B foi confirmado por experimentos STM (Figura 6.3-b) que mostraram ilhas apresentando diferentes formas e tamanhos com alturas de aproximadamente 200 Å e com ocupação por volta de 80 % da superfície.

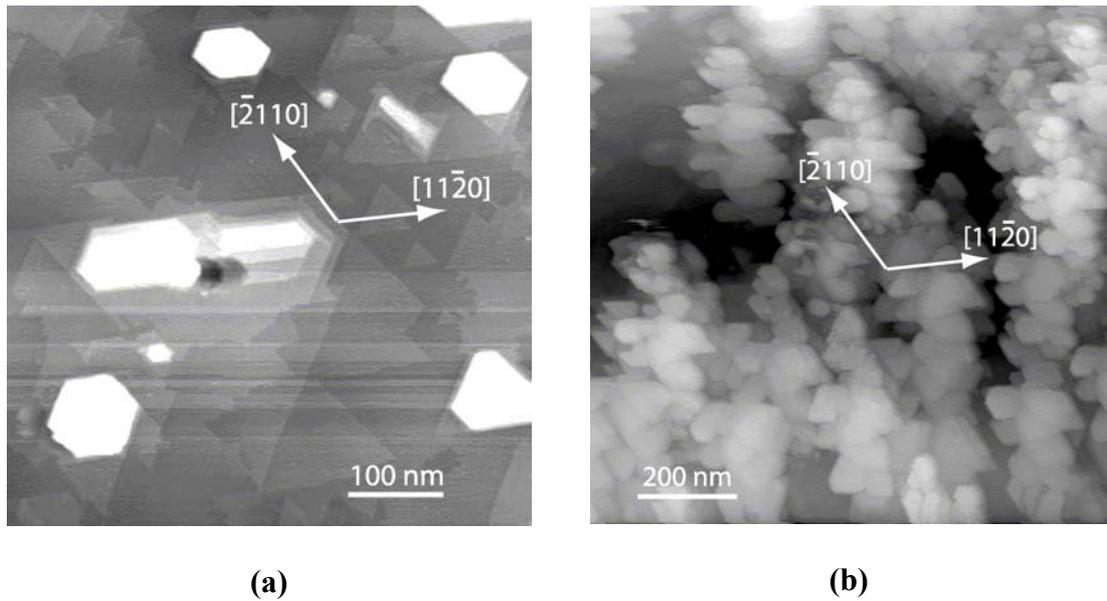


Figura 6.3 –Imagem STM da superfície das amostras: (a) do tipo A ($T_{\text{sub}} \sim 200^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{As}}=2 \cdot 10^{-7}$ Torr). (b) do tipo B ($T_{\text{sub}} \sim 200^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{As}}=2 \cdot 10^{-6}$ Torr). As setas indicam as orientações do substrato de GaAs.

As diferentes morfologias observadas entre as amostras dos tipos A e B podem ser interpretadas em termos dos comprimentos de difusão dos átomos de Mn e sua dependência com a pressão parcial de As. No caso das amostras do tipo B, uma população maior de moléculas As_4 leva a uma maior probabilidade de incorporação dos átomos de Mn na superfície. Como consequência, uma grande razão das pressões As/Mn leva à diminuição do comprimento de difusão, de forma que os átomos de Mn ligam-se rapidamente e com relativa desordem ao atingirem a superfície do filme levando à frente de crescimento 3D observada.

O efeito do recozimento em ultra alto vácuo muda drasticamente a característica da superfície. Na Figura 6.4-a, a imagem STM mostra a superfície da amostra do tipo B recozida em 300°C durante 10 minutos. Claramente a rugosidade superficial diminui bastante. As ilhas 3D ainda estão presentes, mas agora ocupam por

volta de 20 % da superfície e sua altura diminui para 20 Å no lugar dos 200 Å anteriores. O recozimento induz a difusão As-Mn e, eventualmente, a evaporação do As, modificando a morfologia da superfície que tende a evoluir para a superfície do tipo das amostras C apresentadas na Figura 6.4-b.

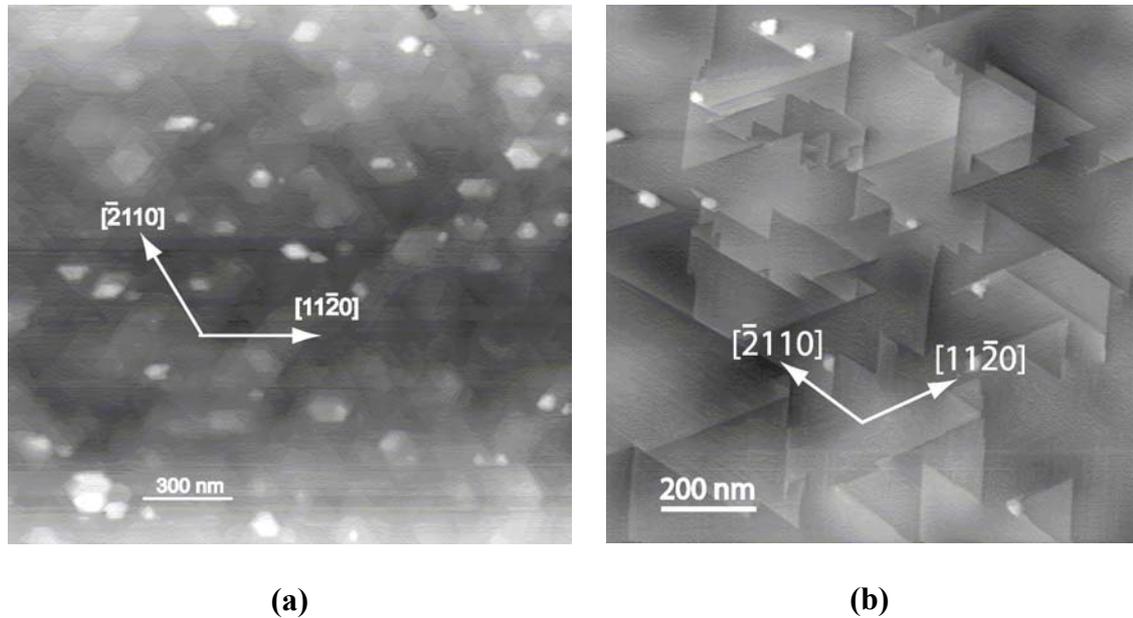


Figura 6.4 – Imagem STM da superfície das amostras: (a) do tipo B ($T_{\text{sub}} \sim 200^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{As}}=2 \cdot 10^{-6}$ Torr) recozida em 300°C durante 10 minutos. (b) do tipo C ($T_{\text{sub}} \sim 280^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{As}}=2 \cdot 10^{-6}$ Torr). As setas indicam as orientações do substrato de GaAs.

A comparação entre amostras dos tipos B e C mostram o efeito da temperatura do substrato no comprimento de difusão dos átomos de Mn. Em particular, quanto maior a temperatura do substrato, mais provável é a incorporação de átomos de Mn nas bordas dos degraus formados na superfície, levando à superfícies caracterizadas por terraços planos.

Microscopias eletrônicas de transmissão de alta resolução (HRTEM) de seção transversal das amostras A e B são apresentadas na Figura 6.5. As micrografias atestam o caráter abrupto da interface com o GaAs, não apresentando interdifusão

detectável. As relações epitaxiais esperadas para o MnAs crescido sobre GaAs(111)B [80, 81] foram encontradas: $[2\bar{1}\bar{1}0]$ MnAs // $[1\bar{1}0]$ GaAs e $[0001]$ MnAs // $[111]$ GaAs.

