

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

Pedro Schio de Noronha Muniz

**Caracterização Elétrica e Magnética de
Fe granular Embebido em
Matriz de ZnSe**

São Carlos, SP

2007

Pedro Schio de Noronha Muniz

Caracterização Elétrica e Magnética de Fe Granular Embebido em Matriz de ZnSe

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Adilson J. Ap. de Oliveira

São Carlos, SP

2007

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

M966ce

Muniz, Pedro Schio de Noronha.

Caracterização elétrica e magnética de Fe granular
embebido em matriz de ZnSe / Pedro Schio de Noronha
Muniz. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

73 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2008.

1. Física do estado sólido. 2. Heteroestruturas epitaxiais .
3. Spintrônica. 4. Magnetoresistência túnel ressonante. I.
Título.

CDD: 530.41 (20ª)

PEDRO SCHIO DE NORONHA MUNIZ

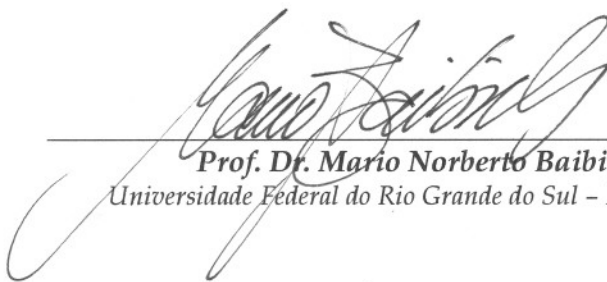
*Dissertação de Mestrado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física da Universidade
Federal de São Carlos, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Mestre em Física.*

Aprovada em: 13/03/2008.

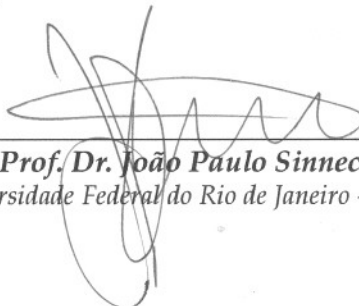
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos - DF/UFSCar



Prof. Dr. Mario Norberto Baibich
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - IF/UFRGS



Prof. Dr. João Paulo Sinnecker
Universidade Federal do Rio de Janeiro - IF/UFRJ

Dedico este trabalho à minha família, especialmente minha mãe e meu avô, à meus amigos, especialmente Patrícia pela força, amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha mãe, por todo suporte, e por estar sempre presente nas horas mais difíceis e necessárias. Ao meu avô por tentar me ensinar a sempre agir corretamente e à minha avó por seu grande coração. Agradeço imensamente à Patrícia, pelo seu companheirismo, amor, paciência, carinho e força nos momentos em que mais precisei.

Gostaria de agradecer também a todos meus amigos. Como sabem que a memória não é o meu ponto forte, espero não esquecer nenhum nome... Gostaria de agradecer os amigos de Ribeirão Preto pelos finais de semana sempre animados e divertidos. Ao pessoal da chácara, especialmente Andressa, Barata, Daniel, Dudu, Fernando, Henko, Iara, Jô, Júlio, Malm, Marcelão, Marina (e Pão), Paty Vaz, Poul, Ro, Thaís, Vanessa... (notem a ordem alfabética ...). Agradeço também a todo pessoal da mansão Wayne, e agregados (Bola, Dani, Fernão, Junim, Léo, Lucila, Marina, Paty B. ...), aos companheiros de laboratório Adilson, Alonso, Ana, André, César, Fabiano, Fernando, Gualdi, Juliana, Varalda, Wilson, Zad...e ainda os amigos Felipe (primo-irmão-amigo) e Priscila, Danilão, Juliana, Lerisson, Neto...

Um obrigado especial aos amigos e professores Dr. Adilson J. Ap. de Oliveira, Dr. Dante H. Mosca, Dr. José Varalda e Dr. Vitor H. Etgens por terem caminhado juntos durante o desenvolvimento do trabalho e por sempre estarem disponíveis para ensinar e discutir.

Às agências governamentais CAPES, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro necessário à realização deste trabalho.

RESUMO

As propriedades elétricas e magnéticas de aglomerados nanoscópicos de Fe imersos em matriz de ZnSe foram investigadas. Foi observado que este sistema apresenta um comportamento superparamagnético com pequena interação ferromagnética termicamente ativada. Também foi observada pequena taxa de magnetorresistência túnel em temperatura ambiente (da ordem de 1% para campos de 30 kOe) e observamos o comportamento desta com a temperatura e tensão. O estudo demonstra que, apesar das estruturas epitaxiais Fe/ZnSe/Fe possuírem propriedades microscópicas e macroscópicas necessárias à aplicação em junções túnel magnéticas, a observação experimental apresenta baixas taxas de TMR em temperatura ambiente, o que desencoraja os materiais para aplicações em dispositivos spintrônicos.

ABSTRACT

Electric and magnetic properties of nanoscopic clusters of iron immersed in Zinc Selenide were studied in this work. The system presents superparamagnetic behavior with a weak thermally activate ferromagnetic interaction. Small tunnel magnetoresistance was observed in room temperature (approximately 1% with fields of 30 kOe) and its behavior was observed as a function of temperature and bias. This work demonstrate that a despite of excellent macroscopic and microscopic properties of Fe/ZnSe/Fe epitaxial heterostructures the experimental observation shows small values of tunnel magnetoristance in room temperature. This results shows that the application of this materials in spintronics devices is limited.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
SUMÁRIO.....	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
1) INTRODUÇÃO	1
2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1) EFEITO TÚNEL	4
2.2) JUNÇÕES TÚNEL MAGNÉTICAS.....	8
2.2) TRANSPORTE POLARIZADO EM HETEROESTRUTURAS	12
2.3) FERRO E SELENETO DE ZINCO.....	16
2.5) SISTEMAS GRANULARES.....	27
3) METODOLOGIA	36
3.1) CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	36
3.2) CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	39
3.3) EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR (Molecular Beam Epitaxy - MBE)	41
3.4) ENGENHARIA DAS AMOSTRAS.....	44
3.5) LITOGRAFIA ÓTICA.....	45
4) RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1) CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	49
4.2) CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	52
4.2.1) TRANSPORTE ELÉTRICO.....	52
4.2.2) TRANSPORTE ELÉTRICO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO	58
5) CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	66
6) BIBLIOGRAFIA.....	68

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Barreira com potencial constante V_0 no intervalo $0 \leq x \leq a$. A partícula é caracterizada pela função de onda incidente pela região I e tem probabilidade não nula de atravessar a barreira da região II por efeito túnel..... 4
- Figura 2 - Diagrama de bandas para diferentes tipos de heterojunções. Estados das bandas de condução e valência são representados por linhas sólidas. Detalhes no texto da pagina acima (Vasko and Kuznetsov 1998). 7
- Figura 3 - Representação esquemática de uma Junção Túnel 7
- Figura 4 - Corrente de tunelamento para as configurações paralela e antiparalela das camadas magnéticas. Na legenda R e r estão representando respectivamente os estados de maior e menor resistência da Junção..... 9
- Figura 5 - Modelo simplificado de correntes paralelas e resistências em série que exemplifica a TMR. a) configuração paralela e b) antiparalela das camadas ferromagnéticas 10
- Figura 6 – Curvas de TMR em temperatura obtidas por Moodera em 1995 em filmes de Co, CoFe e em junções CoFe/Al₂O₃/Co..... 12
- Figura 7 -(a) Diagrama de banda de um metal e de um semiconductor tipo n isolados. São exibidas as funções trabalho ($q\Phi_M$, $q\Phi_S$) e suas energias de Fermi (E_{FM} , E_{FS}) relativas ao vácuo (E_{vac}). O final da banda de valência e o início da banda de condução do semiconductor são indicadas (respectivamente E_V e E_C). (b)Diagrama de banda de uma interface

metal/semicondutor no equilíbrio. Φ é o potencial Schottcky e d é largura da camada barreira.	14
Figura 8 – Configuração de contatos elétricos para injeção de corrente em JTMs segundo as configurações CIP (Corrente no Plano) e CPP (Corrente Perpendicular ao Plano).	15
Figura 9 – Estruturas Cristalinas do GaAs (zincblend), ZnSe (zincbled) e Fe (BCC). Na figura, átomos e parâmetros de rede estão fora de escala. Para o ZnSe, átomos roxos são Zn e vermelho são Se e no caso do GaAs, verde representa Ga e amarelo o As.....	17
Figura 10 – Dependência temporal da transferência de spin para ZnSe em função da tensão. Mais detalhes (Malajovich, Berry et al. 2001).....	18
Figura 11 – Intensidade do pico devido á elétrons em orbitais 3d em XPS de Fe/Zn em função da espessura da camada de Fe (Marangolo, Gustavsson et al. 2002).....	19
Figura 12 – Momento magnético do Fe depositado sobre ZnSe em $T = 10K$ e $T = 298K$ (RT) em função da espessura da camada de Fe crescida (Marangolo, Gustavsson et al. 2002).	20
Figura 13 – Evolução da posição do nível de fermi em relação ao ZnSe para Au e Fe em função do numero de camadas atômicas (Eddrief, Marangolo et al. 2002).....	21
Figura 14 – Curva de resistência em função do campo magnético aplicado para $T = 10 K$ e $U = 10 mV$ mostrando 16% de TMR (Gustavsson, George et al. 2001).....	22
Figura 15 - Dependência com o campo magnético aplicado em 10 K para (a) Magnetização da heteroestrutura Fe(14nm)/ZnSe(8nm)/Fe(6nm) e para o produto da resistência pela área para junção (b) de $24 \mu m^2$ com	

	U = 70mV e (c) de 64 μm^2 para U = 500mV. (Varalda, de Oliveira et al. 2005). Os detalhes em (b) e (c) apresentam o comportamento para campo magnético mais intenso.	23
Figura 16	-TMR para junção de 24 μm^2 em T = 30K para (a) U = 0,5V (b) U = 1,1V (Varalda, de Oliveira et al. 2005).	24
Figura 17	- Magnetorresistência normalizada em função da tensão uma JTM com (a) TMR = 5% (b) TMR = - 0,2% (Varalda, de Oliveira et al. 2005).	25
Figura 18	- Partícula magnética com eixo de fácil magnetização bem definido formando um ângulo θ com a magnetização	28
Figura 19	- Barreira de Energia que o momento magnético deve ultrapassar para sofrer reversão.	29
Figura 20	- Cálculo numérico das curvas de Magnetização de um superparamagneto em função do Campo Magnético aplicado para T = 10K < TB a esquerda e T = 150K > TB a direita. Figura adaptada de (Malay and Sushanta 2006).	31
Figura 21	- Magnetização DC de um superparamagneto calculada numericamente. Adaptada de (Malay and Sushanta 2006).	32
Figura 22	- (a) Microscopia de tunelamento para a primeira camada de Fe crescida em ZnSe (b) Microscopia de tunelamento da amostra.	33
Figura 23	- (a) Momento Magnético em função da temperatura em procedimentos FC e ZFC. No detalhe um zoom mostrando a temperatura de bloqueio. (b) Comportamento da resistência da amostra em função da temperatura com U = 0,1V e no detalhe a curva tensão vs corrente para T = 4 K. (c) Resistência da junção em função do Campo Magnético para T = 4 K	

e $U = 1$ V mostrando 2 % de variação em campos de 6000 Oe. (Varalda, Ribeiro et al. 2007).....	34
Figura 24 - Esquema de um gradiômetro de segunda ordem. Duas espiras centrais com certa polarização e um par de bobinas externas com polarização inversa	37
Figura 25 – Perfil da voltagem em um gradiômetro de segunda ordem após a varredura de posição	38
Figura 26 - O esquema de um sensor SQUID formado por um anel supercondutor e duas Junções Josephson. As Junções produzem um pequeno fluxo de corrente devido ao tunelamento nas mesmas. Esta probabilidade é dependente do fluxo magnético no anel supercondutor e nas junções.....	39
Figura 27 - Medida de resistência utilizando-se dois terminais. Considerando amostra retangular de altura a , largura l e comprimento c . D é a separação entre os contatos e i a corrente elétrica que flui na amostra.	40
Figura 28 – Esquema ilustrativo de uma câmara de deposição MBE (Herman and Sitter 1996).....	42
Figura 29 – Ilustração esquemática da estação experimental MBE onde foram preparadas as amostras	43
Figura 30 - Imagem HRTEM em seção transversal com feixe eletrônico ao longo da direção [010] do substrato de GaAs(001). Na imagem observa-se a presença de regiões mais escuras, dispostas em camadas, correlacionadas com a presença de Fe, de acordo com a imagem obtida usando EFTEM (b).....	45
Figura 31 – Configuração dos contatos elétricos na heteroestrutura.	46

Figura 32 – Resumidamente o processo litográfico é composto pela seguinte seqüência de etapas: a) aplicação de resina fotossensível e exposição à radiação ultravioleta; b) revelação da imagem impressa pela imersão em solução apropriada; c) gravura e repetição dos processos anteriores.	47
Figura 33 – Perfil de variação química da amostra em análise de SIMS.....	48
Figura 34 – Momento Magnético em função do campo magnético aplicado para temperaturas de 10K e 298K e ao lado esquerdo detalhamento para região de baixo campo.	49
Figura 35 – Depêndia do acoplamento J com a temperatura para tricamadas Fe/ZnSe/Fe para duas espessuras da camada barreira.(Varalda, Milano et al. 2006).....	51
Figura 36 – Curvas de momento magnético como função da temperatura segundo procedimentos Zero-field cooling (ZFC) e field-cooling (FC) com campo magnético aplicado de (a) 20 Oe, (b) 50, Oe (c) 500 Oe e (d) 1KOe.....	52
Figura 37 - Diagrama esquemático das MTJ.	53
Figura 38 - Comportamento da resistência de uma MTJ em função da temperatura.	54
Figura 39 – (a) Comportamento típico da corrente em função da tensão para JTMs. Condutância diferencial em função da tensão para MTJs de (b) 64 μm^2 (c) 8 μm^2	55
Figura 40 – Comportamento da Condutância Diferencial em tensão nula como função da temperatura para junção de (a) 8 μm^2 (b) 64 μm^2	57
Figura 41 – Variação da Magnetoresistência túnel em função da tensão medida a 10K para junção de 8 μm^2	58
Figura 42 - Variação da resistência com campo magnético para três voltagens representativas U = -7, -3 e +6 V para T = 10 K	60

Figura 43 – Resistência em função campo Magnético aplicado em $T = 298\text{K}$ para
(a) $U = 3$ e $4,7$ V na JTM $64 \mu\text{m}^2$ e (b) duas tensões simétricas na
JTM $64 \mu\text{m}^2$ 61

Figura 44 – Evolução térmica da TMR para junção de (a) $64 \mu\text{m}^2$ e (b) $8 \mu\text{m}^2$ 65

1) INTRODUÇÃO

Spintrônica é um novo campo científico e tecnológico que busca manipular propriedades específicas das interações do spin eletrônico em metais, semicondutores e heteroestruturas (Ivanov, Aminov et al. 2004). As principais linhas de desenvolvimento em spintrônica são: (i) fabricação de nanoestruturas magnéticas incluindo: filmes finos, heteroestruturas, materiais multifuncionais, (ii) pesquisa em controle de spin de portadores e da magnetização em nanoestruturas magnéticas, (iii) teoria da interação de troca ferromagnética em semicondutores magnéticos diluídos, (iv) efeitos de tunelamento e injeção de spins e transporte de spins polarizados (v) magnetoeletrônica e dispositivos que utilizam o efeito da GMR (*Giant Magnetoresistance* - Magnetorresistência Gigante), dispositivos túnel, heteroestruturas semicondutoras para injeção de spin, transporte e detecção de spin, (vi) propriedades magneto-ópticas de heteroestruturas semicondutoras magnéticas, injeção e detecção ótica de spin e ferromagnetismo óticamente induzido, entre outros.

Segundo Ivanov o termo spintrônica foi proposto em 1998 em uma publicação conjunta dos laboratórios Bell e a Universidade de Yale (USA) na qual define-se o problema de projetar dispositivos para armazenar e processar informações pela manipulação de spin de portadores. Pesquisadores da agência de projetos de pesquisa avançada em defesa dos Estados Unidos (DARPA -USA) definem spintrônica como eletrônica de transporte de spin e algumas outras definições de spintrônica podem ser enumeradas: (i) ciência para qual o comportamento mutuamente consistente de carga e spin de portadores é de crucial importância (Rashba 2002) (ii) eletrônica baseada no spin do portador, na qual informação é transmitida utilizando-se spin do portador ao invés da carga, a qual propicia pré-requisitos para desenvolvimento de uma nova geração de dispositivos que combinam dispositivos eletrônicos convencionais e efeitos dependentes de spin.(Wolf, Awschalom et al. 2001) (iii) ciência da manipulação de correntes elétricas em semicondutores e heteroestruturas através da alteração da orientação de spin de portadores e núcleos com campos elétricos e magnéticos(Ziese and Thornton 2001). (iv) nova era da microeletrônica na qual o spin de portadores e a carga agem como elementos ativos para

transmissão e armazenamento de informações em circuitos integrados, chips funcionais, dispositivos magneto-opto-eletrônicos multifuncionais.