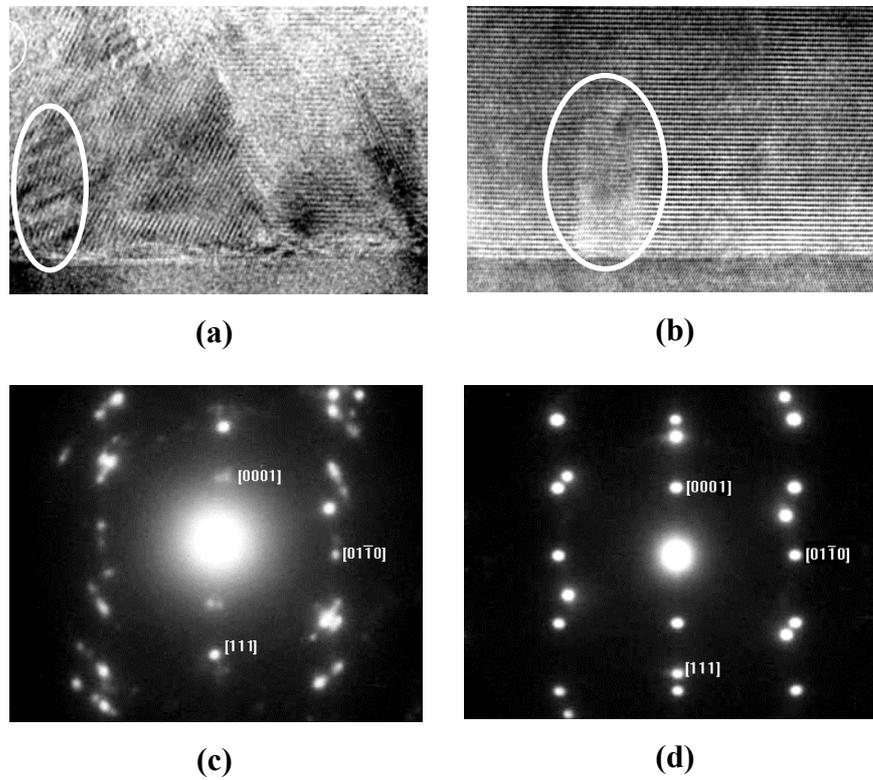


Figura 6.5 – Micrografias de seção transversal de HRTEM e difração eletrônica para as amostras dos tipos A (5-a e 5-c) e B (5-b e 5-d). As regiões marcadas em (a) e (b) são as regiões de tensão e de defeitos em forma de coluna para as amostras A e B respectivamente. Nas difrações eletrônicas, as direções escritas em 3 e 4 índices são relacionadas ao GaAs e MnAs respectivamente.

Um comportamento diferente foi observado entre as amostras dos tipos A e B. Para a amostra do tipo A na Figura 6.5-a, vários domínios cristalinos com orientações distintas são observados, confirmado pela difração de elétrons em 6.5-c. Contudo, o eixo *c* é preservado perpendicular à superfície na maioria dos grãos, mas outras orientações também são visíveis. Regiões tensionadas são claramente observadas. A amostra do tipo B (Figura 6.5-b) apresenta uma característica de crescimento muito diferente com uma única relação epitaxial e alta qualidade cristalina. Uma densidade de defeitos relativamente baixa com estrutura de colunas foi observada para a amostra do

tipo B. Estas colunas possuem a mesma estrutura cristalina do filme como um todo e suas formações são influenciadas pela cinética de crescimento, que nesse caso é fortemente dependente das pressões parciais de As/Mn como demonstrado pelos estudos de STM para a superfície.

Para a amostra A, a baixa razão das pressões de As/Mn aumenta o comprimento de difusão do Mn visto que a baixa pressão de As leva os átomos de Mn à “procurar” por um átomo de As livre para ligação na superfície do filme. A qualidade cristalina do filme é reduzida pois a ligação do átomo de Mn tem probabilidade igual de se ligar em qualquer ponto da superfície. Apesar de reduzir a qualidade *bulk* do filme, a baixa rugosidade da superfície é alcançada pois o mecanismo induz um tipo de crescimento camada por camada desordenado. Por outro lado, a alta razão As/Mn induz uma melhor qualidade *bulk* para a amostra B, já que o comprimento de difusão é menor e os átomos de Mn ligam-se rapidamente devido ao maior número átomos de As com ligações abertas na superfície do filme. Como consequência, a frente de crescimento é 3D, mas quando a superfície é preenchida, o arranjo estrutural é melhor que no caso das amostras do tipo A pois não há escassez de átomos de As para a formação da estrutura do MnAs.

Para as amostras do tipo C, uma condição intermediária parece acontecer, de modo que o aumento da temperatura do substrato muda o comprimento de difusão do Mn e as propriedades *bulk* e superficiais possuem melhor qualidade.

A Figura 6.5-d apresenta um diagrama de difração de elétrons para a amostra do tipo C. Observações de HRTEM mostram que as amostras do tipo C possuem alta qualidade cristalina. A presença de defeitos ou deslocamentos não foi observada. A formação de super-redes coincidentes entre MnAs e GaAs diminui o

descasamento de redes. Um estudo detalhado das amostras do tipo C pode ser encontrado na referência 82.

6.III – Propriedades Magnéticas

A influência da pressão de As nas propriedades cristalinas dos filmes de MnAs se torna muito evidente em experimentos de magnetização. A Figura 6.6 mostra a magnetização em função do campo magnético em 10 K para as amostras dos tipos A, B e C. Os ciclos de magnetização possuem forma quadrada apresentando diferentes magnetizações remanentes (M_r) e campos coercivos (H_c), cujos valores estão na Tabela 6.1.

Amostra	Tsub (°C)	Pressão de As ₄ (torr)	Taxa de crescimento (Å/min)	Hc (Oe) T = 10 K	Mr/Ms (%) T = 10 K	Tc (K)
A	200	$2 \cdot 10^{-7}$	15	1250	67	326
B	200	$2 \cdot 10^{-6}$	15	550	87	326
C	280	$2 \cdot 10^{-6}$	15	150	87	334

Tabela 6.1 – Tabela apresentando os parâmetros de crescimento e suas respectivas caracterizações magnéticas para as amostras dos tipos A, B e C.

Os valores de H_c estão relacionados com a qualidade do filme de MnAs. Esta relação pode ser facilmente verificada quando comparadas imagens de HRTEM e as respectivas curvas $M \times H$. Quanto maior a desordem e/ou densidades de defeitos, maiores são os campos coercivos encontrados. Por exemplo, a amostra do tipo A (maior

desordem) possui $H_c = 1250$ Oe, enquanto as amostras dos tipos B e C (menor desordem) apresentam $H_c = 550$ Oe e $H_c = 150$ Oe respectivamente (Tabela 6.1). Para as duas últimas, não existe diferença em M_r . Em comparação, amostras do tipo A apresentam valores de M_r 20 % menores. Isto poderia estar relacionado com os vários domínios cristalinos com direções epitaxiais distintas.

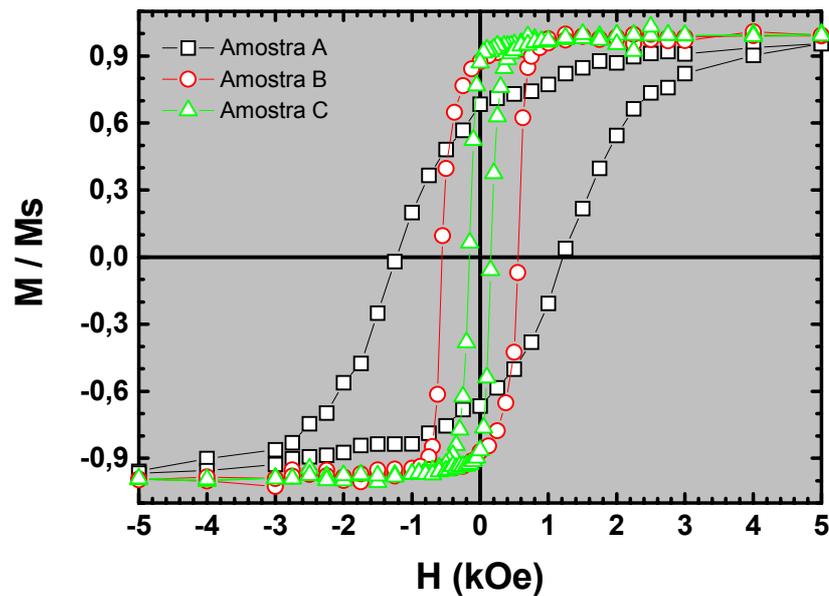


Figura 6.6 - Magnetização em função do campo magnético para as amostras dos tipos A, B e C realizadas em 10 K. O campo foi aplicado no plano do filme paralelo à direção $[1\bar{1}0]$ do GaAs.

A amostra do tipo A apresentou um comportamento magnético singular. Para medidas $M \times H$ realizadas em 10 K depois dos procedimentos de ZFC e FC, foi observado o fenômeno de *exchange bias* (EB). Este é observado quando em uma mesma amostra as fases ferromagnética (FM) e antiferromagnética (AFM) coexistem formando uma interface.

O fenômeno pode ser evidenciado quando a amostra é resfriada abaixo da temperatura de Néel (T_N) do AFM obedecendo à condição de que a temperatura de

Curie (T_c) do FM deva ser maior que T_N . O *Exchange bias* é associado à anisotropia de *exchange* criada na interface FM/AFM [83], caracterizada por um campo de EB (H_{EB}) que pode ser determinado da assimetria de H_c nas curvas $M \times H$ obtidas depois dos procedimentos de ZFC e FC. A Figura 6.7 mostra $H_{EB} = 240$ Oe para a amostra do tipo A. EB não foi observado para as amostras dos tipos B e C.

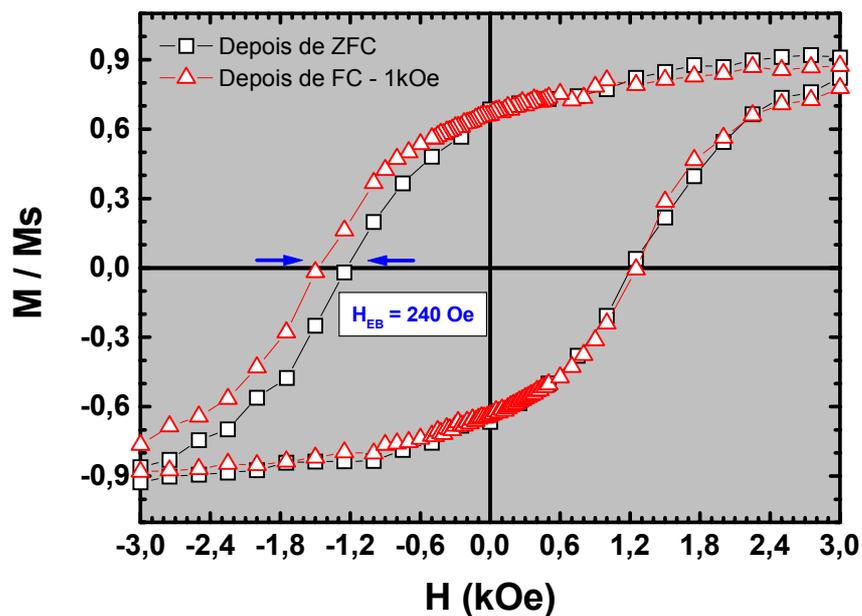


Figura 6.7 – Curvas $M \times H$ para a amostra A obtidas em 10 K depois dos procedimentos de ZFC e FC (em 1 kOe). O campo magnético foi aplicado no plano do filme paralelo à direção $[1\bar{1}0]$ do GaAs.

O fenômeno de EB intrínseco observado para a amostra do tipo A é similar ao descrito por Chun et al. [84] para filmes de MnAs crescidos por MBE sobre GaAs(001). Chun et al. explicaram o fenômeno de EB pela coexistência das fases ferromagnéticas e paramagnética (PM) tensionada. Eles argumentaram que a fase PM torna-se AFM sob compressão, criando a condição necessária de interface FM/AFM

para explicar o aparecimento de EB em um material que, em princípio, é ferromagnético.

No caso das amostras do tipo A, foram observadas regiões de tensão por HRTEM, conforme apresentado na Figura 6.5-a. A tensão pode induzir, de forma similar [84], regiões AFM devido à tensão de regiões com estrutura PM no filme de MnAs, visto que é conhecida a coexistência de fases FM e PM em temperatura ambiente para estes filmes. Estas regiões dispersas no filme FM satisfazem a condição para o aparecimento de EB.

Embora estes argumentos estejam de acordo com Chun et al., não possuímos evidências diretas da existência da estrutura paramagnética nas regiões tensionadas. De fato, devido à pequena diferença na razão a/c ($\sim 1.9\%$) entre as fases FM e PM do MnAs, torna-se difícil separar ambas estruturas em nossos experimentos de HRTEM e difração de elétrons.

Curvas de magnetização espontânea em função da temperatura estão apresentadas na Figura 6.8. Todos os filmes de MnAs mostraram comportamento ferromagnético do tipo $T^{3/2}$ (Bloch). Em contraste com MnAs bulk, a transição de fase não é abrupta. Para todas as amostras, a magnetização diminui suavemente em função da temperatura com taxas de decaimento semelhantes entre 10 K e 200 K, conforme o detalhe na Figura 6.8.

Acima de 310 K, as taxas de variação de $M(T)$ mudam significativamente para as amostras dos tipos A, B e C, indicando que a transição de fase começa a ocorrer.

A amostra do tipo A apresenta a transição mais abrupta enquanto a amostra do tipo B, a mais suave. A transição de fase ocorre em temperaturas distintas para cada amostra. T_c foi determinado pelo critério da primeira derivada [85], no detalhe da Figura 6.8 e cujos valores estão apresentados na Tabela 6.1.

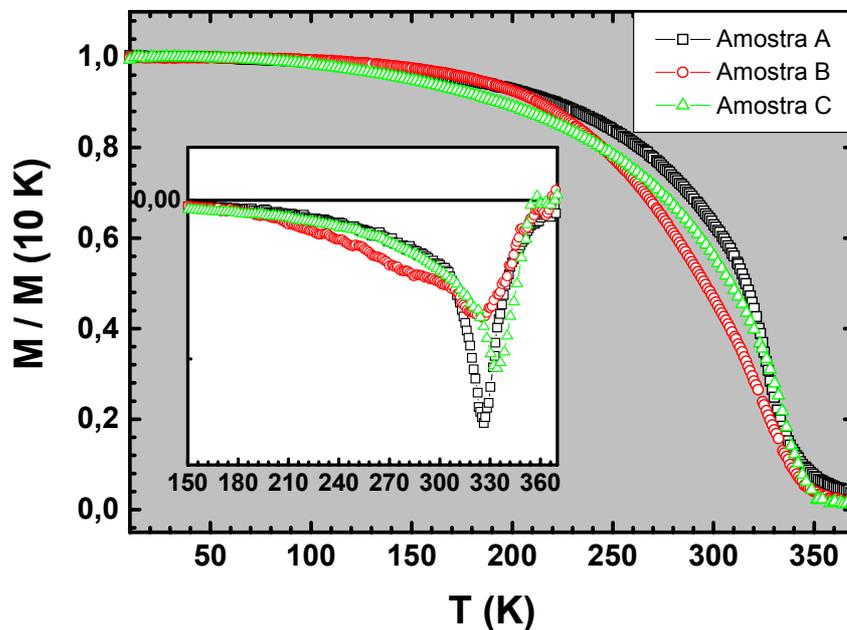


Figura 6.8 – Magnetização em função da temperatura para as amostras dos tipos A, B e C. O experimento foi realizado em rotina de FC com campo magnético de 3 kOe aplicado no plano do filme paralelo à direção $[1\bar{1}0]$ do GaAs. O detalhe mostra as taxas de variação da magnetização em função ($dM(T)/dT$) da temperatura através das quais T_c é obtido na posição do mínimo das curvas. $T_c = 326$ K, 326 K e 334 K para as amostras dos tipos A, B e C respectivamente.

É interessante notar que em T_c para todas as amostras há ainda uma magnetização apreciável. De acordo com um trabalho anterior de Mattoso et al. [82], depois da transição estrutural $FM \rightarrow PM$, a fase paramagnética resultante é tensionada. Foi observado que o T_c encontrado pela derivada de $M(T)$ corresponde à temperatura de transição estrutural T_c^* . Desta forma, a fase PM tensionada poderia ser a origem possível da polarização magnética observada em T_c nas curvas de $M \times T$. Para o MnAs *bulk*, a transição $FM \rightarrow PM$ é de primeira ordem e a magnetização da amostra vai abruptamente para zero na temperatura crítica [86]. As transições observadas na Figura 6.8 são suaves em T_c . Para o MnAs, a transição $FM \leftrightarrow PM$ corresponde a uma

transição estrutural-volumétrica [79]. Esta mudança estrutural afeta principalmente o plano basal da célula hexagonal do tipo NiAs da qual é composta o MnAs, enquanto o parâmetro c permanece quase sem modificações. Quando em *bulk*, a transição de fase no MnAs pode ocorrer livremente sem restrições à variação estrutura-volume, de forma que a transição seja abrupta (primeira ordem) em T_c em todo o material. Quando epitaxiado em um substrato, o filme de MnAs está elasticamente ligado à este ao longo do plano de interface, influenciando a energia livre total que governa a transição do sistema. A minimização da energia livre do filme, incluindo as energias de tensões elástica e residuais de ambas as fases (FM e PM) é realizada pela coexistência das fases ferromagnética e paramagnética [82, 87, 88]. Foi demonstrado [ref. 82] que o valor de T_c é sensível à contribuição de energia elástica das ligações entre filme e substrato para a energia livre do sistema como sendo:

$$\Delta f_{\text{film}} = f_{\alpha} - f_{\beta} + \eta_o(\eta_{\beta} - \epsilon)2Y/(1 - \nu) = Q(T - T_c)/T_c \quad (6.1)$$

na qual Δf_{film} é a energia livre do sistema, $f_{\alpha} - f_{\beta}$ é a energia livre da transição bulk, ν é a razão de Poisson, Y o módulo de Young, n_{α} e n_{β} as tensões intrínsecas das fases FM e PM do MnAs respectivamente, com $\eta_o = \eta_{\beta} - \eta_{\alpha}$ e, ϵ é a tensão elástica média no filme epitaxial.