A história da spintrônica começou com dois experimentos independentes reportados em 1988 e 1989 (Baibich, Broto et al. 1988; Binasch, Grünberg et al. 1989). Nestes experimentos a resistência elétrica de estruturas multicamadas sofria uma grande alteração em função do campo magnético aplicado na estrutura. Este fenômeno recebeu o nome de magnetorresistência gigante (*Giant Magnetoresistance* – GMR).

A interdependência entre magnetização e transporte não era um fenômeno novo, a magnetorresistência anisotrópica (AMR - Anisotropy Magnetoresistance), que está relacionada à variação da resistência elétrica em função das direções relativas de corrente e campo magnético, foi estudada por William Thomson em 1856 (Chappert, Fert et al. 2007). No entanto a GMR reportada por Baibich e Binasch é considerado o primeiro fenômeno spintrônico que apareceu na literatura devido a sua grande possibilidade de inúmeras aplicações. A descoberta e explicação deste fenômeno foi um dos motivos que levaram o físico francês Albert Fert a dividir o prêmio Nobel em Física do ano de 2007 com o físico alemão Peter Grünberg que detém a patente das aplicações destes dispositivos em leitores de discos rígidos magnéticos de alta densidade, sensores de campo, etc...

O fenômeno da GMR é caracterizado por uma mudança gigante na resistência elétrica sob ação de campo magnético e geralmente ocorre em estruturas multicamadas metálicas magnéticas. Foi denominado gigante pois a taxa de magnetorresistência é uma ordem de grandeza maior que na AMR. O efeito está relacionado com o espalhamento magnético dependente de spin em interfaces ferromagnético/não-magnético. Este espalhamento é mais intenso se a orientação relativa das camadas ferromagnéticas for antiparalela. Um exemplo de aplicação deste fenômeno em tecnologia são os dispositivos magnetorresistivos que, há mais de uma década, são utilizados como sensores de leitura magnética para discos rígidos de alta densidade.

Um dos objetivos finais da spintrônica é o desenvolvimento de dispositivos híbridos que possam executar operações de lógica, comunicação e armazenamento em um único sistema (Awschalom and Flatté 2007). Estes novos dispositivos combinam a microeletrônica padrão com efeitos dependentes de spin originados da interação entre spin do portador e propriedades magnéticas dos materiais.

Dentre os maiores desafios neste campo de pesquisa incluem:

- O aumento do tempo de meia vida do spin eletrônico em estruturas semicondutoras;
- Detecção de coerência de spin em estruturas nanométricas;
- Injeção e transporte de portadores com spin polarizado por distâncias relevantes em semicondutores e através de heterointerfaces;
- Rápida manipulação de spins.

Para vencermos estes desafios é necessário conhecer as interações entre spins em sólidos, assim como a importância da dimensionalidade do sistema, dos defeitos e da estrutura de banda de semicondutores modificando esta dinâmica dos spins (Wolf, Awschalom et al. 2001).

Neste sentido, a presente dissertação de mestrado apresenta um estudo experimental de transporte polarizado em spin em heteroestruturas constituídas Ferro (Fe) granular embebido em matriz de Seleneto de Zinco (ZnSe).

O estudo destes dois materiais acoplados para aplicação em spintrônica atrai grande atenção de cientistas da área e o grupo no qual o trabalho foi desenvolvido possui bastante experiência e colaborações interessantes na área {de Moraes, 2003 #60; Etgens, 1999 #27; Gustavsson, 2001 #5; Marangolo, 2002 #25; Marangolo, 2004 #49; Varalda, 2005 #11; Varalda, 2006 #32; Varalda, 2007 #2; Varalda, 2007 #14}.

No decorrer do texto do capítulo dois versarei sobre os conceitos básicos necessários à compreensão do transporte polarizado em spin em heteroestruturas, bem como o comportamento magnético e elétrico de sistemas granulares magnéticos imersos em matrizes semicondutoras e justificarei a escolha destes materiais para a junção baseando-nos na literatura.

O terceiro capítulo versará sobre as metodologias de crescimento, litografia e medição das propriedades elétricas e magnéticas das junções e no quarto capítulo apresento resultados de caracterização magnética e elétrica do sistema com discussões a respeito do comportamento observado. Por fim no capítulo cinco estão considerações finais do objeto de trabalho, ressaltando os aspectos relevantes.

2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1) EFEITO TÚNEL

Tunelamento quântico é um fenômeno nanoscópico no qual a partícula viola os princípios da mecânica clássica penetrando ou atravessando uma barreira que possui energia potencial maior que sua energia cinética. Do ponto de vista da mecânica quântica os objetos podem exibir comportamento ondulatório ou corpuscular. O efeito túnel surge como consequência da descrição da partícula como onda. O módulo quadrado da função de onda da partícula representa a probabilidade de encontrar a partícula em determinada localização. Para o caso de uma barreira de potencial como da figura 1, a probabilidade de encontrarmos o objeto nos dois lados da barreira (regiões I e III no desenho) é não nula, assim a partícula é transmitida através da barreira. O fenômeno da transmissão de uma partícula através de uma barreira de potencial com energia $E < V$ é conhecido como efeito túnel (Kane 1969).

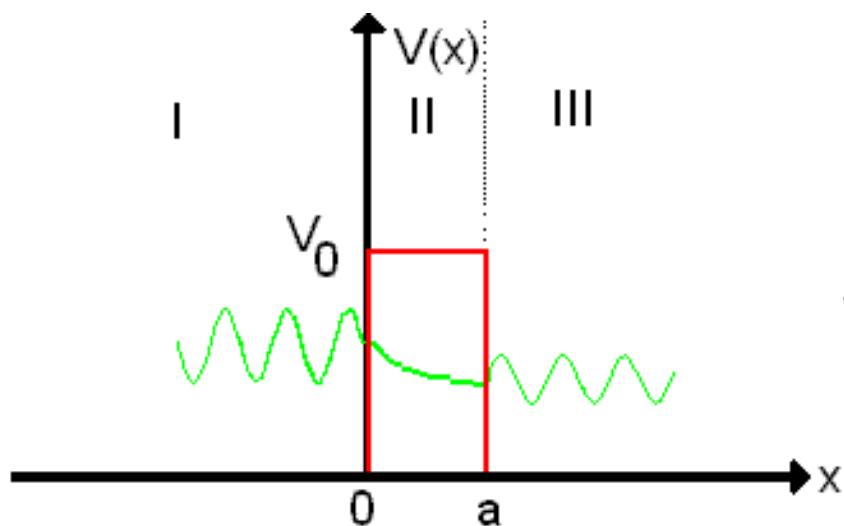


Figura 1 – Barreira com potencial constante V_0 no intervalo $0 \leq x \leq a$. A partícula é caracterizada pela função de onda incidente pela região I e tem probabilidade não nula de atravessar a barreira da região II por efeito túnel.

Podemos encontrar analiticamente o coeficiente de transmissão para o potencial desenhado na **Figura 1** resolvendo a equação de Schrödinger unidimensional independente do tempo.

$$\frac{\eta}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) = [E - V(x)] \Psi(x) \quad (2.1.1)$$

Precisamos resolver a equação para cada uma das regiões e utilizar as condições de contorno nas interfaces. Para cada uma das três regiões teremos:

$$\Psi_I = Ae^{iK_I x} + Be^{-iK_I x} \quad \text{para a região } x < 0 \quad (2.1.2)$$

$$\Psi_{II} = Ce^{-K_{II} x} + De^{K_{II} x} \quad \text{para a região } 0 < x < a \quad (2.1.3)$$

$$\Psi_{III} = Fe^{iK_I x} \quad \text{para a região } x > a \quad (2.1.4)$$

$$\text{onde } K_I = \sqrt{\frac{2mE}{\eta^2}} \text{ e } K_{II} = \sqrt{\frac{2m(V-E)}{\eta^2}}.$$

A função 2.1.2 descreve as ondas incidente e refletida na barreira região I, a função 2.1.3 descreve a onda evanescente na região II e a função 2.1.4 descreve a onda transmitida na região III. Como estamos interessados no coeficiente de transmissão da partícula não consideramos a onda da região III com deslocamento apenas para direita. As condições de contorno devem garantir a continuidade da função de onda e de sua derivada nas interfaces, $x = 0$ e $x = a$.

Podemos encontrar a probabilidade de transmissão através da razão entre fluxo de probabilidade incidente na barreira pelo fluxo de probabilidade transmitida, assim:

$$T = \left| \frac{A}{F} \right|^2 = \frac{4 * K_I^2 * K_{II}^2}{4 * K_I^2 * K_{II}^2 + (K_I^2 - K_{II}^2)^2 \sinh^2(K_{II} a)} \quad (2.1.6)$$

Fenômenos como estes são utilizados para explicar e prever propriedades de heteroestruturas semicondutoras (ver, por exemplo, Eisberg and Resnick 1979). Um exemplo é a observação de tunelamento ressonante em super-redes do tipo sanduíche de GaAs e GaAlAs (Esaki and Chang 1974).

Uma heteroestrutura é formada pela combinação de diferentes materiais sólidos em uma mesma estrutura cristalina. Denomina-se heterojunção a interface da união de dois

materiais sólidos cujo “gap” entre as bandas de valência e condução seja diferente. A engenharia de energia de bandas em dispositivos de estado sólido tem se mostrado muito vantajosa (Vasko and Kuznetsov 1998). As heteroestruturas utilizadas em aplicação são geralmente compostas de heterojunções abruptas e planares. A **Figura 2** demonstra como tais estruturas são classificadas em termos de seu diagrama de bandas de energia, que representa os extremos das bandas de valência e condução em função da coordenada espacial para a heteroestrutura.

Nas heterojunções Tipo I (**Figura 2a**) os deslocamentos dos limites das bandas de valência e de condução possuem sinais opostos. As de tipo II (**Figura 2b**) são caracterizadas por deslocamentos de mesmo sinal. Nas de tipo III (**Figura 2c**) os deslocamentos também possuem mesmo sinal, mas as regiões de energia proibida não se cruzam. Ocorre uma transferência de carga entre os materiais e o diagrama no equilíbrio está representado à direita. Na **Figura 2d** temos um exemplo de estrutura tipo IV na qual um dos materiais (HgTe) não possui “gap” e o outro apresenta “gap” finito.

Um exemplo de heteroestrutura são as chamadas junções túnel que, no caso mais simples, são compostas de uma camada isolante separando dois eletrodos condutores (**Figura 3**). De acordo com as leis da eletrodinâmica clássica, a corrente não poderia atravessar a barreira isolante, mas, como discutido anteriormente, pela mecânica quântica existe uma probabilidade não nula do elétron atravessar a barreira.

A probabilidade de tunelamento em junções túnel depende das energias envolvidas no sistema. O diagrama de bandas desta estrutura é semelhante ao perfil de barreira de potencial da **Figura 1**. O tunelamento da corrente em uma junção túnel possuirá dependência em spin se os eletrodos condutores da **Figura 3** forem ferromagnéticos e desta forma a estrutura recebe o nome de junção túnel magnética (JTM).

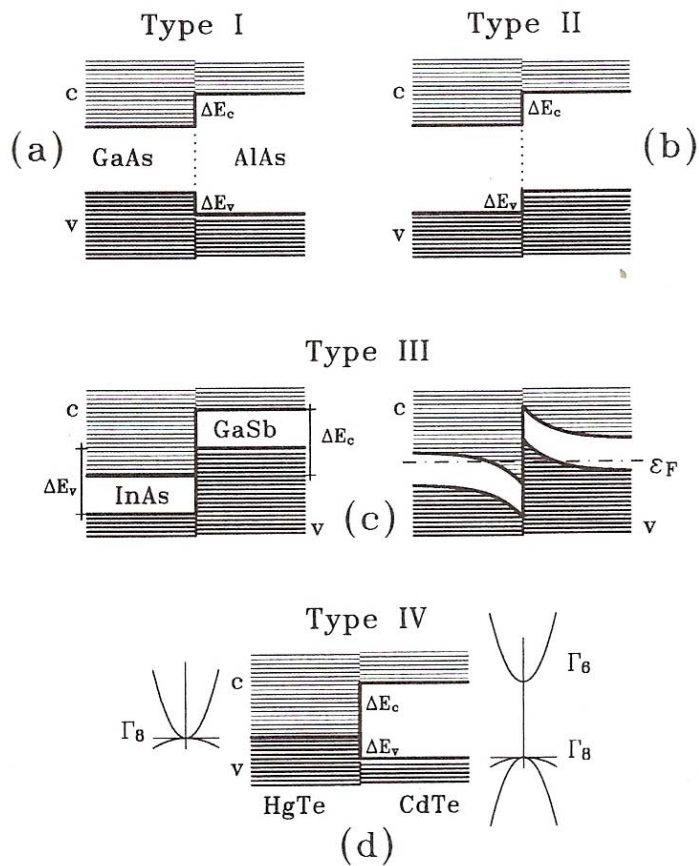


Figura 2 - Diagrama de bandas para diferentes tipos de heterojunções. Estados das bandas de condução e valência são representados por linhas sólidas. Detalhes no texto da pagina acima (Vasko and Kuznetsov 1998).



Figura 3 - Representação esquemática de uma Junção Túnel

2.2) JUNÇÕES TÚNEL MAGNÉTICAS

A propriedade mais interessante das JTMs é que a corrente de tunelamento depende da orientação relativa da magnetização das duas camadas. Este fenômeno é conhecido como Magnetorresistência Túnel (*Tunnel Magnetoresistance* – TMR) e foi demonstrado pela primeira vez por Tedrow e Meservey (Tedrow and Meservey 1973; Zutic, Fabian et al. 2004).

Este comportamento peculiar provém de dois fatos demonstrados muito antes do início da spintrônica. O primeiro foi demonstrado durante a década de 30 por Mott (Mott and Jones 1936). Estudando a resistividade de materiais ferromagnéticos Mott descobriu que, em primeira aproximação, elétrons majoritários e minoritários não se misturam no processo de espalhamento. Assim a condutividade pode ser descrita como soma de duas contribuições independentes e desiguais, uma para cada orientação de spin. Este modelo é conhecido como “modelo de duas correntes” e até hoje é utilizado na compreensão de fenômenos magnetorresistivos.

O segundo fato foi demonstrado na década de 70 por Tedrow e Meservey (Tedrow and Meservey 1973) que estudavam o tunelamento de portadores provenientes de filmes de material ferromagnético em supercondutores. Tedrow e Meservey constataram que a polarização de spin é conservada durante o processo de tunelamento. Segundo o modelo de duas correntes, a corrente que percorre o material magnético tem polarização em spin na mesma direção que a magnetização do filme, na configuração em que as camadas ferromagnéticas possuem magnetização antiparalela ocorre um espalhamento da corrente que sofre tunelamento devido à sua polarização em spin. A figura 4 ilustra este fato.

A corrente participa da condução por efeito túnel e é polarizada em spin com orientação paralela à magnetização no primeiro ferromagneto. Na configuração de camadas magnéticas antiparalelas, no segundo ferromagneto não existem estados permitidos para os portadores com esta orientação de spin, pois esta é minoritária. Assim uma parte da corrente não participa da condução para esta configuração e portanto a resistência da junção é maior que o caso de camadas magnéticas paralelas.

Podemos entender o fenômeno utilizando um simples modelo de resistências em série e em paralelo. Imaginemos a corrente que percorre material como uma soma de duas contribuições distintas, uma para cada orientação de spin. Nos materiais magnéticos a resistência para a configuração de spin paralela à magnetização será menor que para a configuração antiparalela. Usando como notação R , para resistência para spin antiparalelo e r para spin paralelo à camada magnética, temos a seguinte configuração (**Figura 5**) para a corrente atravessando a junção.