Os nossos filmes de MnAs epitaxiados em GaAs(111)B possuem o plano basal (eixos a e b) da célula ferromagnética hexagonal, que sofre as maiores mudanças durante a transição, ligadas ao plano de interface com o substrato (eixo c é perpendicular). Esta configuração torna os filmes de MnAs muito sensíveis à tensão residual imposta pelo substrato. Como T_c é diretamente afetada pela tensão residual, a determinação de T_c reflete indiretamente o estado de tensão no filme.

Comparando a variação com a temperatura das magnetizações da Figura 6.8, pode-se estabelecer uma relação qualitativa aproximada entre o comportamento

magnético e a tensão no filme. Primeiramente, quanto maiores os valores de T_c , maiores devem ser as tensões médias sob as quais os filmes de MnAs estão submetidos (equação 6.1). Os valores semelhantes de T_c observados para as amostras dos tipos A e B indicam que a tensão efetiva é praticamente a mesma em ambas as amostras. Contudo, a derivada de $M \times T$ mostra que a transição é mais suave para a amostra do tipo B, indicando uma maior tensão efetiva exercida sob o filme da amostra B. Isto pode ser melhor compreendido quando se observa a micrografia de HRTEM da Figura 6.5. A textura cristalina característica da amostra A permite que as regiões nas interfaces entre domínios com orientações distintas relaxem o filme, abaixando a tensão efetiva no filme como um todo. Assim, a transição de fase pode ser mais abrupta. Em contraste, a pequena densidade de defeitos observada para a amostra tipo B, diminui os meios para a relaxação do filme, de modo que a tensão efetiva seja maior em relação à amostra A, tornando a transição suave. Para a amostra do tipo C, foi demonstrado que uma rede de coincidência diminui o descasamento entre GaAs(111)B e o filme de MnAs. Também não foram observados defeitos ou deslocamentos. Desta forma, a tensão efetiva total devido ao crescimento conta com poucos mecanismos para relaxação e a transição de fase ocorre em temperaturas maiores. A densidade de energia elástica também depende da tensão entre as fases FM e PM, tornando difícil deduzir sobre a largura da transição ocorrida para a amostra do tipo C em comparação com as amostras dos tipos A e B, visto que a proporção entre as fases deve também depender da tensão efetiva sobre o filme.

Assim, os filmes de MnAs/GaAs(111)B estudados apresentaram propriedades cristalinas e magnéticas fortemente dependentes das condições de crescimento. Especificamente, o comprimento de difusão dos átomos de Mn na frente de crescimento do MnAs tem papel importante na formação deste material. Será feito

uso deste conhecimento para a proposta de uma heteroestrutura do tipo junção túnel magnética baseada em filmes de MnAs/GaAs(111)B.

6.IV – MnAs Como Eletrodo de Base em uma Junção Túnel Magnética

Como discutido nos capítulos anteriores, uma das condições importantes para alcançar a injeção e detecção de portadores polarizados em spin em JTM é conseguir as orientações antiparalela e paralela relativas entre as magnetizações dos dois eletrodos FMs, controladas por um campo magnético externo [89]. Esta condição pode ser estabelecida utilizando-se materiais com campos coercivos distintos como eletrodos. Pode-se também obtê-la no caso de materiais similares, pelo controle das propriedades magnéticas em função dos parâmetros de crescimento como foi demonstrado. O conhecimento das propriedades de superfície é importante na determinação da rugosidade interfacial e no sentido de evitar *pinholes* bem como conseguir uma condução homogênea por toda a junção. As propriedades *bulk* dos filmes são importantes pois podem influenciar a polarização de spin nas camadas magnéticas, bem como a determinação de estados de maior condutância através da JTM, conforme descrito no Capítulo 2.

Uma estrutura de JTM interessante pode ser obtida utilizando-se como eletrodo de base os filmes de MnAs/GaAs(111)B cujas propriedades foram estudadas. A junção túnel Fe(90 Å) / ZnSe (80 Å) / MnAs tipo B recozido (1000Å) /GaAs(111)B foi fabricada adicionando-se uma camada barreira de ZnSe e um eletrodo de Fe sobre um

filme de MnAs/GaAs(111)B do tipo B recozido. Os crescimentos do ZnSe e do eletrodo de Fe foram realizados pelo procedimento padrão descrito no Capítulo 3.

Foi demonstrado por Berry et al. [90] que as propriedades magnéticas de filmes de MnAs crescidos por MBE sobre ZnSe(001) são comparáveis às descritas na literatura para MnAs/GaAs(001). Em primeira aproximação, a interface MnAs/ZnSe não deve representar problemas como camadas magneticamente mortas em uma estrutura do tipo JTM como a proposta.

A Figura 6.9-a apresenta curvas $M \times H$ para a JTM. São observados *plateaux* de magnetização, condição necessária para os experimentos de transporte túnel polarizado, na qual o alinhamento antiparalelo/paralelo relativo das magnetizações de cada eletrodo é controlado por campo magnético externo. Em 10 K, a diferença entre os campos coercivos de cada camada diminui, mas esta diminuição não é suficiente para fazer com que as camadas FMs tenham suas magnetizações invertidas para os mesmos campos de modo a comportarem-se como um único filme. A camada de Fe inverte sua magnetização em 50 Oe enquanto o filme de MnAs o faz em 200 Oe.

As JTMs foram fabricadas por litografia ótica (Capítulo 5) para medidas de transporte na configuração de corrente perpendicular ao plano (CPP). Os resultados iniciais para uma JTM de área $32 \mu\text{m}^2$ são apresentados nas Figuras 6.9-b \rightarrow 6.9-d. A característica não linear das curvas de corrente *versus* tensão é vista na Figura 6.9-b, indicando que o transporte perpendicular acontece em regime túnel. A variação positiva da resistência da junção com a diminuição da temperatura (Fig. 6.9-c) demonstra que não existem pinholes através da junção [68]. A forte variação da resistência entre 300 K e 50 K está relacionada com a condução via estados termicamente ativados na barreira semicondutora de ZnSe. O plateau de resistência abaixo de 50 K indica que o regime túnel é favorecido para estas temperaturas [69].

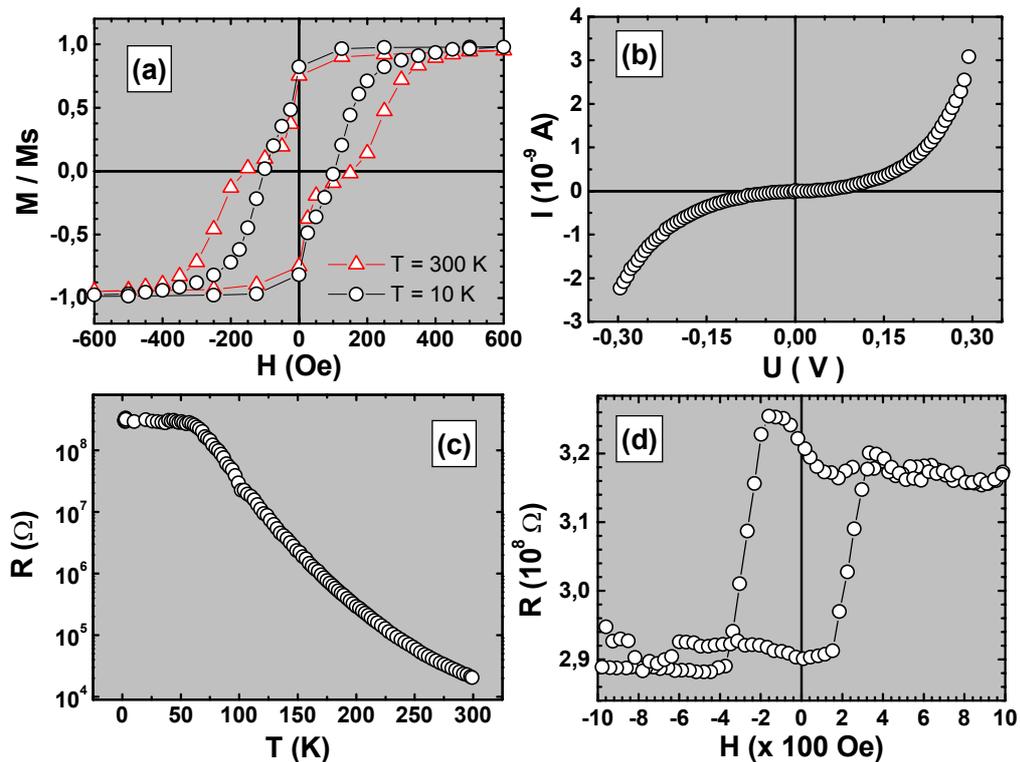


Figura 6.9 - (a) Magnetização em função do campo magnético em 300 K e 10 K para a JTM Fe(90 Å) / ZnSe (80 Å) / MnAs tipo B (1000Å) / GaAs(111)B. (b) Curva não linear de corrente *versus* tensão em 3 K. (c) Resistência em função da temperatura com tensão aplicada $U = 190$ mV e campo magnético nulo. (d) Magnetoresistência túnel em 3K e com $U = 190$ mV.