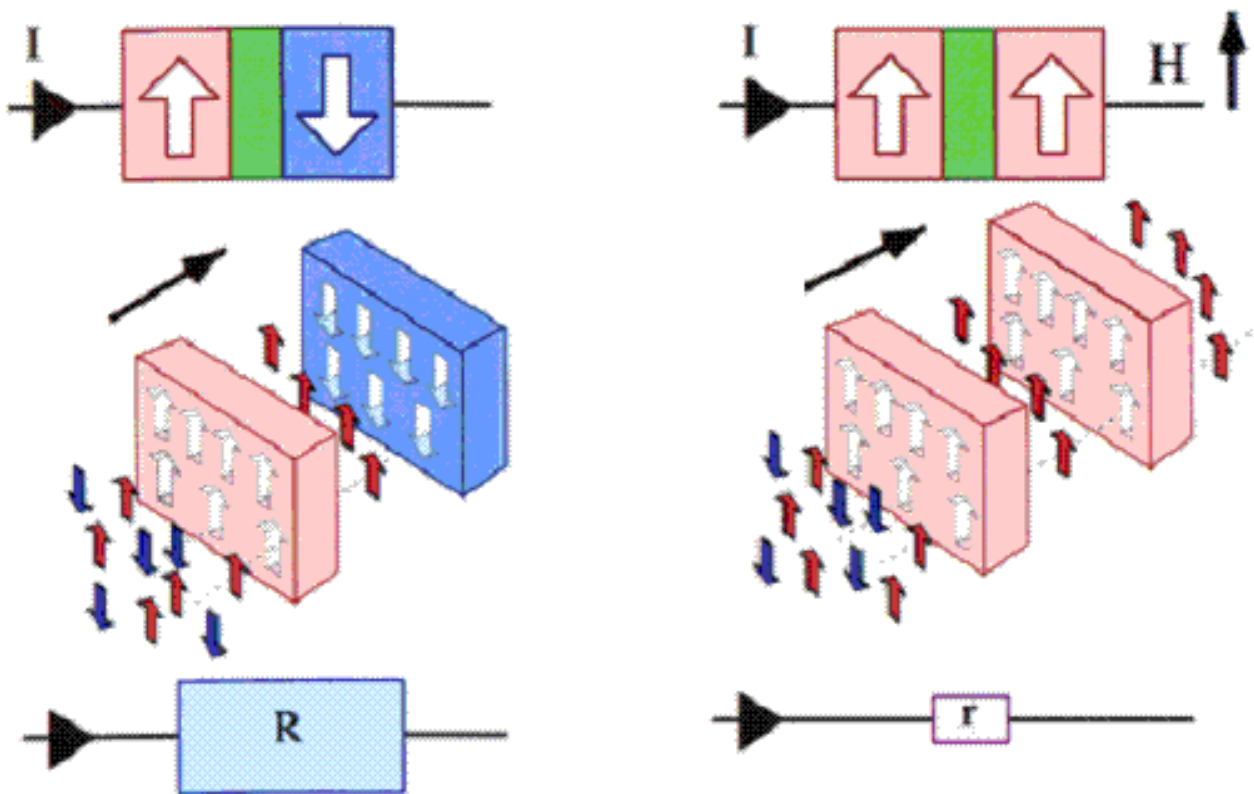


Figura 4 - Corrente de tunelamento para as configurações paralela e antiparalela das camadas magnéticas. Na legenda R e r estão representando respectivamente os estados de maior e menor resistência da Junção

Retirado de http://www-ipcms.u-strasbg.fr/gmi/recherche/magn/ox_gmr/gmr-uk.html

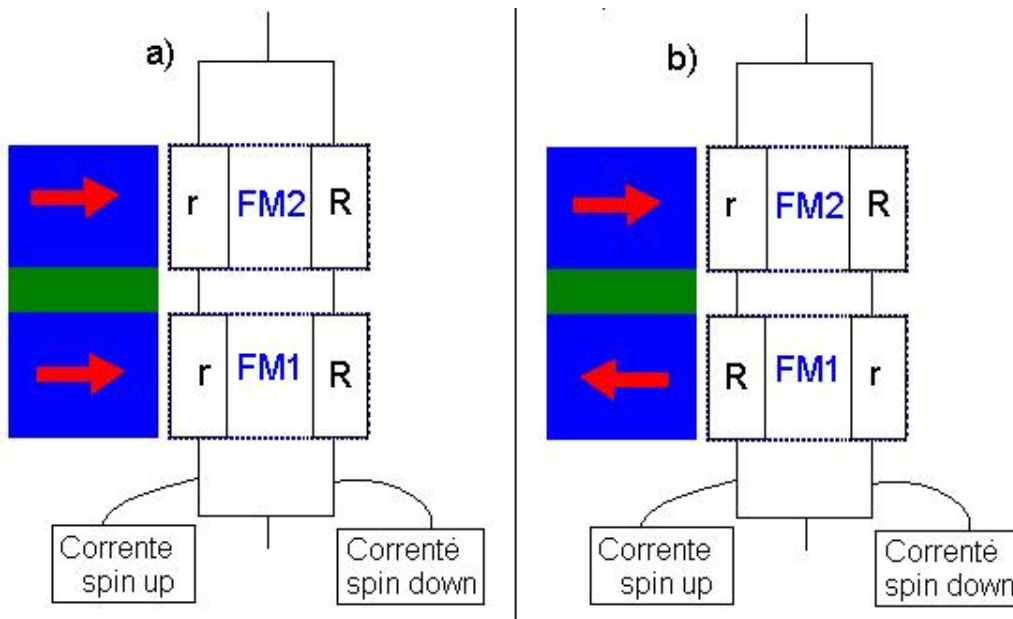


Figura 5 - Modelo simplificado de correntes paralelas e resistências em série que exemplifica a TMR. a) configuração paralela e b) antiparalela das camadas ferromagnéticas

Aplicando regras simples para associação de resistências em circuitos observamos que a resistência equivalente para condição de magnetizações paralelas e antiparalelas é:

$$R_{\uparrow\uparrow} = \frac{2Rr}{R+r} \quad (2.2.1)$$

$$R_{\uparrow\downarrow} = \frac{R+r}{2} \quad (2.2.2)$$

$$\text{Se } R = \alpha * r$$

$$\frac{R_{\uparrow\downarrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{(\alpha+1)^2}{4\alpha} \quad (2.2.3)$$

A equação (2.2.3) é sempre maior que 1 para $\alpha > 1$ e assim a configuração paralela possui uma resistência menor que a configuração antiparalela.

Em 1975 Jullière (Jullière 1975) propôs um modelo simples para cálculo da magnetorresistência túnel utilizando a relação entre a densidade de estados de portadores majoritários e minoritários e a magnetização em ferromagnetos. Como o spin eletrônico é conservado durante o processo de tunelamento, Jullière admitiu que a condutância para

uma orientação particular de spin é proporcional ao produto da densidade de estados efetiva dos dois eletrodos ferromagnéticos. Assim a condutância para alinhamento paralelo (G_P) e antiparalelo (G_{AP}) serão:

$$G_P \propto \rho_1^\uparrow \rho_2^\uparrow + \rho_1^\downarrow \rho_2^\downarrow \quad (2.2.4)$$

$$G_{AP} \propto \rho_1^\uparrow \rho_2^\downarrow + \rho_1^\downarrow \rho_2^\uparrow \quad (2.2.5)$$

nas quais ρ_i^\uparrow e ρ_i^\downarrow são as densidades de estados de portadores participantes do tunelamento no eletrodo i para elétrons majoritário e minoritário respectivamente. Definindo polarização efetiva do ferromagneto como:

$$P_i = \frac{\rho_i^\uparrow - \rho_i^\downarrow}{\rho_i^\uparrow + \rho_i^\downarrow} \quad (2.2.5)$$

A TMR pode ser definida como:

$$TMR = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (2.2.5)$$

Jullière realizou medidas em JTM de Fe/Ge/Co e encontrou uma variação de 14% na magnetorresistência túnel, mas o resultado não pôde ser reproduzido por 20 anos pela falta de métodos de fabricação de materiais nanoestruturados. Apenas em 1995 Moodera et al (Moodera, Kinder et al. 1995) conseguiram obter variações relativas de TMR superiores a 10% em temperatura ambiente para estruturas FM/I/FM. (**Figura 6**). Os resultados de Moodera et al apresentam alta resistência superficial, o que dificulta aplicações.

No modelo de Jullière o valor máximo da TMR depende fundamentalmente da polarização dos eletrodos ferromagnéticos. O modelo possui pelo menos duas limitações, i) a previsão invertida do sinal da polarização da corrente elétrica; e ii) as propriedades da barreira não estão envolvidas no modelo. Portanto o modelo não consegue prever corretamente as propriedades das JTMs.

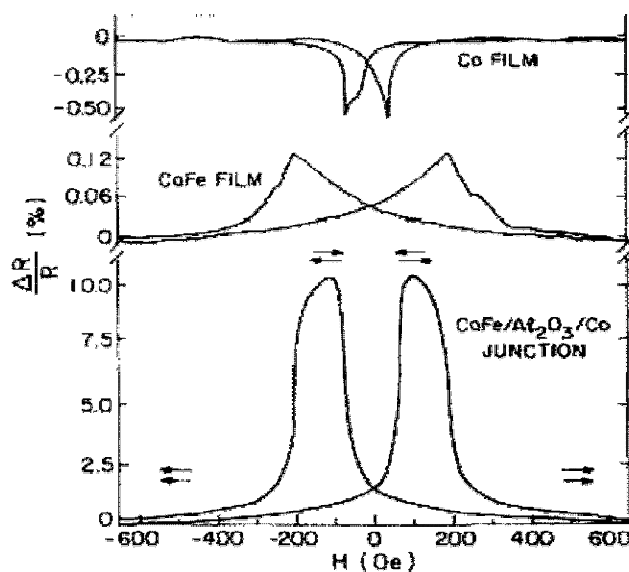


Figura 6 – Curvas de TMR em temperatura obtidas por Moodera em 1995 em filmes de Co, CoFe e em junções CoFe/Al₂O₃/Co.

2.2) TRANSPORTE POLARIZADO EM HETEROESTRUTURAS

O uso eletrodos metálicos magnéticos para a injeção de correntes polarizadas em spin em semicondutores possui algumas limitações. Além de possíveis incompatibilidades químicas, foi demonstrado na literatura (Schmidt, Ferrand et al. 2000) que uma grande diferença entre as condutividades dos ferromagnetos metálicos e dos semicondutores pode dificultar a injeção de correntes polarizadas.

Schmidt et al (Schmidt, Ferrand et al. 2000) revelaram que o obstáculo básico para a injeção spin polarizada de um metal ferromagnético em um semicondutor originava-se do desbalanço entre as condutividades (do inglês conductivity mismatch) destes materiais e ainda demonstraram que o coeficiente de injeção de spin é proporcional a razão entre as condutâncias do semicondutor e do metal ferromagnético.

$$\gamma \propto \frac{\sigma_{FM}}{\sigma_{SC}} \quad (2.2.1)$$

Este resultado explica de maneira natural a diferença de se injetar spin polarizados em metais paramagnéticos e em semicondutores. Schmidt ainda conclui que como apenas

uma pequena parte da corrente polarizada em spin é injetada no semicondutor, para uma injeção eficiente é necessário contatos com polarização de quase 100%.

Rashba et al (Rashba 2000) e Fert et.al. (Fert and Jaffrès 2001) apresentaram cálculos da injeção de spin de um ferromagneto em um semicondutor para o caso de interfaces (Ferromagneto)FM/(semicondutor)SC e para estruturas FM/SC/FM. Estes trabalhos complementam o trabalho de Schmidt introduzindo uma resistência interfacial dependente de spin que pode existir em junções túnel reais. A polarização de spin na interface FM/SC atinge valores significativos quando a resistência interfacial excede um valor limite relacionado à resistividade e ao comprimento de difusão de spin do semicondutor.

Fert et al ainda ressaltaram que o fenômeno está relacionado à propriedade dos contatos túnel em proporcionar consideráveis diferenças de potenciais eletroquímicos sobre condições de baixa relaxação de spin, o que é importante para injeção eficiente de spin. Fert et al concluíram que contatos túnel podem resolver o problema de injeção de spin de um metal ferromagneto em um semicondutor. A inclusão de barreiras apropriadas em um circuito é um problema solúvel, pois a escolha adequada de materiais pode levar a formação de uma barreira Schottky no contato Ferromagneto/Semicondutor.

Uma barreira Schottky (Jaros 1989; Varalda 2004) pode ser formada no contato de dois materiais cujas densidades de portadores de carga são distintas. Supondo um contato abrupto e planar entre metal e semicondutor tipo n, ambos perfeitamente cristalinos, teremos a configuração das estruturas eletrônicas antes do contato como demonstrado na **Figura 7a**. A posição da energia de Fermi relativa ao vácuo é dada para os dois materiais.

Quando as estruturas são acopladas ocorre um rearranjo de cargas para que se estabeleça o equilíbrio entre os níveis de Fermi do semicondutor e do metal. Como a função trabalho do semicondutor é mais alta, ocorre uma migração de elétrons deste para o metal. À medida que os elétrons deixam o semicondutor criam uma polarização positiva devido aos átomos doadores ionizados.

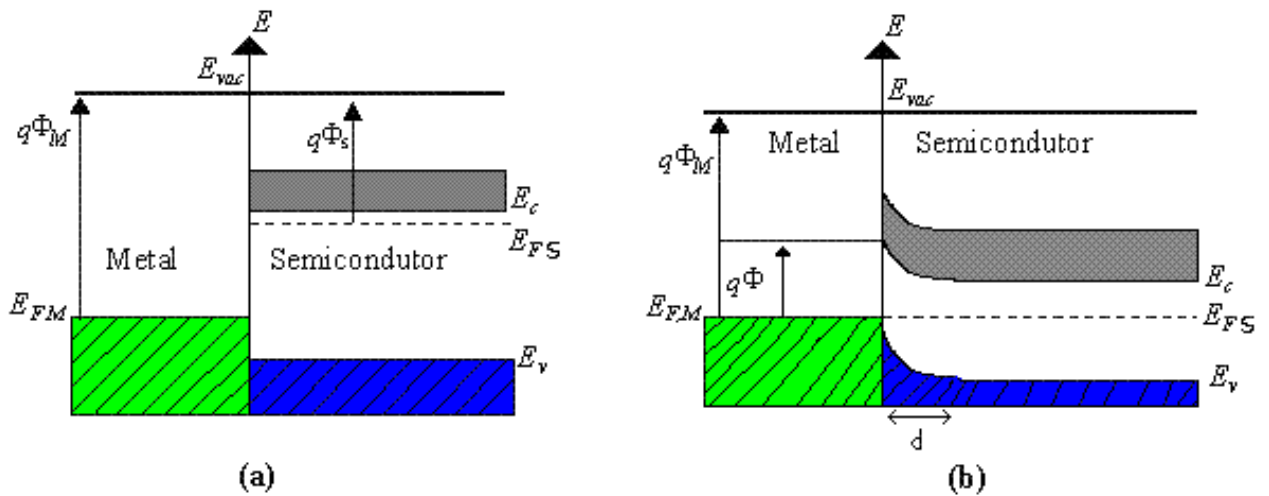


Figura 7 - (a) Diagrama de banda de um metal e de um semiconductor tipo n isolados. São exibidas as funções trabalho ($q\Phi_M$, $q\Phi_S$) e suas energias de Fermi (E_{FM} , E_{FS}) relativas ao vácuo (E_{vac}). O final da banda de valência e o início da banda de condução do semiconductor são indicadas (respectivamente E_V e E_C).

(b) Diagrama de banda de uma interface metal/semiconductor no equilíbrio. Φ é o potencial Schottky e d é largura da camada barreira.

Os átomos ionizados do semiconductor geram um campo eletrostático que diminui os limites das bandas de valência e de condução. Cria-se um gradiente de potencial no lado semiconductor da junção que não existe no lado metálico devido à mobilidade dos elétrons em condutores (**Figura 7b**). A diferença entre a energia de Fermi do metal e início da banda de condução no semiconductor ($q\Phi$) impede o fluxo de elétrons a partir do semiconductor para o metal e é denominada barreira Schottky.

O transporte polarizado em spin em heteroestruturas do tipo junções túnel magnéticas ainda possui desafios a serem vencidos para a implementação em spintrônica. A existência de defeitos na estrutura (tanto nos contatos ferromagnéticos como na barreira semiconductor) altera de maneira fundamental as propriedades investigadas. Assim o estudo de estruturas com densidade de defeitos reduzida se torna de fundamental importância. Para a fabricação de tais estruturas com reprodutibilidade existem problemas de ciência dos materiais que se espera compreender e controlar experimentalmente.

O primeiro desafio encontrado para o estudo de transporte de spin polarizado em JTM é a escolha dos materiais utilizados para a junção. O crescimento epitaxial das camadas é imprescindível, portanto as estruturas cristalinas dos materiais devem ser compatíveis e com pequena diferença no parâmetro de rede. As energias de ligação nos materiais utilizados e entre cada espécie é determinante na forma de crescimento, controlando a qualidade cristalina da estrutura. Por fim a estabilidade das interfaces entre os materiais é indispensável pois reações podem afetar fases magnéticas das camadas.