Foi observada uma variação da magnetoresistência túnel de 10 % em 3 K com comportamento anômalo da curva $R \times H$ (Fig. 6.9-d). Na geometria CPP, é comumente observada a variação positiva da TMR com níveis de resistência altos(baixos) para alinhamento antiparalelo(paralelo) das magnetizações dos eletrodos. Este não é o caso observado. O comportamento anômalo da curva $R \times H$ é típico de um *minor loop* de magnetoresistência para o qual a orientação de um dos eletrodos é fixada na saturação e o outro pode se reverter sob a ação do campo magnético [42, 91]. Gustavsson et al. [42] observaram resultados semelhantes em JTM epitaxiais Au/Fe/ZnSe/FeCo/ZnSe/GaAs. Naquele caso, o eletrodo de FeCo apresentou

rugosidade com forma piramidal. Foi interpretado que nos topos das pirâmides, o momento magnético da camada é fortemente ancorado por efeitos de anisotropia de forma. Este tipo de rugosidade pode diminuir a espessura efetiva da barreira em algumas regiões as quais predominam no mecanismo de transporte [42].

Como observado por STM, as amostras do tipo B recozidas apresentam regiões onde estes defeitos de rugosidade estão presentes. Devido à morfologia triangular/hexagonal da superfície dos filmes de MnAs, acredita-se que a condutância túnel ocorra em nossa JTM por mecanismos semelhantes aos discutidos por Gustavsson et al.. A ancoragem da magnetização devido à rugosidade interfacial ZnSe/MnAs determina a orientação local da magnetização bem como as contribuições mais importantes para a TMR já que a espessura efetiva da barreira é diminuída levando a um aumento na condutividade nestas regiões de rugosidade. De acordo com a Figura 6.9-d, a variação de TMR acontece para campos de 250 Oe, maior que o necessário para reverter a magnetização das duas camadas ferromagnéticas. Isto implica em que as magnetizações dos eletrodos estão com suas orientações fixadas. A magnetização ancorada no defeito de rugosidade é revertida pelo campo magnético, satisfazendo a condição de alinhamento antiparalelo/paralelo necessária à observação de TMR.

A Figura 6.10 mostra a condutância diferencial (dI/dV) para a junção apresentada na Figura 6.9. O comportamento parabólico indica que a maior contribuição ao mecanismo de transporte é o tunelamento direto. O modelo de Brinkman [71] prevê uma dependência parabólica da condutância túnel em função da tensão aplicada (< 0.4 V) para barreiras de potencial trapezoidais. A condutância tem a forma:

$$\frac{G(V)}{G(0)} = 1 - \left(\frac{A_0 \Delta \phi}{16(\bar{\phi})^{3/2}} \right) eV + \left(\frac{9}{128} \frac{A_0^2}{\bar{\phi}} \right) (eV)^2 \quad (6.2)$$

na qual $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ é a diferença das alturas dos potenciais formados de cada lado da

barreira, $A_0 = \frac{4d\sqrt{2m}}{3\hbar}$, $G(0) = \left(\frac{3,16 \cdot 10^{10} \sqrt{\bar{\varphi}}}{d} \right) \exp[-1,025d\sqrt{\bar{\varphi}}]$, $\bar{\varphi}$ é a altura média da

barreira de potencial dada em Volts e d é a espessura da barreira dada em Å.

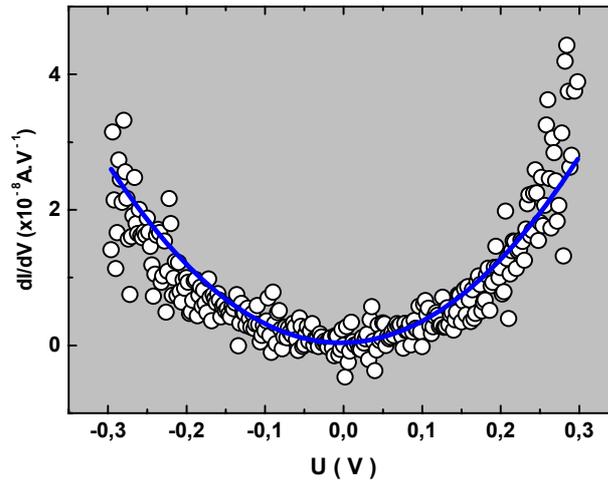


Figura 6.10 – Condutância diferencial (dI/dV) em 3 K e campo magnético nulo referente à curva $I \times V$ da Figura 6.9-b. A linha sólida azul é o ajuste de Brinkman com $\bar{\varphi} = 1.1$ V fixo e deixando livre os parâmetros d e $\Delta\varphi$.

O ajuste dos dados da Figura 6.10 foi calculado pela equação 4.2 fixando $\bar{\varphi} = 1.1$ V e deixando livre os parâmetros d e $\Delta\varphi$. A escolha da altura média da barreira foi feita baseando-se no diagrama de bandas para o ZnSe amorfo apresentado no Capítulo 5 e pensando na formação da barreira Schottky como no caso simples apresentado no Capítulo 2, no qual os níveis de Fermi dos eletrodos ficam ancorados em E_F semiconductor, independentemente do eletrodo metálico. Também foi desconsiderado o alargamento da banda de condução. O valor de 1.1 eV é a diferença entre a energia de maior densidade de estados de defeito e a banda de condução do ZnSe. O valor encontrado para a espessura da barreira foi $d = 40$ Å e para a assimetria entre as

barreiras foi $\Delta\phi = 0.8$ eV. Estes valores indicam que a condução é do tipo túnel direto e ocorre por pontos da JTM onde a espessura efetiva da barreira é de 40 Å, com uma assimetria de 0.8 eV entre os potenciais dos dois lados da barreira de ZnSe devido ao contato com os eletrodos de MnAs e Fe. Segundo as imagens de STM para amostras do tipo B recozidas, a espessura efetiva da barreira deveria ser por volta de 60 Å. Contudo, é importante notar que as incertezas devido à largura de 0.2 eV da localização da densidade de estados de defeito no entorno de E_F e o alargamento das bandas de valência e condução do ZnSe podem inserir flutuações importantes nestes valores. Mesmo assim, continua válida a conclusão de que o mecanismo de transporte cuja contribuição é mais importante está associado com tunelamento direto.

Capítulo 7 – Comentários Finais

O Presente

Durante os quatro anos de desenvolvimento desta tese de doutoramento, muitos dos nossos esforços no enredo da eletrônica de spin foram realizados em conjunto por laboratórios brasileiros e franceses e direcionados para a compreensão de fenômenos de transporte túnel polarizado em spin em junções epitaxiais envolvendo Fe e ZnSe. Atualmente, pode-se controlar com boa reprodutibilidade de resultados o crescimento e as propriedades magnéticas das heteroestruturas descritas nesta tese.

O acoplamento antiferromagnético observado em nossas amostras não pode ser explicado pela simples existência de *pinholes*, cuja presença induz ao acoplamento do tipo ferromagnético, nocivo para a magnetorresistência túnel. A evidência experimental de acoplamento antiferromagnético indica fortemente que as amostras estão livres de *pinholes* para espessuras de até 25 Å de barreira.

Os defeitos na barreira cristalina de ZnSe podem ser os mediadores da interação intercadas em nossas heteroestruturas, embora com origem e densidade distintos comparados com o sistema amorfo estudado por Walser et al. [61]. A

interpretação baseada no modelo de Hu et al. [67] corrobora esta idéia indicando que a origem do acoplamento antiferromagnético é o tunelamento não ressonante via estes estados. A dependência linear deste acoplamento com a temperatura é devida à presença de portadores ou canais de interação termicamente ativados. Não é esperada uma diminuição da magnetorresistência túnel relacionada com o acoplamento AFM observado, pois sua magnitude é pequena e esta interação magnética tende a orientar antiparalelamente as magnetizações dos eletrodos, situação favorável ao experimento de TMR. Um alargamento da variação da resistência em função do campo magnético seria esperada.