A configuração dos contatos é outro fator que implica em bons resultados de medidas elétricas. Existem duas configurações para o estudo de junções, a configuração de corrente no plano (CIP - current in plane) e de corrente perpendicular ao plano (CPP – current perpendicular to plane) conforme demonstrado na **Figura 8**.

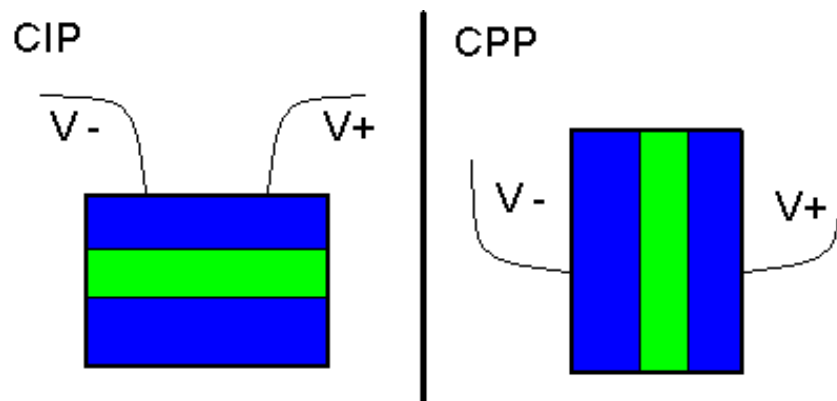


Figura 8 – Configuração de contatos elétricos para injeção de corrente em JTMs segundo as configurações CIP (Corrente no Plano) e CPP (Corrente Perpendicular ao Plano).

Altas taxas de magnetorresistência estão relacionadas com grande espalhamento dependente de spin nas interfaces e a geometria CPP garante maior espalhamento que a geometria CIP (Vedyayev, Chshiev et al. 1997). Se, no ferromagneto, a corrente é polarizada em spin, existirá acúmulo de spin próximo a interface entre ferromagneto e demais materiais (Valet and Fert 1993). Este acúmulo origina um potencial extra proporcional à densidade de corrente na junção (este efeito não ocorre na geometria CIP pois não existe transporte de carga ou spin pelas interfaces).

2.3) FERRO E SELENETO DE ZINCO

O crescimento epitaxial de metais ferromagnéticos sobre semicondutores foi bastante estudado na última década devido ao grande número de possíveis aplicações (Wolf, Awschalom et al. 2001) como dispositivos micromagnéticos, transistores e de dispositivos de memória baseados nas propriedades de spin dos portadores.

A integração entre filmes ferromagnéticos e semicondutores é um grande desafio e existem várias dificuldades. Por exemplo, defeitos estruturais, interdifusão e reações químicas na interface formam compostos não desejados. A interdifusão leva a formação de interfaces mistas, o que geralmente destrói as condições para o transporte de spin polarizado. Um exemplo de crescimento cuja interface não é estável é o Fe em GaAs, no qual o Fe e o As formam um composto que diminui a magnetização em camadas atômicas próximas a interface.

Um excelente candidato para tornar inerte a superfície do GaAs é o ZnSe (Mosca, Schreiner et al. 2002). O ZnSe é um semicondutor intrínseco com *gap* direto de 2,7 eV com parâmetro de rede de 5,668 Å (Prinz 1998). O GaAs também é semicondutor e possui parâmetro de rede de 5,653 Å e é utilizado como substrato pois facilita a integração de novos dispositivos com a tecnologia atual. Estes dois compostos semicondutores possuem estrutura zinblende e parâmetros de rede muito próximos. Além disso, o ZnSe evita reação do GaAs com o Fe;

O Fe é um metal que apresenta magnetização espontânea em temperatura ambiente com momento magnético de 2,22 magnetons de Bohr (μ_B). Sua temperatura de Curie é de 1043 K e sua estrutura cristalina é cúbica de corpo centrado (BCC – *Body Centered Cubic*) (Kittel 1996), com parâmetro de rede de 2,866 Å (Prinz 1998). O Fe pode ser utilizado como polarizador de elétrons, com polarização de $P = 0,45\%$ (Moodera and Mathon 1999). A **Figura 9** apresenta as estruturas de GaAs, ZnSe e Fe.

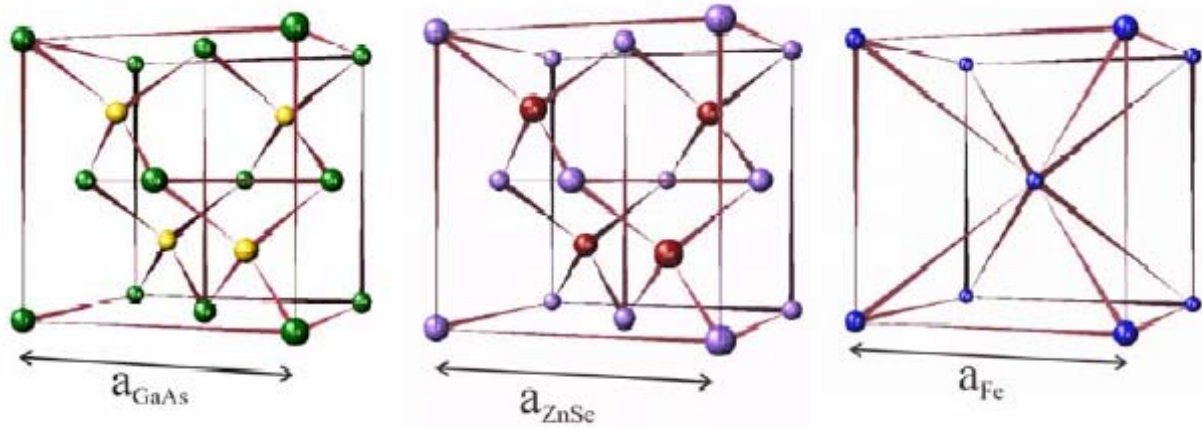


Figura 9 – Estruturas Cristalinas do GaAs (zincblend), ZnSe (zincbled) e Fe (BCC). Na figura, átomos e parâmetros de rede estão fora de escala. Para o ZnSe, átomos roxos são Zn e vermelho são Se e no caso do GaAs, verde representa Ga e amarelo o As.

A literatura estuda a possibilidade de aplicação de Fe e ZnSe em JTM há um bom tempo. Em 1999, Etgens et. al. (Etgens, Capelle et al. 1999) reportaram o crescimento epitaxial de ZnSe sobre substrato comercial de GaAs com condições de crescimento padrão.

Em 2001 Malajovich et al (Malajovich, Berry et al. 2001) demonstraram (**Figura 10**) que transporte polarizado em spin pode ser alcançado de maneira satisfatória em ZnSe por intervalos de tempo da ordem de nano-segundos, tempo que corresponde à distâncias típicas para aplicação em microeletrônica.

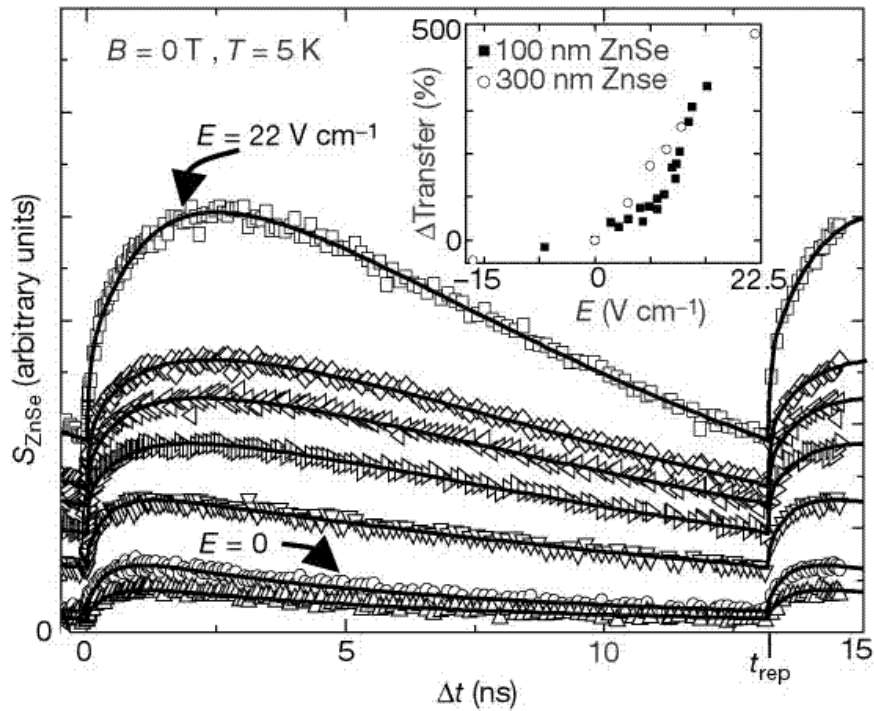


Figura 10 – Dependência temporal da transferência de spin para ZnSe em função da tensão. Mais detalhes (Malajovich, Berry et al. 2001)

Marangolo et. al. (Marangolo, Gustavsson et al. 2002) estudaram a morfologia da superfície e as propriedades magnéticas de camadas de Fe crescidas sobre ZnSe. Através de medidas de XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) e STM (Scanning tunneling microscopy) Marangolo et. al. indicam que mesmo com menos de uma monocamada crescida o Fe cresce homogêneo o que leva a uma interface metal/semicondutor abrupta e bem definida. A **Figura 11** mostra a evolução do pico de elétrons em orbitais 3d em estruturas Fe/Zn extraído de medidas de XPS, em função da espessura da camada de Fe crescida. O decaimento exponencial é uma indicação de crescimento camada a camada.

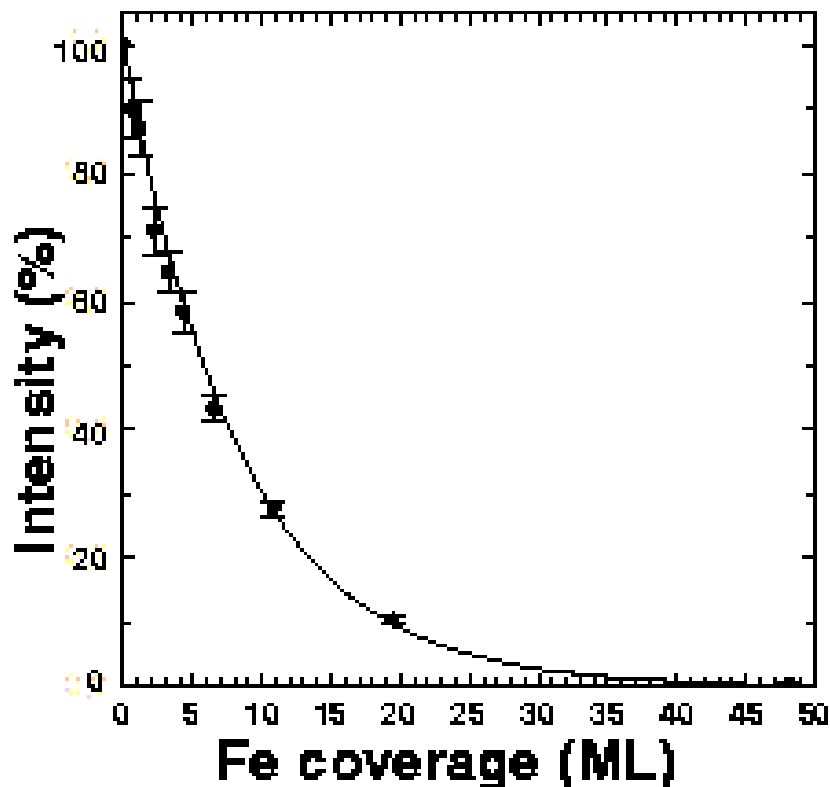


Figura 11 – Intensidade do pico devido á elétrons em orbitais 3d em XPS de Fe/Zn em função da espessura da camada de Fe (Marangolo, Gustavsson et al. 2002).

Marangolo et al (Marangolo, Gustavsson et al. 2002) comprovaram ainda que o momento magnético do Fe é preservado na interface Fe/ZnSe. Através de medidas de *X-Ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD) in situ* apresentadas na **Figura 12**, Marangolo demonstra que o valor do momento magnético de duas camadas atômicas de Fe é maior que o comparado ao Fe *bulk* convergindo rapidamente para o valor padrão com apenas 5 camadas atômicas.

Marangolo et al destacam ainda que nenhuma evidência de camadas interfaciais modificadas ou magneticamente mortas foi detectada e concluem que existe estabilidade na interface. Portanto as junções Fe/ZnSe satisfazem as condições requeridas para aplicação em dispositivos spintrônicos.

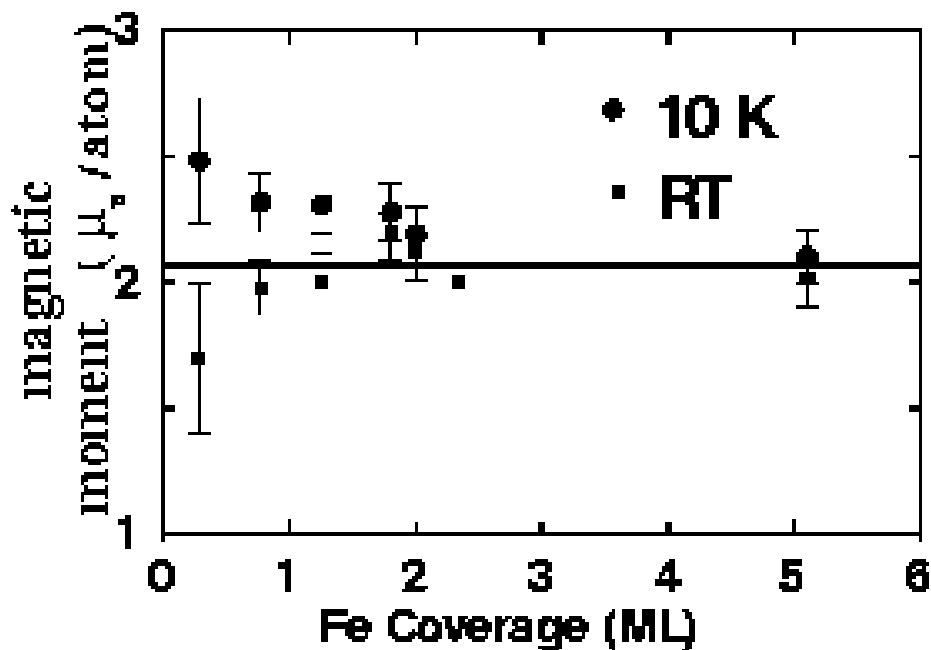


Figura 12 – Momento magnético do Fe depositado sobre ZnSe em T = 10K e T = 298K (RT) em função da espessura da camada de Fe crescida (Marangolo, Gustavsson et al. 2002).

Eddrief et al (Eddrief, Marangolo et al. 2002) utilizando-se de espectroscopia de fotoemissão atestou a formação de barreira Schottky na interface entre Fe e ZnSe com altura de barreira de 1,1 eV. A **Figura 13** apresenta a evolução da posição do nível de fermi em relação ao ZnSe para ouro e ferro em função do numero de camadas atômicas crescidas sobre ZnSe.

Resultados experimentais obtidos por Gustavsson et al.(Gustavsson, George et al. 2001) em junções Fe/ZnSe/FeCo mostraram uma variação de 16% na magnetoresistência túnel em baixa temperatura (**Figura 14**). O comportamento da TMR nestas junções foi não usual. A amostra exhibe dois patamares de resistência e não picos de alta resistência.

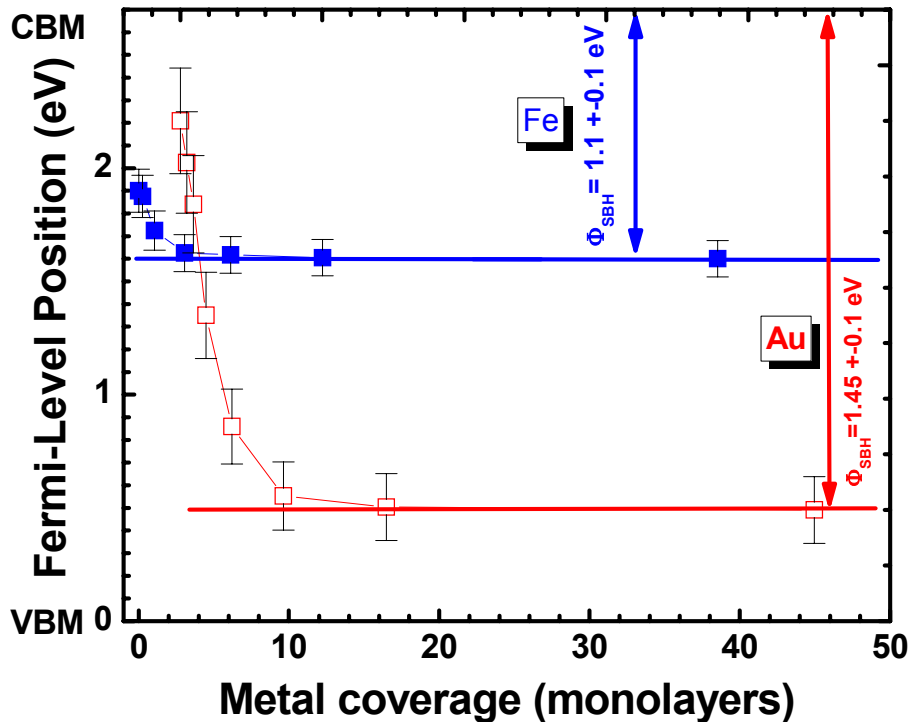


Figura 13 – Evolução da posição do nível de fermi em relação ao ZnSe para Au e Fe em função do numero de camadas atômicas (Eddrief, Marangolo et al. 2002)

O comportamento anômalo da curva foi observado para todas as junções em condições similares. Uma explicação plausível para esta anomalia da magnetorresistência origina da consideração que as correntes privilegiadas no sistema fluem através de pirâmides formadas na interface. Nestas pirâmides, devido a efeitos de forma e tamanho, as propriedades magnéticas locais são mais complicadas. Por exemplo, a descontinuidade de forma no topo da pirâmide age como um forte sítio de ancoragem da magnetização. Como o momento magnético nesta região determina a polarização final da corrente, não é verificada saturação na medida de resistência pelo campo magnético, mesmo para campos de até 6 kGauss (na figura o eixo de campo é cortado em 300 Gauss, mas a medida segue até 6kGauss com mesmo patamar de resistência). Resultados análogos a este haviam sido reportados anteriormente (Platt, Dieny et al. 1997).

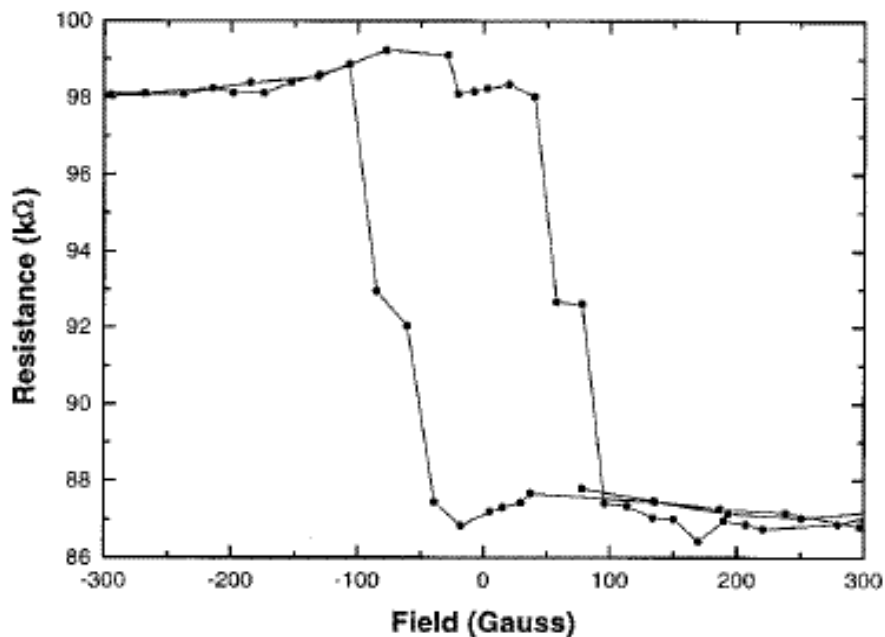


Figura 14 – Curva de resistência em função do campo magnético aplicado para $T = 10\text{ K}$ e $U = 10\text{ mV}$ mostrando 16% de TMR (Gustavsson, George et al. 2001).

Investigações prévias desenvolvidas em nosso grupo (Grupo de Supercondutividade e Magnetismo), Varalda et al. (Varalda, de Oliveira et al. 2005) estudaram junções planares de Fe/ZnSe/Fe. A **Figura 15a** apresenta comportamento da magnetização em função do campo magnético para heteroestruturas Fe(14nm)/ZnSe(8nm)/Fe(6nm). A magnetização de saturação do ferro (1710G) é alcançada em campos magnéticos da ordem de 2 kOe e se verifica a presença de um patamar de magnetização entre os campos coercitivos da camada superior e inferior.

A **Figura 15b** apresenta o produto da resistência pela área da junção em função do campo magnético para JTM de $24\ \mu\text{m}^2$. A mudança da resistência da junção coincide com o campo de inversão da magnetização dos eletrodos originando uma TMR positiva que rapidamente satura (detalhe). Na **Figura 15c** observamos uma TMR negativa superposta à contribuição de altos campos magnéticos para junção de $64\ \mu\text{m}^2$. A TMR negativa encontrada está relacionada com tunelamento ressonante via estados de defeito localizados próximos as “gap” de ZnSe

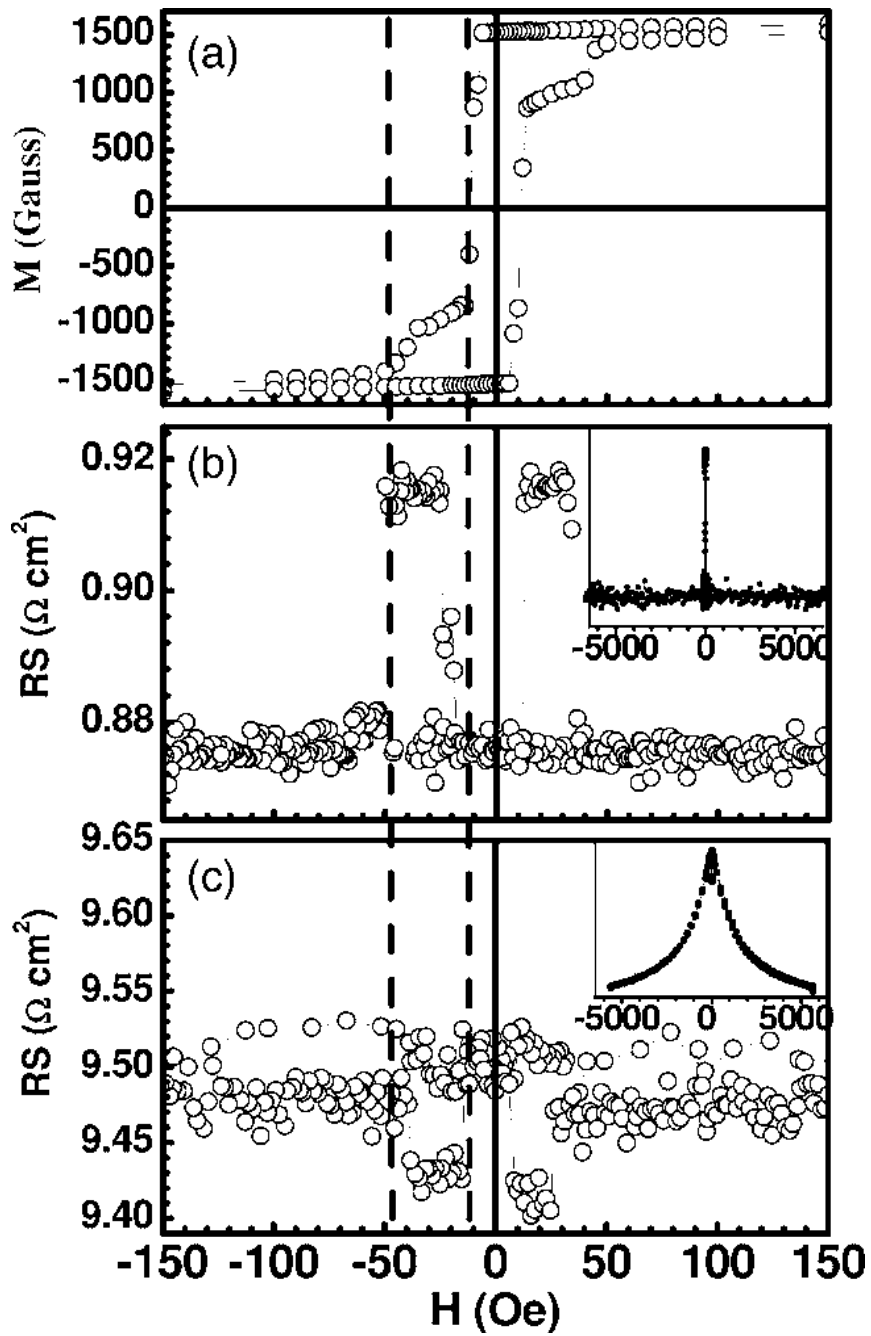


Figura 15 - Dependência com o campo magnético aplicado em 10 K para (a) Magnetização da heteroestrutura Fe(14nm)/ZnSe(8nm)/Fe(6nm) e para o produto da resistência pela área para junção (b) de $24 \mu\text{m}^2$ com $U = 70 \text{ mV}$ e (c) de $64 \mu\text{m}^2$ para $U = 500 \text{ mV}$. (Varalda, de Oliveira et al. 2005). Os detalhes em (b) e (c) apresentam o comportamento para campo magnético mais intenso.

Varalda et al ainda encontraram valores de TMR da ordem de 1 % em temperaturas de 30 K (**Figura 16**). O baixo valor de TMR e a inversão da TMR em função de temperatura e tensão foram analisados através do modelo de tunelamento ressonante através de defeitos na barreira de ZnSe.

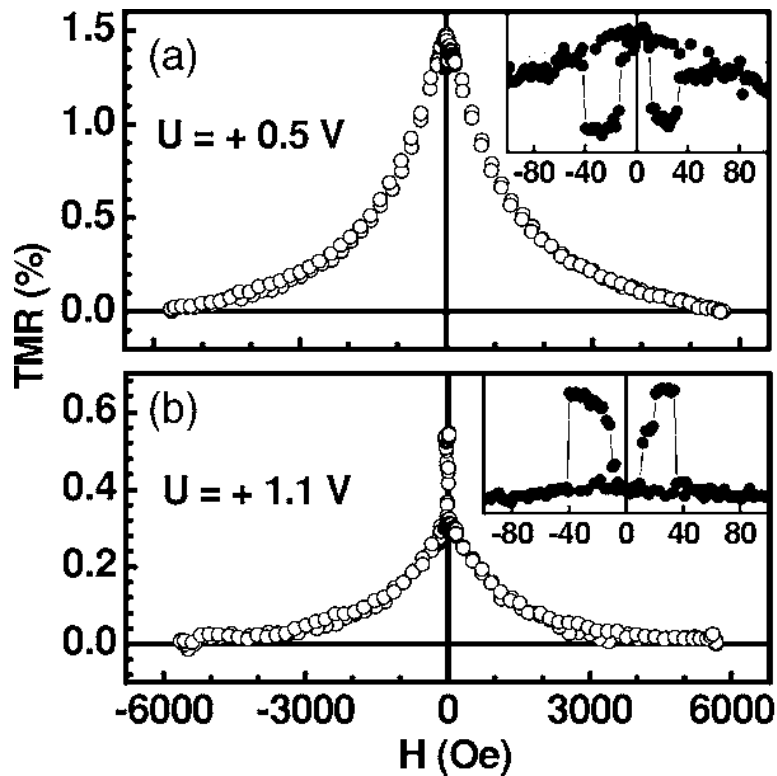


Figura 16 –TMR para junção de $24 \mu\text{m}^2$ em $T = 30\text{K}$ para (a) $U = 0,5\text{V}$
(b) $U = 1,1\text{V}$ (Varalda, de Oliveira et al. 2005).

Na **Figura 17** é apresentado o comportamento da TMR normalizada em função da tensão para duas JTMs de diferentes áreas. Os círculos abertos são dados experimentais e a linha densa é fruto de ajuste considerando a condutância proporcional ao coeficiente de transmissão na forma de Breit-Wigner.

A condutância G_d em função da energia tem a forma (Tsymbal, Sokolov et al. 2003):

$$G_d(E) = \frac{4e^2}{h} \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{(E - E_d)^2 + (\Gamma_1 + \Gamma_2)} \quad (2.3.1)$$

sendo E_d a energia do estado de defeito, Γ_1/h e Γ_2/h são as probabilidades de transmissão do estado de defeito para o eletrodo inferior e superior respectivamente.

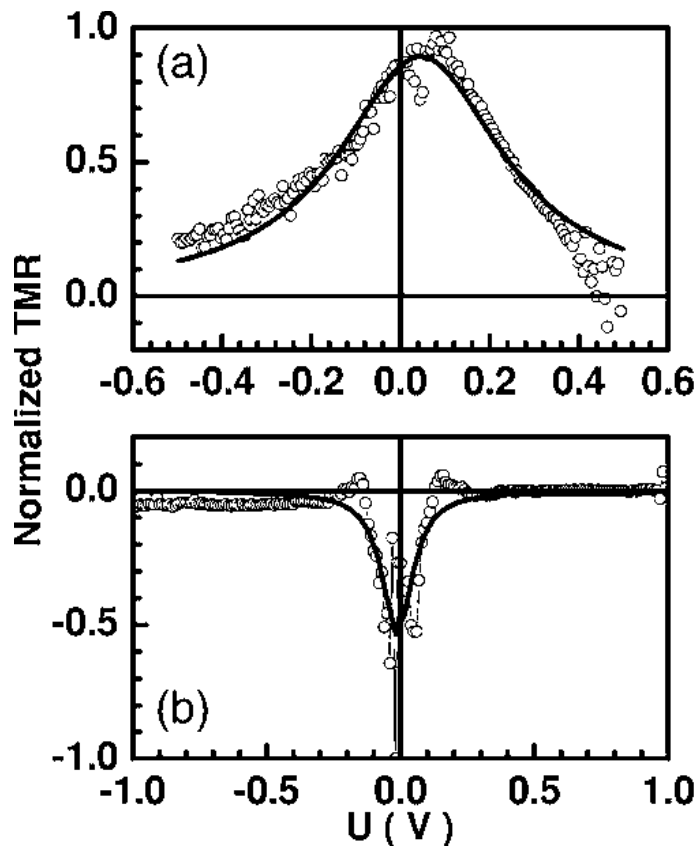


Figura 17 – Magnetorresistência normalizada em função da tensão uma JTM com (a) TMR = 5% (b) TMR = - 0,2% (Varalda, de Oliveira et al. 2005)

Segundo Varalda et. al. (Varalda, de Oliveira et al. 2005) o ajuste das curvas apresentadas na **Figura 17** utilizou a equação 2.3.1 com $E = eU + 1.1\text{eV}$. O ajuste forneceu $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 110\text{ meV}$ e $E_d = 1.3\text{ eV}$, para o caso de TMR positiva (**Figura 17a**). Para o caso de TMR negativa (**Figura 17b**) os valores foram $E_d = 1.1\text{ eV}$, $\Gamma_1 = 93\text{ meV}$ e $\Gamma_2 = 26\text{ meV}$.

Para o primeiro caso vemos que o defeito encontra-se 200 meV acima do nível de Fermi da junção, e o segundo o defeito encontra-se exatamente no nível de Fermi.

Varalda et al concluem que a condutância em junções com grandes áreas e altas densidades de estados de defeitos e é uma média em muitos canais, cada um dominado por centros de desordem que correspondem aos defeitos com diferentes energias e posições. Este fato resulta na supressão dos valores da TMR. A energia térmica produz o mesmo efeito, abrindo novos canais de condução.

Para uma descrição realística do tunelamento dependente de spin é necessário considerarmos de forma mais acurada as propriedades magnéticas, atômicas e eletrônicas das junções túnel magnéticas. MacLaren et al.(MacLaren, Butler et al. 1998; MacLaren, Zhang et al. 1999) descrevendo os elétrons como ondas de Bloch e utilizando o método de *Layered Korringa-Kohn-Rostoker* (LKRR) calcularam a estrutura eletrônica e a condutância túnel em junções epitaxiais de Fe/ZnSe/Fe (001). Os autores demonstram que a assimetria em spin da condutância cresce dramaticamente com o aumento da camada barreira de ZnSe e a dependência em spin da corrente de tunelamento pode ser deduzida da simetria dos estados de Bloch ao nível de Fermi. Nestes trabalhos foram estimadas taxas de magnetorresistência túnel de aproximadamente 100% em epitaxiais Fe/ZnSe/Fe devido a dependência da condutância com a compatibilidade das estruturas eletrônicas de eletrodos barreira.