O fenômeno de magnetorresistência túnel foi observado com polarizações positiva e negativa em junções epitaxiais Fe/ZnSe/Fe bem como a inversão destas polarizações em função da tensão aplicada. Embora a TMR encontrada seja pequena e em baixa temperatura, as amostras apresentaram pequenos produtos RS que podem ser interessantes sob o ponto de vista de aplicações futuras.

Os resultados de transporte foram analisados através de um modelo de tunelamento ressonante via estado de defeito na barreira, baseado na interpretação de Tsymbal et al. [43]. Foi demonstrado experimentalmente que o tunelamento ressonante via estados de defeito reduz drasticamente a TMR em junções epitaxiais Fe/ZnSe/Fe e pode mesmo apresentar polarização negativa em certas condições. Segundo Tsymbal, para a observação de tais fenômenos se faz necessário a fabricação de nanojunções, evitando a condução por um número grande de configurações locais de desordem, o que determina a média da condução e diminuição de TMR. Devido ao fato de que as junções possuem áreas micrométricas, estes resultados atestam a alta qualidade das estruturas híbridas fabricadas e demonstram que a densidade de defeitos deve ser baixa no sistema epitaxial Fe/ZnSe/Fe.

A análise baseada no tunelamento ressonante oferece uma interpretação razoável aos pequenos valores de TMR observados até agora neste tipo de junções, explicando também os dados experimentais com valores de TMR negativos e inversão da TMR em função da tensão. Os argumentos utilizados estão baseados em posicionamento das energias eletrônicas do emissor relativo ao estado de defeito bem como na simetria espacial do defeito na barreira. De fato, a aproximação simples utilizada não explica a diferença de magnitude entre as TMRs normal e inversa, bem como a ausência do fenômeno em temperatura ambiente. Certamente, ressonâncias múltiplas resultantes da interferência de elétrons espalhados por vários estados localizados na barreira e a possível presença de impurezas magnéticas devem ser consideradas [92]. Todos estes efeitos, incluindo tunelamento sequencial e mecanismos de *hopping* poderiam também ser considerados em uma descrição detalhada da condutância.

Foi realizada uma primeira tentativa de utilização de MnAs como eletrodo de base em junções túnel magnéticas. Para tal, o crescimento de filmes de MnAs em substratos de GaAs(111)B por MBE sob diferentes condições de pressão de As e temperatura dos substratos foi sistematicamente estudado. Experimentos RHEED e STM mostraram que as amostras apresentam superfícies mais lisas se crescidas, para $T_{\text{sub}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, em $P_{\text{As}} = 2 \times 10^{-7}$ torr (amostras do tipo A) em comparação de amostras crescidas em $P_{\text{As}} = 2 \times 10^{-6}$ torr (amostras do tipo B). Este fato pode ser explicado em termos do comprimento de difusão dos átomos de Mn e sua dependência com P_{As} . Amostras do tipo C, crescidas com $T_{\text{sub}} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$ se apresentam mais lisas que as amostras precedentes devido ao aumento do comprimento de difusão dos átomos de Mn na superfície do filme. A influência da mobilidade dos átomos de Mn controlada por P_{As} e T_{sub} altera também a qualidade cristalina *bulk* dos filmes de MnAs. Amostras do tipo

C apresentaram qualidades cristalinas melhores. Foi demonstrado que a dependência da qualidade cristalina com as condições de crescimento influenciam fortemente as propriedades magnéticas macroscópicas dos filmes de MnAs. Junções túnel magnéticas foram fabricadas utilizando-se MnAs como eletrodo de base. Foi observada uma variação de $TMR = 10\%$ por tunelamento direto em baixa temperatura com comportamento anômalo das curvas RxH . Tal comportamento foi explicado em termos da morfologia de superfície observada por STM. Estes resultados indicam que a diminuição da barreira de ZnSe aumenta a contribuição de tunelamento direto para a condução elétrica.

A demonstração de que o mecanismo de transporte nas JTMs epitaxiais Fe/ZnSe/Fe é o tunelamento ressonante via estados de defeito, reforça experimentalmente a idéia prevista teoricamente, de que o transporte polarizado em spin depende da estrutura da JTM como um todo. A interpretação à luz do modelo simples de condutância via estados de defeito explica razoavelmente bem os resultados presentes e passados obtidos para este sistema. Compreende-se que o resultado tem caráter geral pois estados de defeitos próximos à energia de Fermi são esperados para barreiras semicondutoras e isolantes, destacando sua importância na compreensão do fenômeno de tunelamento polarizado em spin.

Os resultados atuais de transporte polarizado em spin em JTMs epitaxiais Fe/ZnSe/Fe, embora tenha sido observada a redução da TMR, oferecem algumas respostas e apontam caminhos para o aprimoramento destas estruturas, que podem oferecer novas oportunidades para o estudo de fenômenos de transporte relacionados com spin, principalmente devido ao conhecimento de suas propriedades de crescimento, estruturais, químicas interfaciais e magnéticas. Em especial, o aumento da contribuição

túnel direta para a condutância através da diminuição da espessura da barreira semicondutora é interessante para estudos futuros.

A evidência experimental de acoplamento antiferromagnético para grandes espessuras de barreira abre novas perspectivas de estudos em física básica ao sistema Fe/ZnSe/Fe. A compreensão deste fenômeno pode ser importante em estudos futuros de transporte eletrônico em junções com barreiras de ZnSe menos espessas, visto que a intensidade do acoplamento se torna importante nestas condições. A forte indicação da ausência de contato físico entre as camadas de Fe, permitirá a diminuição da espessura da barreira de ZnSe, aumentando a contribuição para o tunelamento direto entre as camadas ferromagnéticas, de forma que defeitos na barreira tenham menor influência na polarização dos portadores.

Os resultados obtidos utilizando-se MnAs como eletrodo de base confirma a possibilidade de transporte túnel com aumento da eficiência na transmissão de portadores polarizados através de barreiras de ZnSe. Estudos de transporte túnel para pequenas espessuras de ZnSe podem também indicar novos caminhos para a compreensão dos mecanismos de acoplamento magnético observado em tricamadas Fe/ZnSe/Fe. Em especial, experimentos para a determinação de *minor loops* em medidas de transporte elétrico poderiam ser utilizados para o estudo do acoplamento magnético, esclarecendo simultaneamente sua importância para a magnetorresistência túnel.

O estudo do crescimento de filmes de MnAs associado com suas propriedades magnéticas abre caminhos para a utilização deste material como eletrodo polarizador de correntes em junções túnel magnéticas bem como propiciará estudos sobre um interessante tópico de física básica, as transições de fases magnéticas.

A experiência com medidas magnéticas e elétricas acumuladas no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo permitiu a realização desta tese de doutorado em um assunto de alta complexidade e ainda pouco explorado no Brasil, a spintrônica. Graças aos esforços deste Grupo, foi possível o estabelecimento de uma colaboração com laboratórios franceses, imprescindíveis para o desenvolvimento do tema.

O estágio nos laboratórios franceses dentro do acordo internacional CAPES-COFECUB permitiu a familiarização com os princípios básicos da técnica de crescimento de estruturas híbridas *Molecular Beam Epitaxy* e técnicas de ultra alto vácuo. Além disso, o aprendizado de técnicas de litografia permitiu a caracterização dos materiais por transporte túnel e a compreensão de fenômenos físicos associados e cujas propriedades estruturais e magnéticas mostram-se relacionadas. Além da formação profissional, no plano da cooperação internacional, o estágio proporcionou a colaboração entre a Universidade Federal de São Carlos e l'Université Pierre et Marie Curie através de um acordo de cotutela fortalecendo a colaboração do laboratório brasileiro Grupo de Supercondutividade e Magnetismo com os laboratórios franceses Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de Paris e l'Unité Mixte de Recherche CNRS/Thales.

Pessoalmente, a colaboração internacional proporcionou a chance de conhecer e viver em uma cultura diferente, um fato marcante para toda a vida. A convivência e a intensa troca de experiências científicas e pessoais cotidianas com diversos pesquisadores especialistas em diferentes ramos da física da matéria condensada entre os laboratórios brasileiro e franceses contribuiu enormemente para meu amadurecimento científico e pessoal.