Recentemente Peralta-Ramos e Llois (Peralta-Ramos and Llois 2006) estudaram a junção túnel magnética dupla Fe/ZnSe/Fe/ZnSe/Fe através de cálculos de primeiros princípios em temperatura zero. Eles reportaram que a TMR nestas junções duplas pode ser maior que em junções simples. O aumento na TMR está relacionado com a maior diminuição da condutividade de um dos canais de spin devido ao efeito de filtro de spin no regime de tunelamento direto. Este aumento se mostrou praticamente independente da espessura da camada intermediária de Fe.

Os resultados experimentais são muito menores que o estimado teoricamente. De forma geral a descrição quantitativa é complicada pois as propriedades de transporte dependem da barreira e são sensíveis à rugosidade interfacial e desordem. Mesmo no caso do Fe/ZnSe, cuja interface pode ser construída com alta qualidade os valores são baixos indicando presença de outros fatores no processo.

2.5) SISTEMAS GRANULARES

Sistemas sólidos compostos com partículas granulares ferromagnéticas embebidas em matriz isolante ou semicondutora são bastante relatados na literatura. Os objetivos para se estudar tais sistemas é a miniaturização de dispositivos eletrônicos, a fabricação de materiais nanoestruturados para aplicação em mídias magnéticas de alta densidade e a utilização destes em dispositivos baseados no grau de liberdade de spin do portador (Evetts 1992).

Neste tipo de sistemas o principal fenômeno que define as características magnéticas é a existência ou não de multidomínios magnéticos. Em heteroestruturas formadas de grãos magnéticos embebidos em matrizes não magnéticas o comportamento magnético irá depender da fração volumétrica – razão entre o volume ocupado pelos grãos pelo volume total da amostra. No limite de percolação, no qual os grãos se tocam, a razão é maior que 0.5 e ocorre a formação de multidomínios magnéticos. Em amostras com baixa fração volumétrica cada grão forma monodomínios e pode ocorrer o fenômeno do superparamagnetismo (Chien 1995).

Considerando apenas o grão, se sua dimensão for comparável com o tamanho típico de um monodomínio magnético (10^{-7} m de diâmetro, o equivalente a 10^5 átomos), a configuração de energia do sistema será a favorável a formação de um único domínio no grão. Aumentando-se a dimensão dos grãos ocorrerá a formação de multidomínios magnéticos.

Sistemas com monodomínios magnéticos podem apresentar anisotropia magnética. Esta anisotropia faz com que a magnetização apresente uma direção preferencial em relação aos grãos, causando assim uma maior ou menor facilidade em reverter a magnetização pela aplicação de campo magnético (vide **Figura 18**). Existem três contribuições importantes à anisotropia magnética relevantes para grãos: a anisotropia cristalina, anisotropia de forma e anisotropia de tensão.

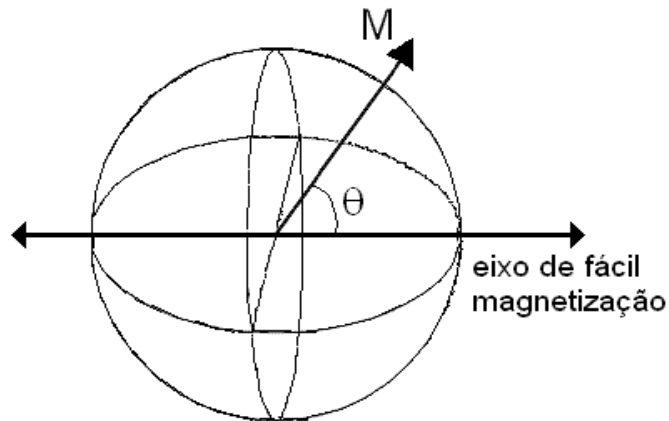


Figura 18 – Partícula magnética com eixo de fácil magnetização bem definido formando um ângulo θ com a magnetização

O comportamento superparamagnético acontece em sistemas com partículas magnéticas pequenas, nas quais a direção da magnetização pode flutuar por excitação térmica. O termo de energia devido à anisotropia magnética de um grão monodomínio magnético depende do ângulo entre momento magnético e eixo de fácil magnetização da seguinte maneira:

$$E_A = K_A * V * \text{sen}^2 \theta \quad (2.2.1)$$

sendo K_A a densidade de energia de anisotropia, também conhecida como constante de anisotropia, V é o volume da partícula e θ o ângulo entre vetor momento de magnético e eixo de fácil magnetização. Desta maneira o momento magnético possui duas posições equivalentes do ponto de vista energético, mas para passar de uma para outra deve atravessar uma barreira de potencial de altura $K_A * V$ (vide **Figura 19**). Note que a origem da anisotropia não é relevante para o caso.

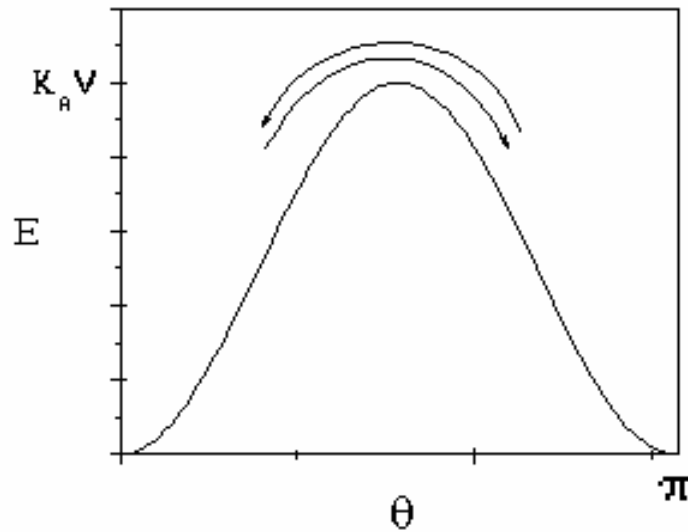


Figura 19 – Barreira de Energia que o momento magnético deve ultrapassar para sofrer reversão.

Os saltos por essa barreira de energia são termicamente ativados com frequência dada por:

$$\nu = \tau_0^{-1} e^{\left(\frac{-K_A V}{k_B T}\right)} \quad (2.2.2)$$

Assim podemos definir um tempo de relaxação da partícula como o tempo médio para reverter o momento magnético de um estado de equilíbrio para o outro dado por:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{K_A V}{k_B T}} \quad (2.2.3)$$

Uma partícula é considerada em seu estado superparamagnético quando esse tempo de relaxação for menor que o tempo necessário para realizar a medida (t_m). O caso inverso, quando $t_m < \tau$ a partícula se encontra no estado bloqueado. Assim sendo, a definição do estado da partícula dependerá do tempo de realização da medida. Uma medida convencional, o tempo de integração do sinal magnético é da ordem de 100 segundos e podemos definir um volume crítico V_{crit} a uma temperatura constante T ao requerer que $\tau = t_m$.

$$V_{crit} = \frac{25 * k_B * T}{K_A} \quad (2.2.4)$$

Também é possível determinar a temperatura crítica que separa ambos os regimes para um determinado V de partícula e $\tau = t_m$.

$$T_B = \frac{K_A * V}{25 * k_B} \quad (2.2.5)$$

As equações 2.2.4 e 2.2.5 mostram que temperatura de bloqueio e volume crítico são proporcionais. Assim quanto maior a partícula, maior a temperatura em que a mesma permanece bloqueada, logo para altas temperaturas ou pequenas partículas o tempo característico τ da relaxação térmica é muito menor que o tempo utilizado para realizar a medida e portanto o momento magnético transita de um vale para o outro várias vezes durante a medida. No limite oposto, baixas temperaturas ou partículas maiores, o tempo de relaxação se torna muito grande e o momento magnético permanece em um mesmo vale durante a medida. Se tivermos uma distribuição de tamanhos de partículas, ao elevarmos a temperatura, cada vez mais partículas deixarão o estado bloqueado e se tornarão superparamagnéticas. Existe então uma transição entre o comportamento estável, bloqueado, e o comportamento superparamagnético, no qual o momento magnético transita entre os estados energéticos possíveis.

Para o caso de estado bloqueado, a energia térmica é insuficiente para fazer com que o momento magnético mude de posição de equilíbrio durante a medida e assim cada momento se comporta como um ferromagneto isolado. O momento magnético da amostra será a soma dos momentos individuais e assim o comportamento da amostra em função do campo magnético do sistema apresentará também caráter ferromagnético com histerese (**Figura 20** a esquerda). É interessante notar que este caráter ferromagnético não é fruto da interação entre os clusters, mas sim a soma do comportamento de cada cluster isolado.

Para o caso de estado superparamagnético o momento magnético dos clusters flutuará aleatoriamente várias vezes durante a medida. O momento magnético da amostra será a soma destes momentos aleatórios e portanto apresentará comportamento de um paramagneto com o momento magnético médio dos clusters da ordem $10^3 \mu_B$ (μ_B é o magnéton de Bohr) (**Figura 20** a direita).

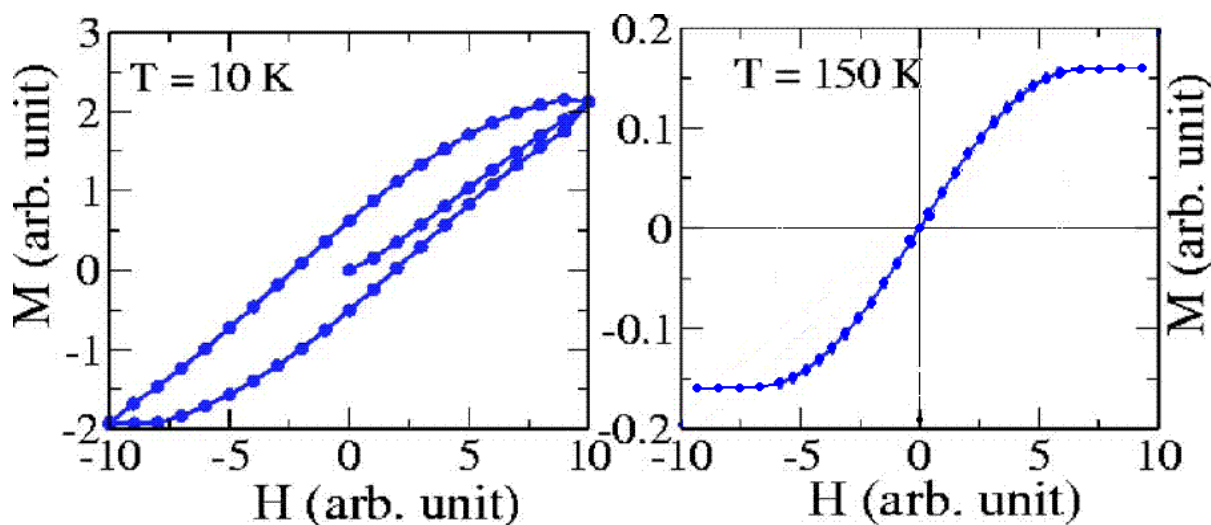


Figura 20 – Cálculo numérico das curvas de Magnetização de um superparamagneto em função do Campo Magnético aplicado para $T = 10\text{K} < T_B$ a esquerda e $T = 150\text{K} > T_B$ a direita.

Figura adaptada de (Malay and Sushanta 2006)

As curvas de magnetização em função da temperatura deste sistema apresentam caráter paramagnético com exceção do surgimento de um pico na medida seguindo segundo um procedimento *Zero Field Cooling*^{***}. Este pico (**Figura 21**) evidencia a temperatura de bloqueio do sistema e está relacionado com tamanho das partículas magnéticas através da equação 2.2.5. Desta maneira, pela medida de magnetização em função da temperatura de sistemas granulares, sabendo-se o momento magnético médio dos clusters, pode-se estimar o volume médio das partículas bem como qualitativamente inferir sobre a largura da distribuição de volumes das partículas do sistema.

* ** Resfria-se a amostra sem aplicação de campo magnético. Aplica-se um campo magnético e mede-se subindo a temperatura.

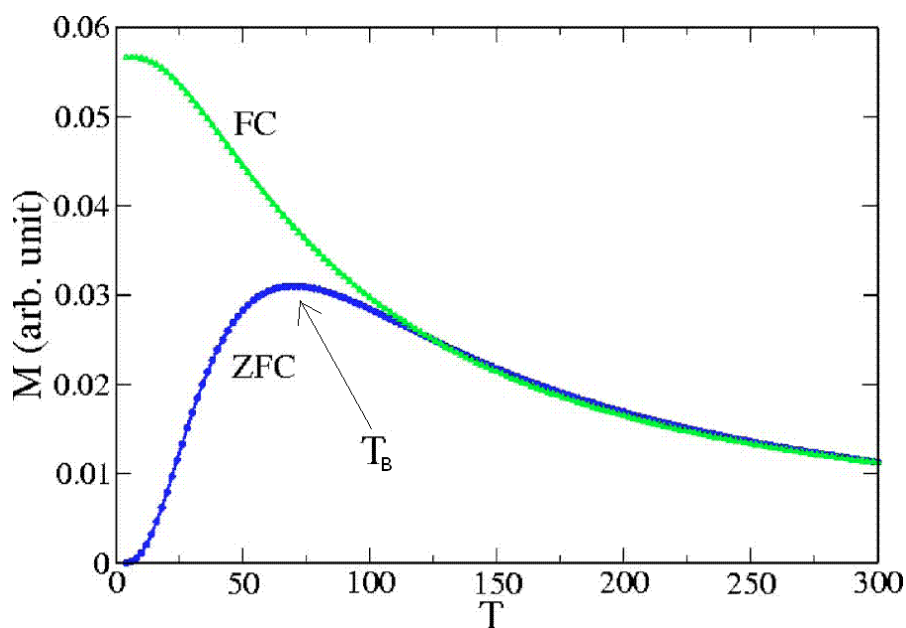


Figura 21 - Magnetização DC de um superparamagneto calculada numericamente.

Adaptada de (Malay and Sushanta 2006)

Na literatura encontramos efeitos de magnetorresistência gigante em sistemas magnéticos granulares em matrizes metálicas não magnéticas como por exemplo, Cu-Co (Chien 1991) e Co-Ag, Fe-Ag, Fe-Cu, Fe-Au, Fe-Pt (Wang and Xiao 1994) entre outros. Também se encontra efeitos de magnetorresistência túnel em sistemas de matrizes isolantes, como Co-SiO₂ (Sankar, Berkowitz et al. 2000), Fe-Al₂O₃ (Santos, Ardisson et al. 2001), Fe-Ge (Venugopal, Sundaravel et al. 2001), dentre outros.

As teorias que explicam fenômenos magnetorresistivos nestes sistemas granulares ainda não estão bem estabelecidas. As distribuições de campo e corrente são muito mais complexas que em sistemas multicamadas, mas podemos em primeira aproximação imaginar o sistema como uma associação de junções túnel magnéticas em série com algumas vantagens: Curtos circuitos e imperfeições nas interfaces são menos desastrosos para TMR em junções granulares que em junções planares; maior robustez elétrica e relativa facilidade de preparo comparando-se a junções planares.

Partindo destes resultados resolvemos estudar uma JTM de Fe granular em matriz de ZnSe. Os primeiros resultados desta tentativa foram publicados recentemente (Varalda, Ribeiro et al. 2007) e o trabalho proposto pretende aproveitar a experiência do grupo e dar

continuidade a esta investigação, realizando medidas na configuração de contato CPP para amostras similares.

Varalda, Ribeiro et al estudaram uma amostra similar à apresentada nesta dissertação. Foram crescidos 20 planos com partículas granulares de Ferro com raio de aproximadamente 2,5 Å nominal com camada separadora entre os grãos de 45 Å de ZnSe.

A **Figura 22a** apresenta uma imagem de microscopia de tunelamento para a primeira camada de Fe crescida em ZnSe para amostra e a **Figura 22b** apresenta microscopia de transmissão de um corte na amostra. A combinação das duas técnicas revela que a amostra é composta de clusters com volume médio de 10 nm^3 separados por uma distância média de 1,3 nm.

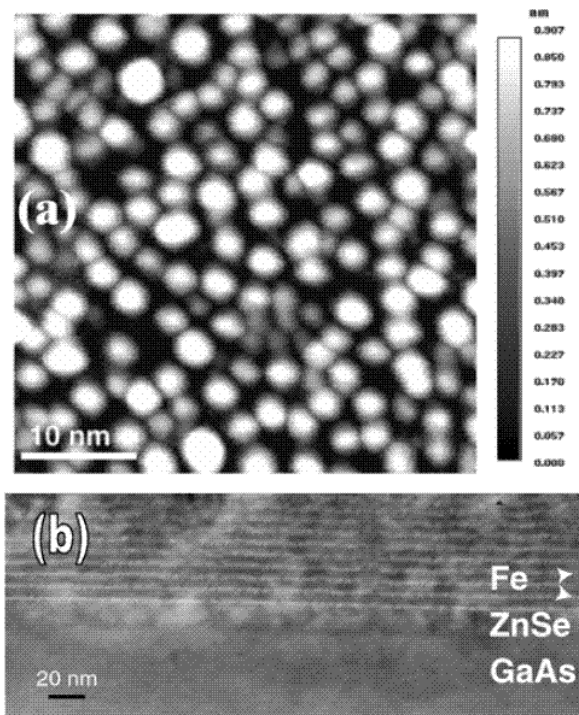


Figura 22 – (a) Microscopia de tunelamento para a primeira camada de Fe crescida em ZnSe (b) Microscopia de tunelamento da amostra

Os resultados obtidos por Varalda, Ribeiro et al estão resumidos no painel na **Figura 23**. A **Figura 23(a)** apresenta o comportamento do momento magnético da amostra em função da temperatura para os procedimentos ZFC e FC com campo magnético aplicado paralelo a amostra de intensidade 50 Oe. A curva ZFC apresenta uma transição

entre o estado bloqueado e o estado superparamagnético com temperatura de bloqueio de 15 K. Através desta temperatura de bloqueio e do volume estimado pela **Figura 22** Varalda et al estimaram a energia de anisotropia por unidade de volume para o Fe e encontram o valor de $K \sim 5.2 \cdot 10^5 \text{ J m}^{-3}$. Este valor é maior que o determinado para uma camada crescida sobre ZnSe (Marangolo, Gustavsson et al. 2004; Varalda, Ribeiro et al. 2007).

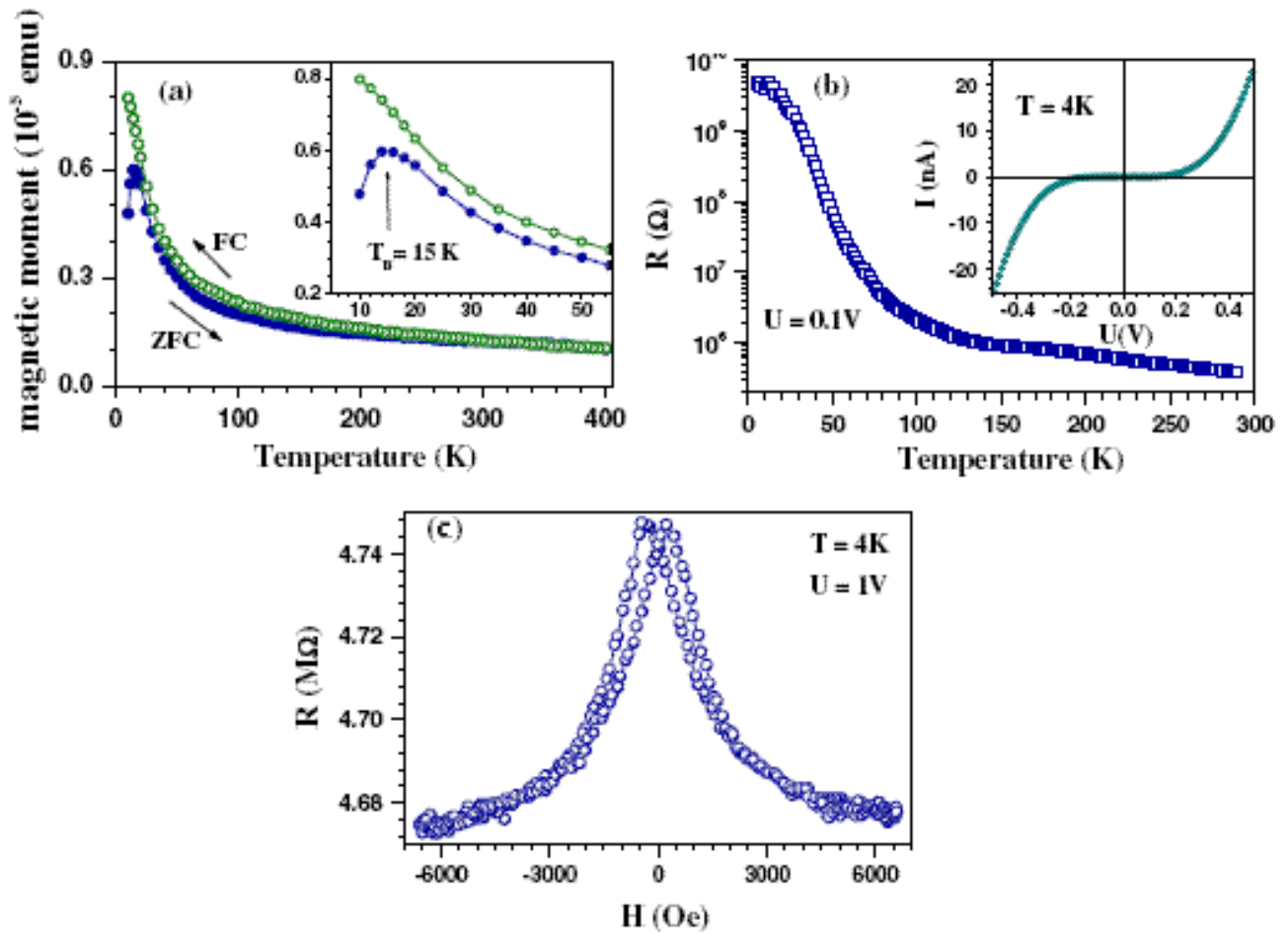


Figura 23 – (a) Momento Magnético em função da temperatura em procedimentos FC e ZFC. No detalhe um zoom mostrando a temperatura de bloqueio. (b) Comportamento da resistência da amostra em função da temperatura com $U = 0,1\text{V}$ e no detalhe a curva tensão vs corrente para $T = 4 \text{ K}$. (c) Resistência da junção em função do Campo Magnético para $T = 4 \text{ K}$ e $U = 1 \text{ V}$ mostrando 2 % de variação em campos de 6000 Oe. (Varalda, Ribeiro et al. 2007)

A **Figura 23(b)** apresenta o comportamento da resistência da amostra em função da temperatura para $U = 0,1V$ e a curva I vs V em $T = 4K$ no detalhe. O comportamento da resistência com a temperatura é típico de um material semicondutor para $30 K > T > 300 K$ com resistência aumentando exponencialmente para temperatura diminuindo. Para temperaturas abaixo de $30K$ a resistividade é praticamente constante indicando que o processo de condução túnel está ativado.

A **Figura 23(c)** apresenta a resistência da junção em função do campo magnético aplicado para tensão de $1 V$ e $T = 4 K$. A amostra apresentou taxas de TMR da ordem de 1% e apenas em baixas temperaturas.

3) METODOLOGIA

3.1) CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

Para se medir o momento magnético de uma amostra pode-se usar técnicas de força, de torque, indução e magneto-ótica. As medidas de indução são feitas movendo-se a amostra em relação a um conjunto de bobinas e medindo a voltagem induzida nas mesmas. A técnica pode ser de extração (a amostra excursiona a região das bobinas com velocidade linear constante) ou de vibração (fazer a amostra vibrar com frequências e amplitudes conhecidas na região de medida). Segundo a Lei de Indução Eletromagnética de Faraday a variação do fluxo magnético em um circuito gera no mesmo uma força eletromotriz com intensidade igual a taxa de variação do primeiro. Assim em uma bobina com N espiras temos a tensão induzida nas bobinas será:

$$V = -N \frac{d\Phi}{dt} \quad (3.1.1)$$

sendo V a tensão induzida e Φ o fluxo do campo magnético através da área delimitada pela espira. O sinal negativo provém do fato de que a tensão é gerada no sentido oposto para se opor à variação do fluxo magnético – fato conhecido como Lei de Lenz. Sendo constante a área A delimitada pela bobina teremos:

$$V = -NA \frac{dB}{dt} \quad (3.1.2)$$

Existem formas de arquitetura para o conjunto de bobinas criadas para se otimizar as medidas de magnetização. Estes são os chamados gradiômetros que são construídos com pares de bobinas dispostos simetricamente com polarização invertida, cancelando o efeito de campos externos. O aparelho utilizado para as medidas (magnetômetro SQUID) utiliza um gradiômetro de segunda ordem (vide esquema na **Figura 24**) que é construído posicionando-se no centro duas bobinas polarizadas no mesmo sentido e em cada borda uma bobina polarizada em sentido contrário as bobinas centrais.

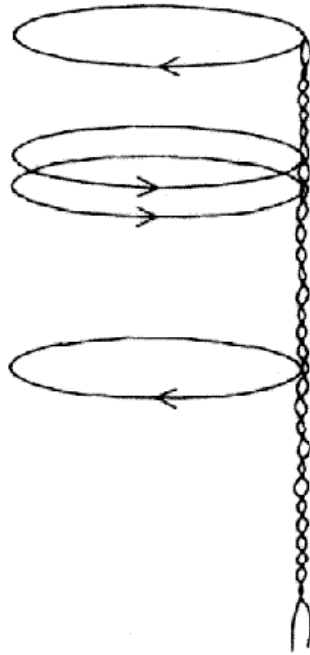


Figura 24 - Esquema de um gradiômetro de segunda ordem. Duas espiras centrais com certa polarização e um par de bobinas externas com polarização inversa

A **Figura 25** mostra o perfil da tensão versus posição obtida neste equipamento quando movemos uma amostra (pequena suficiente comparada com o gradiômetro para valer a aproximação de dipolo) com velocidade constante. Pode-se observar nesta figura que à medida que a amostra passa pelas bobinas externas a tensão é negativa e tem módulo aproximadamente 2 V. Quando a amostra está passando pela região central do gradiômetro obtemos uma tensão positiva (devido ao sentido de enrolamento das espiras) cujo módulo é 4V, duas vezes maior que a tensão medida anteriormente. Isto se deve ao fato de termos duas espiras somadas. Durante o percurso percorrido pela amostra, a variação do campo magnético é cerca de 0,2% e a precisão das medidas neste aparelho é da ordem de 10^{-7} emu.

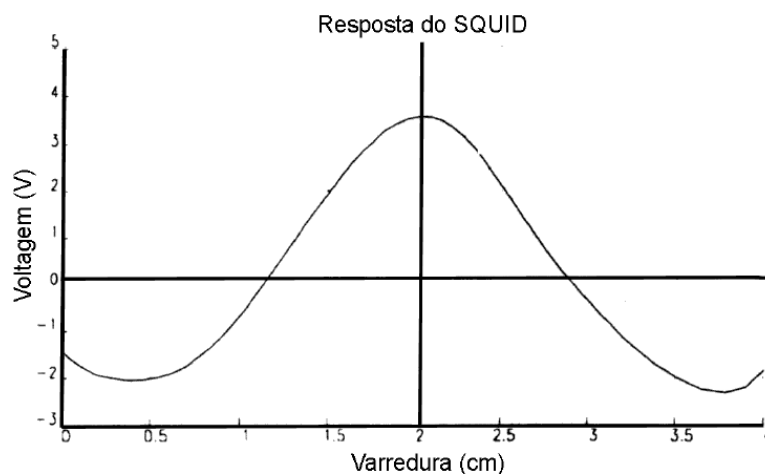


Figura 25 – Perfil da voltagem em um gradiômetro de segunda ordem após a varredura de posição de uma amostra paramagnética ou ferromagnética.

O aparelho possui esta precisão pois utiliza um sensor SQUID (

Figura 26) que é formado por um anel supercondutor com duas junções Josephson. Um circuito fornece uma pequena corrente ao anel e mede a diferença de potencial gerada no anel. Por ser um anel supercondutor, o fluxo de corrente e conseqüentemente a tensão gerada, depende do tunelamento nas junções Josephson. Como este é dependente do fluxo magnético através do anel podemos associar variações nas tensões com momento magnético das amostras.

Ao se fazer medidas de magnetização em função da temperatura dois procedimentos são freqüentemente adotados. Estes procedimentos denominam-se Field-Cooling (FC) e Zero-Field-Cooling (ZFC). O primeiro consiste em aplicar um campo magnético na amostra e esfriá-la a uma taxa de variação de temperatura constante medindo sua magnetização. Já o segundo se resfria a amostra sem campo aplicado e em seguida a aquecemos em taxa de variação de temperatura constante medindo também a magnetização.

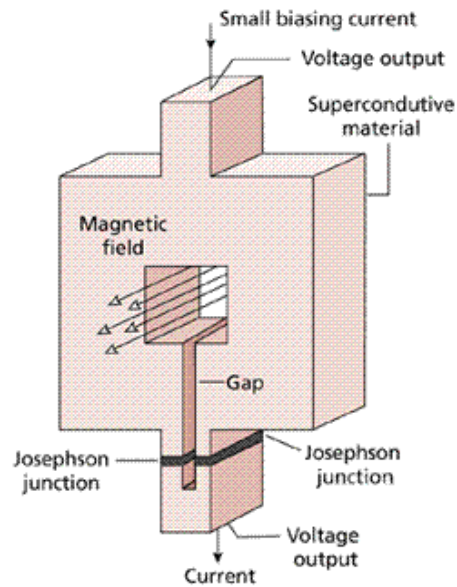


Figura 26 - O esquema de um sensor SQUID formado por um anel supercondutor e duas Junções Josephson. As Junções produzem um pequeno fluxo de corrente devido ao tunelamento nas mesmas. Esta probabilidade é dependente do fluxo magnético no anel supercondutor e nas junções.

3.2) CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

As medidas de resistividade elétrica, tanto DC como AC, podem ser realizadas utilizando-se dois ou quatro terminais. Nos dois métodos os terminais devem ser postos em contato com a superfície da amostra.

No primeiro método, a resistividade elétrica pode ser calculada a partir da medida da resistência elétrica de uma amostra. Supondo que a mesma possua forma de paralelepípedo (**Figura 27**), ao passarmos uma corrente elétrica constante I obteremos uma densidade de corrente J através da amostra igual a:

$$J = \frac{i}{a * l} \quad (3.1.3)$$

Considerando que as bordas da amostra distanciam dos contatos ôhmicos cerca de 10 vezes a distância D entre os contatos, podemos aproximar a configuração para uma

amostra infinita e portanto o campo elétrico E uniforme e $E = V / D$ e $\rho = E / J$.

Assim:

$$\rho = \frac{a \cdot l \cdot V}{D \cdot i} \quad (3.1.4)$$

Para utilização deste método é necessário estar atento a forma das amostras a serem medidas e as mesmas necessitam de um bom contato ôhmico para que esses não contribuam significativamente na resistividade.

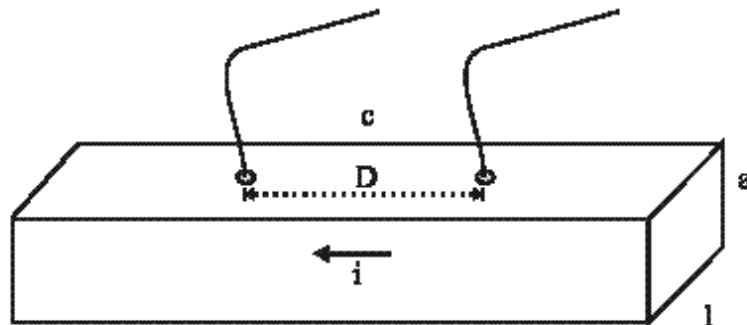


Figura 27 - Medida de resistência utilizando-se dois terminais. Considerando amostra retangular de altura a , largura l e comprimento c . D é a separação entre os contatos e i a corrente elétrica que flui na amostra.

Pela lei de ohm temos que no circuito a resistência média será dada por:

$$R_{medido} = R + 2r = \frac{V}{i} \quad (3.1.5)$$

onde r é a resistências dos contatos e R a da amostra. Quando a resistência medida é muito pequena ou a dos contatos muito grande este método se torna impraticável. Já para grandes resistências o método é funcional se mantemos uma tensão constante aplicada na amostra medindo a corrente no circuito. Este método necessita de grandes tensões aplicadas para obtermos valores mensuráveis de corrente.

O método de medida que utiliza quatro terminais não leva em consideração a resistência dos contatos pois não utiliza os mesmos terminais para passagem de corrente e medida de voltagem. Neste caso utilizamos uma fonte de corrente isolada e um voltímetro em paralelo com a resistência da amostra. Devido ao fato da resistência interna do voltímetro ser muito alta, a corrente que o atravessa é muito baixa. Quanto menor a resistência da amostra neste caso, menor quantidade de corrente que atravessará o

voltímetro. Como a resistividade de nossas amostras é muito maior que a resistividade dos contatos o método de dois terminais pode ser utilizado sem maiores problemas.