Referências

- [1] Capozzoli U., *A ciência do pequeno em busca da maioria*, Scientific American - Brasil **1**(1), 34 (2002);
- [2] Jonker B. T., *Progress toward electrical injection of spin-polarized electrons into semiconductors*, Proc. IEEE **91**, 727 (2003);
- [3] Lundstrom M., *Moore's law forever?*, Science **299**, 210 (2003);
- [4] Awschalom D. D., Flatté M. E. e Samarth N., *Spintrônica*, Scientific American Brasil **1**(2), 41 (2002);
- [5] Awschalom D. D. and Samarth N., *Spin dynamics and quantum transport in magnetic semiconductor quantum structures*, J. Mag. Mag. Mat. **200**, 130 (1999);
- [6] Awschalom D. D. and Kawakami R. K., *Teaching magnets new tricks*, Nature **408**, 923 (2000);
- [7] Mosca D. H., *Magnetismo em sistemas híbridos metal/semicondutor*, III Escola Brasileira de Magnetismo – Livro de Notas e Resumos **19**,(2001);
- [8] Zutic I., *Spintronics: fundamentals and applications*, Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004) e suas referências;
- [9] Baibich M. N., Broto J. M., Fert A., Nguyen van Dau F., Petroff F., Etienne P., Creuzet G., Friederich A. and Chazeles J., *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices*, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988);
- [10] Kacman P., *Spin interactions in diluted magnetic semiconductors and magnetic semiconductor structures*, Semicond. Science and Tech. **16**, R25 (2001);
- [11] Ball P., *Meet the spin doctors...*, Nature **404**, 918 (2000);
- [12] Cho A., *Microchips that never forget*, Science **296**, 246 (2002);
- [13] Wolf S. A., Awschalom D. D., Buhrman R. A., Daughton J. M., von Molnár S., Roukes M. L., Chtchelkanova A. Y. and Treger D. M., *Spintronics: A spin-based electronics vision for the future*, Science **294**, 1488 (2001);
- [14] Kikkawa J. M. and Awschalom D. D., *Lateral drag of spin coherence in gallium arsenide*, Nature **397**, 139 (1999);
- [15] Fiederling R., Keim M., Reuscher G., Ossau W., Schmidt G., Waag A. and Molenkamp L. W., *Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode*, Nature **402**, 787 (1999);
- [16] Ohno Y., Young D. K., Beschoten B., Matsukura F., Ohno H. and Awschalom D. D., *Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure*, Nature **402**, 790 (1999);
- [17] Mattana R., George J.-M., Jaffrés H., Nguyen Van Dau F., Fert A., Lépine B., Guivarc'h A. and Jézéquel G., *Electrical detection of spin accumulation in a p-type GaAs quantum well*, Phys. Rev. Lett. **90**, 166601 (2003);
- [18] Schmidt G., Ferrand D., and Molenkamp L. W., Filip A. T. e van Wees B. J., *Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor*, Phys. Rev. B **62**, R4790 (2000);

-
- [19] Rashba E. I., *Theory of electrical spin injection: Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem*, Phys. Rev. B **62**, R16267 (2000);
- [20] Fert A. and Jaffrès H., *Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor*, Phys. Rev. B **64**, 184420 (2001);
- [21] Esaki L., Chang L. L., *New transport phenomena in semiconductor superlattices*, Phys. Rev. Lett. **33**, 495 (1974);
- [22] Dingle R., Wiegmann W, Henry C. H., *Quantum states of confined carriers in very thin $Al_xGa_{1-x}As$ -GaAs- $Al_xGa_{1-x}As$ heterostructures*, Phys. Rev. Lett. **33**, 827 (1974);
- [23] Uma extensa e atual revisão histórica, fundamental e aplicada pode ser encontrada em: Zutic I., *Spintronics: fundamentals and applications*, Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004);
- [24] Tedrow P. M. and Meservey R., *Spin polarization of electrons tunneling from films of Fe, Co, Ni and Gd*, Phys. Rev. B **7**, 318 (1973);
- [25] Jullière M., *Tunneling between ferromagnetic films*, Phys. Lett. **54**, 225 (1975);
- [26] Moodera J. S., Kinder L. R., Wong T. M., Meservey R., *Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions*, Phys. Rev. Lett. **74**, 3273 (1995);
- [27] Moodera J. S. and Mathon G., *Spin polarized tunneling in ferromagnetic junctions*, J. Mag. Mag. Mat. **200**, 248 (1999);
- [28] Gregg J. F., Petej I., Jouguelet E. and Dennis C., *Spin electronics – a review*, J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, R121 (2002);
- [29] Coehoorn R., Capítulo 4, e H. A. M. van den Berg, Capítulo 6, em: Giant magnetoresistance em *Magnetic multilayers and giant magnetoresistance – fundamentals and industrial applications*, Ed: U. Hartmann, Springer-Verlag, Germany 2000;
- [30] Prinz G. A., *Magnetoelectronics*, Science **282**, 1660 (1998);
- [31] Hammar P. R., Bennett B. R., Yang M. J. and Johnson M., *Observation of Spin Injection at a Ferromagnet-Semiconductor Interface*, Phys. Rev. Lett. **83**, 203 (1999);
- [32] Hu C.-M., Nitta J., Jensen A., Hansen J. B. and Takayanagi H., *Spin-polarized transport in a two-dimensional electron gas with interdigital-ferromagnetic contacts*, Phys. Rev. B **63**, 125333 (2001);
- [33] Gardelis S., Smith C. G., Barnes C. H. W., Linfield E. H., and Ritchie D. A., *Spin-valve effects in a semiconductor field-effect transistor: A spintronic device*, Phys. Rev. B **60**, 7764 (1999);
- [34] Alvarado S. F. and Renaud P., *Observation of spin-polarized-electron tunneling from a ferromagnet into GaAs*, Phys. Rev. Lett. **68**, 1387 (1992);
- [35] Ver por exemplo: Jaros M., *Physics and applications of semiconductors microstructures*, Clarendon Press, Oxford (1989);
- [36] Ver por exemplo: Kane E. O., Chapter I: Basic concepts of tunneling em *Tunneling phenomena in solids*, Eds: Burstein E. e Lundqvist S., Plenum Press, New York (1969);
- [37] Slonczewski J. C., *Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier*, Phys. Rev. B **39**, 6995 (1989);

-
- [38] Tsymbal E. Y., Mryasov O. N. and LeClair P. R., *Spin-dependent tunneling in magnetic tunnel junctions*, J. Phys.: Condens. Matter **15**, R109 (2003);
- [39] MacLaren J. M., Butler W. H. and Zhang X. –G., *Spin-dependent tunneling in epitaxial systems: band dependence of conductance*, J. Appl. Phys. **83**, 6521 (1998);
- [40] MacLaren J. M., Zhang X. –G., Butler W. H. and Xindong Wang, *Layer KKR approach to Bloch-wave transmission and reflection: application to spin-dependent tunneling*, Phys. Rev. B **59**, 5470 (1999);
- [41] Stearns M. B., *Simple explanation of tunneling spin-polarization of Fe, Co, Ni and its alloys*, J. Mag. Mater. **5**, 167 (1977);
- [42] Gustavsson F., George J. –M., Etgens V. H. and Eddrief M., *Structural and transport properties of epitaxial Fe/ZnSe/FeCo magnetic tunnel junctions*, Phys. Rev. B **64**, 184422 (2001);
- [43] Tsymbal E.Y., Sokolov A., Sabirianov I. F. and Doudin B., *Resonant Inversion of Tunneling Magnetoresistance*, Phys. Rev. Lett. **90**, 186602 (2003);
- [44] Breit G. and Wigner E., *Capture of slow neutrons*, Phys. Rev. **49**, 519 (1936);
- [45] Garcia-Calderón G., Capítulo 7 em *Physics of low-dimensional semiconductor structures*, Eds: Butcher P., March N. H. and Tosi M. P., Plenum Press – New York (1993);
- [46] Mizuta H. and Tanoue T., *The physics and applications of resonant tunneling diodes*, Cambridge University Press (1995);
- [47] Datta S., *Electronic transport in mesoscopic systems*, Cambridge University Press (1995);
- [48] Herman M. A. and Sitter H., *Molecular beam epitaxy – fundamentals and current status*, Second Edition – Springer-Verlag, Germany (1996);
- [49] Filipe A. and Schuhl A., *Magnetism of Fe thin layers on GaAs (001)*, J. Appl. Phys. **81**, 4359 (1997);
- [50] Kneedler E. M., Jonker B. T., Thibado P. M., Wagner R. J., Shanabrook B. V. and Whitman L. J., *Influence of substrate surface reconstruction on the growth and magnetic properties of Fe on GaAs(001)*, Phys. Rev. B **56**, 8163 (1997);
- [51] Kittel C., *Introduction to solid state physics*, John Wiley & Sons, 7^a edição, USA (1996);
- [52] Prinz G. A., Jonker B. T., Krebs, Ferrari J. M. and Kovanic F., *Growth of single crystal α -Fe on ZnSe via molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **48**, 1756 (1986);
- [53] Carbonell L., Etgens V.H., KoeK bel A., Eddrief M. and Capelle B., *Growth of ZnSe layers on $\beta(2 \times 4)$ As, (1×3) Te and (4×2) Ga-terminated (001)GaAs substrates*, J. Crystal Growth **201/202**, 502 (1999);
- [54] Marangolo M., Gustavsson F., Eddrief M., Sainctavit Ph., Etgens V. H., Cros V., Petroff F., George J. M., Bencok P. and Brookes N. B., *Magnetism of the Fe/ZnSe(001) Interface*, Phys. Rev. Lett. **88**, 217202 (2002);
- [55] Lim P. K., Brodie D. E., *An electronic structure for α -ZnSe*, Can. J. Phys. **55**, 1641 (1977);
- [56] Malajovich I., Kikkawa J. M., Awschalom D. D., Berry J. J. and Samarth N., *Coherent Transfer of Spin through a Semiconductor Heterointerface*, Phys. Rev. Lett. **84**, 1015 (2000);

-
- [57] Eddrief M., Marangolo M., Corlevi S., Guichar G.-M., Etgens V. H., Mattana R., Mosca D. H. and Sirotti F., *Fe/ZnSe(001) Schottky-barrier height evaluated by photoemission*, Appl. Phys. Lett. **81**, 4553 (2002);
- [58] Reiger E., Reinwald E., Garreau G., Ernst M., Zolfl M., Bensch F., Bauer S., Preis H. and Bayreuther G., *Magnetic moments and anisotropies in ultrathin epitaxial Fe films on ZnSe(001)*, J. Appl. Phys. **87**, 5923 (2000);
- [59] Marangolo M., Gustavsson F., Guichar G. M., Eddrief M., Varalda J., Etgens V. H., Rivoire M., Gendron F., Magnan H., Mosca D. H. and George J.-M., *Structural and magnetic anisotropies of Fe/ZnSe(001) thin films*, aceito para publicação no periódico Phys. Rev. B **70**, número 9 (2004);
- [60] Mosca D. H., *Comunicação privada*. Gentilmente cedida pelo Doutor Mosca;
- [61] Walser P., Hunziker M. and Landolt M., *Heat-induced effective exchange coupling in magnetic multilayers with semiconductors*, J. Mag. Mag. Mat. **200**, 95 (1999) ;
- [62] Etgens V. H., Capelle B., Carbonell L. and Eddrief M., *The use of thickness graded samples to investigate the elastic to plastic relaxation in ZnSe/GaAs(001)*, Appl. Phys. Lett. **75**, 2108 (1999);
- [63] Sampaio L.C., Garcia F., Cernicchiaro G. R. C. e Takeuchi A. Y., *Técnicas em magnetometria*, Resumos da I Escola Brasileira de Magnetismo, 1998;
- [64] Carneiro A. A. O., Ferreira A., Moraes E. R., Araújo D. B., Sosa M. e Baffa O., *Biomagnetismo: Aspectos Instrumentais e Aplicações*, Revista Brasileira de Ensino de Física **22**, nº 3, Setembro (2000);
- [65] Bruno P., *Theory of interlayer magnetic coupling*, Phys. Rev. B **52**, 411 (1995);
- [66] Hunziker M. and Landolt M., *Molecular-Orbital Model of Heat-Induced Effective Exchange Coupling in Magnetic Multilayers*, Phys. Rev. Lett. **84**, 4713 (2000);
- [67] Zhan-Ning Hu, Jun-Zhong Wang and Bo-Zang Li, *A double-quantum-well model of the exchange coupling in Fe/ZnSe/Fe*, J. Phys.: Condens. Matter **13**, L215 (2001);
- [68] Akerman J. J., Escudero R., Leighton C., Kim S., Rabson D. A., Dave R. W., Slaughter J. M. and Schuller I. K., *Criteria for ferromagnetic-insulator-ferromagnetic tunneling*, J. Magn. Mater. **240**, 86 (2002) ;
- [69] Mosca D.H., George J.M., Maurice J.L., Fert A., Eddrief M. and Etgens V.H., *Magnetoresistance in Fe/ZnSe/Fe planar junctions*, J. Magn. Magn. Mat. **226/230**, 917 (2001);
- [70] Xin Jiang, Alex F. Panchula and Stuart S. P. Parkin, *Magnetic tunnel junctions with ZnSe barriers*, Appl. Phys. Lett. **83**, 5244 (2003);
- [71] Brinkman W. F., Dynes R. C. and Rowell J. M., *Tunneling conductance of asymmetrical barriers*, J. Appl. Phys. **41**, 1915 (1970) ;
- [72] Stratton R., *Volt-current characteristics for tunneling through insulating films*, J. Phys. Chem. Solids, **23**, 1177 (1962) ;
- [73] Jose Maria De Teresa, Agnés Barthélémy, Albert Fert, Jean Pierre Contour, François Montaigne, Pierre Seneor, *Role of Metal-Oxide Interface in Determining the Spin Polarization of magnetic Tunnel Junctions*, Science **286**, 507 (1999);
- [74] Kreuzer S., Moser J., Wegscheider W., Weiss D., Bichler M. and Schuh D., *Spin polarized tunneling through single-crystal GaAs(001) barriers*, Appl. Phys. Lett. **80**, 4582 (2002);

-
- [75] Bratkovsky A. M., *Tunneling of electrons in conventional and half-metallic systems: Towards very large magnetoresistance*, Phys. Rev. B **56**, 2344 (1997);
- [76] Garcia-Calderón G., *Tunneling times for resonant structures* em Resonant Tunneling in Semiconductors, Eds.: Chang L.L., Mendez E. E. and Tejedor C., NATO Series, Plenum Press – New York (1991);
- [77] Kikkawa J. M., Smorchkova I. P., Samarth N. and Awschalom D. D., *Room-temperature spin memory in two-dimensional electron gases*, Science **277**, 1284 (1997);
- [78] Nazmul A. M., Banskchikov A.G., Shimizu H., Tanaka M., J. Crystal Growth **227-228**, 874 (2001);
- [79] Menyuk N., Kafalas J. A., Dwight K. and Goodenough J. B., *Effects of pressure on magnetic properties of MnAs*, Phys. Rev. **177**, 942 (1969);
- [80] Tanaka M., *Ferromagnet (MnAs)/III-V semiconductor hybrid structures*, Semicond. Sci. Technol. **17**, 327 (2002);
- [81] Kästner M., Däweritz L. and Ploog K. H., Surface Science **511**, 323 (2002).
- [82] Mattoso N., Eddrief M., Varalda J., Ouerghi A., Deamille D., Etgens V. H. and Garreau Y., *Enhancement of critical temperature and phases coexistence mediated by strain in MnAs epilayers grown on GaAs(111)B*, accepted for publication in Phys. Rev. B;
- [83] Nogués J. and Schuller Ivan K., *Exchange bias*, J. Magn. Magn. Mat. **192**, 203 (1999).
- [84] Chum S. H., Potashnik S. J., Ku K. C., Berry J. J., Schiffer P. and Samarth N., Appl. Phys. Lett. **78**, 2530 (2001);
- [85] White R. M. and Geballe T. H. – Long Rang Order in Solids – Academic Press – NY – (1979).
- [86] Bean C. P. and Rodbell D. S., *Magnetic disorder as a first order phase transformation*, Phys. Rev. **126**, 104 (1962);
- [87] Kaganer V. M., Jenichen B., Schippan F., Braun W., Däweritz L. and Ploog K. H., *Strain-Mediated Phase Coexistence in Heteroepitaxial Films*, Phys. Rev. Lett. **85**, 341 (2000);
- [88] Kaganer V. M., Jenichen B., Schippan F., Braun W., Däweritz L. and Ploog K. H., *Strain-mediated phase coexistence in MnAs heteroepitaxial films on GaAs: An x-ray diffraction study*, Phys. Rev. B **66**, 045305 (2002);
- [89] Miyazaki T. and Tezuka N. J., *Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction*, J. Magn. Magn. Mater. **139**, L231 (1995);
- [90] Berry J. J., Chun S. H., Ku K. C., Samarth N., Mlajovich I. and Awschalom D. D., J. Appl. Phys. **77**, 3812 (2000);
- [91] Platt C. L., Dieny B. and Berkowitz A. E., *Spin-dependent tunneling in HfO₂ tunnel junctions*, J. Appl. Phys. **81**, 5523 (1997);
- [92] Impurezas de Fe geram centros doadores no *gap* com energias entre 0.9 eV e 1.9 eV abaixo da banda de condução contribuindo para o aumento da densidade de estados de defeito e diminuindo o tempo de vida na barreira [Surma M., Godlewski M. and Surkova T. P., *Iron and chromium impurities in ZnSe as centers of nonradiative recombination*, Phys. Rev. B **50**, 8319 (1994)].