A caracterização elétrica das amostras foi realizada no equipamento PPMS-6000 da Quantum Design com fonte de tensão externa Keithley 2400. Este equipamento permite o controle da temperatura de 1.8K à 400K e também a aplicação de campo magnético com intensidade até 90 kOe. O aparelho possui a opção resistivity acoplada, mas esta utiliza uma fonte de corrente de baixa potência, por isso a necessidade de conectar outra fonte.

3.3) EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR (Molecular Beam Epitaxy - MBE)

MBE (Herman and Sitter 1996) é uma técnica versátil de fabricação de nanoestruturas epitaxiais com alta qualidade cristalina que pode ser utilizada para crescimento de semicondutores, metais e isolantes. Nesta técnica os filmes se cristalizam por reações entre feixes atômicos dos elementos constituintes e com a superfície de um substrato mantido em temperatura adequada. Uma câmara de MBE é mantida 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 de depósito dos elementos que é controlada via taxa de evaporação dos materiais. A deposição por MBE é realizada em uma estrutura como apresentada na **Figura 28** que basicamente se constitui por uma câmara de alto vácuo na qual estão inseridas as células fonte com suas respectivas janelas de aberturas, suporte para amostras com forno, dispositivo para medida de pressão interna, fonte e detector RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*) e sistema de resfriamento.

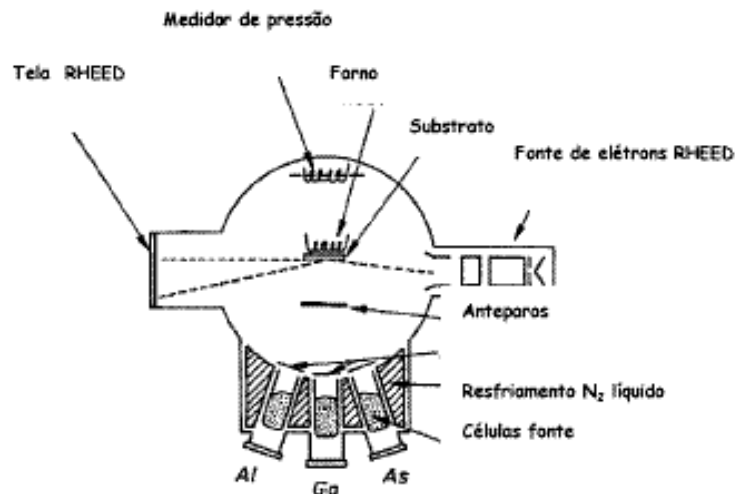


Figura 28 – Esquema ilustrativo de uma câmara de deposição MBE (Herman and Sitter 1996).

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 que será depositado, ii) a migração e a dissociação de moléculas adsorvidas na superfície do substrato, aquecido a temperatura adequada, iii) a incorporação de átomos em sítios cristalinos energeticamente favoráveis ou a nucleação de ilhas com outros átomos presentes na superfície do substrato ou em camadas epitaxiais já crescidas e, iv) a sublimação dos átomos não incorporados.

Normalmente a taxa de crescimento é controlada de modo que os átomos adsorvidos possam migrar até se incorporem 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 superfícies de filmes dos fins podem ser controlados em escala atômica. 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.

As amostras que utilizamos na investigação foram crescidas por MBE (Molecular Beam Epitaxy - Epitaxia por feixes moleculares) no Instituto de Nanociência de Paris (INSP), situado à Universidade Paris 6 e Paris 7 na França (Grupo do professor Dr Victor

Hugo Etgens). O INSP possui um sistema MBE multi-câmaras que permite que cada uma seja utilizada apenas para o crescimento de apenas alguns tipos de materiais evitando assim contaminações indesejadas nas estruturas. A estação onde foram crescidas as amostras é equipada com uma câmara de crescimento de metais, uma para crescimento de semicondutores II-IV, outra para semicondutores III-V, uma câmara de análise equipada com a técnica de XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), uma câmara específica para tratamentos térmicos, uma câmara de introdução de substrato e retirada de amostra, e um microscópio de tunelamento de varredura (*Scanning Tunneling Microscopy - STM*) *in situ*. Além disto, as câmaras de crescimento estão equipadas com análise *in situ* por RHEED. Um esquema da estação onde foram crescidas as amostras é apresentado na **Figura 29**.

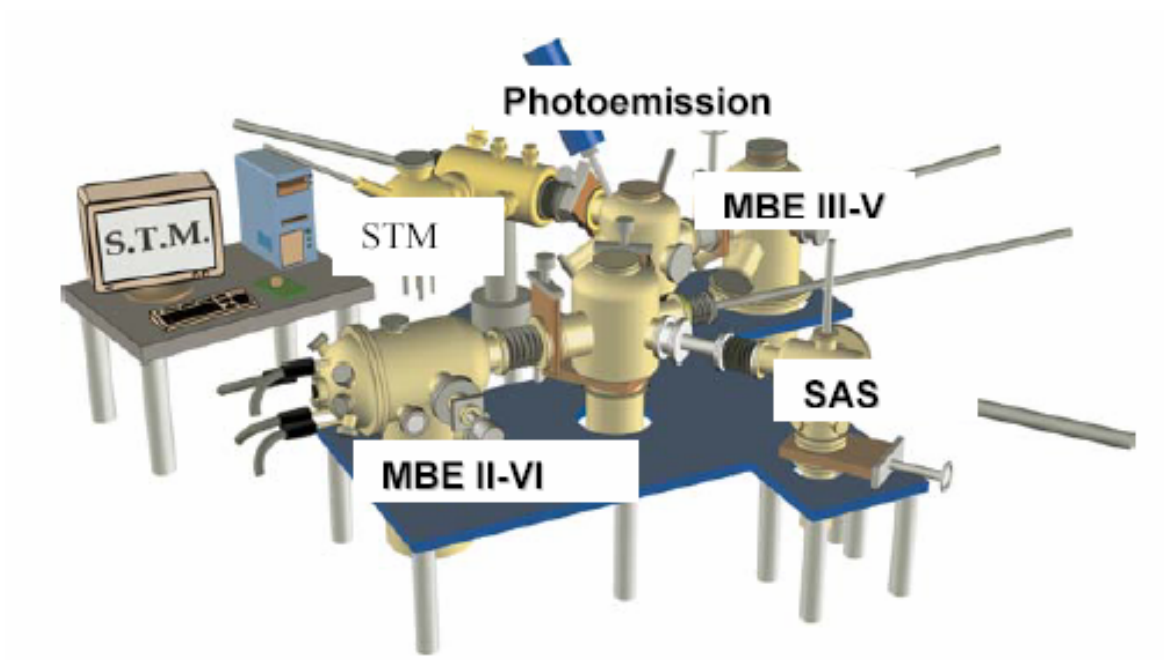


Figura 29 – Ilustração esquemática da estação experimental MBE onde foram preparadas as amostras

3.4) ENGENHARIA DAS AMOSTRAS

Como substrato para o crescimento foi utilizada uma camada espessa (1000 Å) de GaAs crescida (câmara III-V) sobre uma camada de GaAs (001) dopado com telúrio (Te) em condições padrão em 580°C (Carbonell, Etgens et al. 1999). Em seguida a amostra foi transferida em ultra-alto vácuo para a câmara de crescimento II-VI onde foi crescida uma camada de 100 Å de ZnSe(001) por epitaxia de camada atômica (atomic layer epitaxy - ALE) sobre a superfície de GaAs(001) em 280°C (Carbonell, Etgens et al. 1999).

As amostras granulares foram preparadas usando a característica do ferro que é de formar ilhas bidimensionais quando depositados sobre ZnSe para espessuras inferiores a 4 Å (Marangolo, Gustavsson et al. 2004; Varalda, Ribeiro et al. 2007). Uma camada cristalina de nanopartículas de Fe é obtida parando o crescimento quando a espessura nominal é da ordem de 3 Å. Em seguida estas ilhas são cobertas com uma camada de 45 Å de ZnSe crescida a 200°C para evitar interdifusão entre Fe e ZnSe. O resultado é um conjunto de nanopartículas de Fe embebidas em ZnSe com uma distribuição estreita de formas, tamanhos e distância. Este ciclo foi repetido por 10 vezes produzindo uma estrutura de multicamadas descontínuas de Ferro granular embebido em Seleneto de Zinco. Ao final as amostras são cobertas com uma camada protetora de ouro.

A **Figura 30** apresenta em (a) a imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM - “*high resolution transmission electronic microscopy*”) e em (b) a imagem de microscopia eletrônica de transmissão por filtração de energia (EFTEM – “*Energy-filtered transmission electron microscopy*”). Nesta imagem vemos um sistema de multicamadas formado por 10 camadas descontínuas de Fe (≈ 19 Å) e 10 camadas de ZnSe (≈ 40 Å).

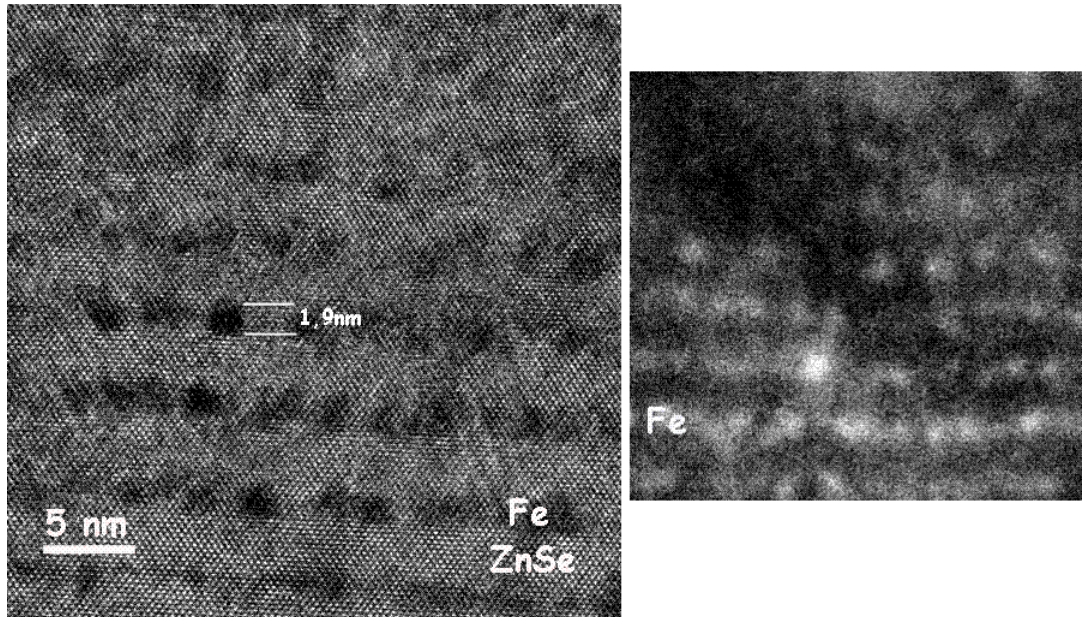


Figura 30 - Imagem HRTEM em seção transversal com feixe eletrônico ao longo da direção [010] do substrato de GaAs(001). Na imagem observa-se a presença de regiões mais escuras, dispostas em camadas, correlacionadas com a presença de Fe, de acordo com a imagem obtida usando EFTEM (b)

Como já descrito anteriormente, altas taxas de TMR são mais prováveis para configuração de contatos na geometria CPP. Para que pudéssemos realizar as medidas nesta configuração foi necessária a técnica de litografia ótica para que conectássemos os contatos de maneira adequada.

3.5) LITOGRAFIA ÓTICA

O Estudo de transporte túnel polarizado em spin impõe a utilização da geometria CPP para as medidas elétricas. Em uma estrutura com a estudada nesta dissertação se faz necessário a configuração de contatos representada na **Figura 31**. Esta configuração dos contatos para as medidas elétricas foi realizada por litografia ótica nos laboratórios da Unité Mixte de Recherche CNRS/Thales pelo Dr Adriano de Moraes.

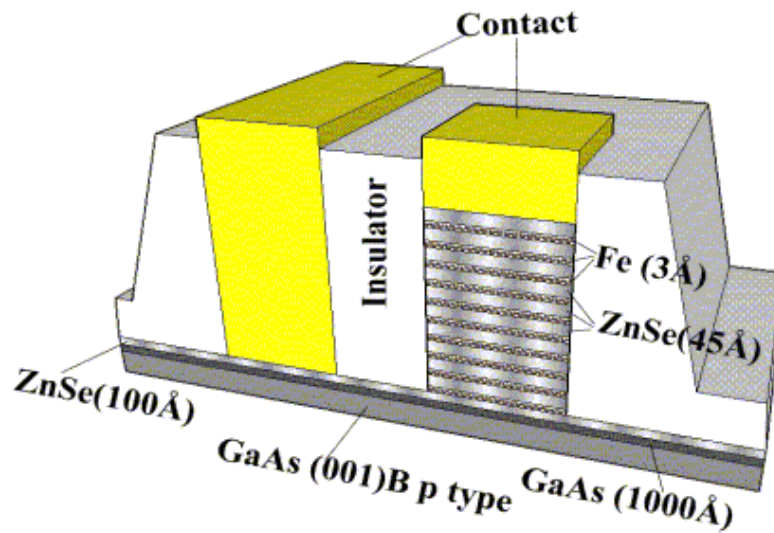


Figura 31 – Configuração dos contatos elétricos na heteroestrutura.

A litografia ótica consiste em um procedimento fotográfico que permite a definição de junções e contatos (**Figura 31**) sobre materiais fotossensíveis. Depositando previamente estes na superfície de uma amostra e expondo estes à radiação ultravioleta através de uma máscara podemos definir as microjunções.

As máscaras (ou resinas) são normalmente constituídas por substratos de vidro transparente sobre os quais são depositados filmes de cromo em geometria apropriada. Os materiais fotossensíveis são divididos em dois grupos: o positivo, cujas partes expostas à radiação são suprimidas na revelação e a negativa que funciona da maneira inversa. Um diagrama ilustrativo do processo de litografia com resina positiva está apresentado na **Figura 32**

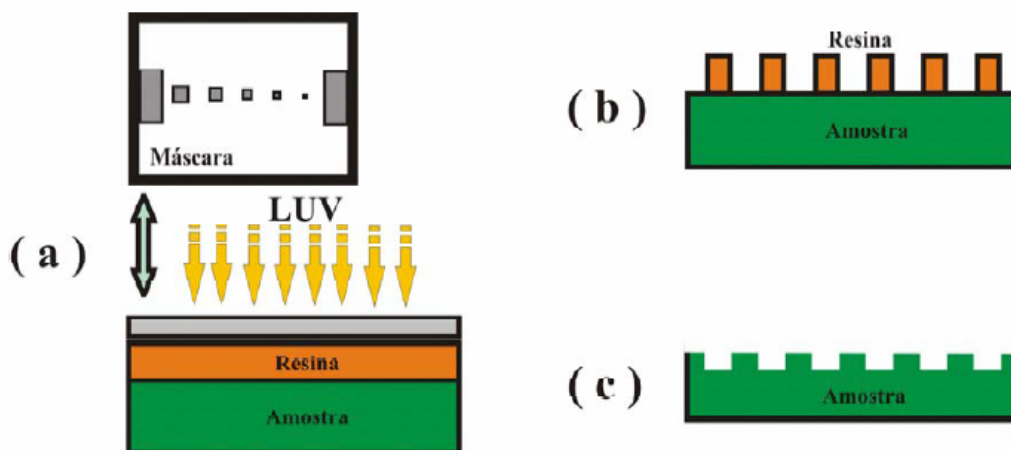


Figura 32 – Resumidamente o processo litográfico é composto pela seguinte seqüência de etapas: a) aplicação de resina fotossensível e exposição à radiação ultravioleta; b) revelação da imagem impressa pela imersão em solução apropriada; c) gravura e repetição dos processos anteriores.

Foram definidas junções para a amostra com área variando entre $2 \mu\text{m}^2$ a $128 \mu\text{m}^2$. Após a definição das junções a amostra foi levada para um SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy* – Espectroscopia de massa de íons secundários). No SIMS a amostra é bombardeada por átomos de Ar para que todo o material não protegido pela resina seja removido até atingir a camada de interesse. Durante o processo de desbaste a massa dos íons arrancados da superfície é analisada de modo a determinar a posição no interior da amostra. O perfil SIMS (**Figura 33**) concorda com as imagens obtidas por HRTEM. Identificamos a formação de 10 camadas de ZnSe (caracterizada pela presença do Zn) e verificamos que as camadas de ferro não se tocam. No gráfico, Zn e Ga são apresentados na mesma curva, pois a diferença entre os valores de suas massas não permite uma resolução dos elementos ($M_{\text{Zn}} = 65,37 \text{ g/mol}$ e $M_{\text{Ga}} = 69,72 \text{ g/mol}$). Não foram encontradas evidências de formação de compostos intermediários.

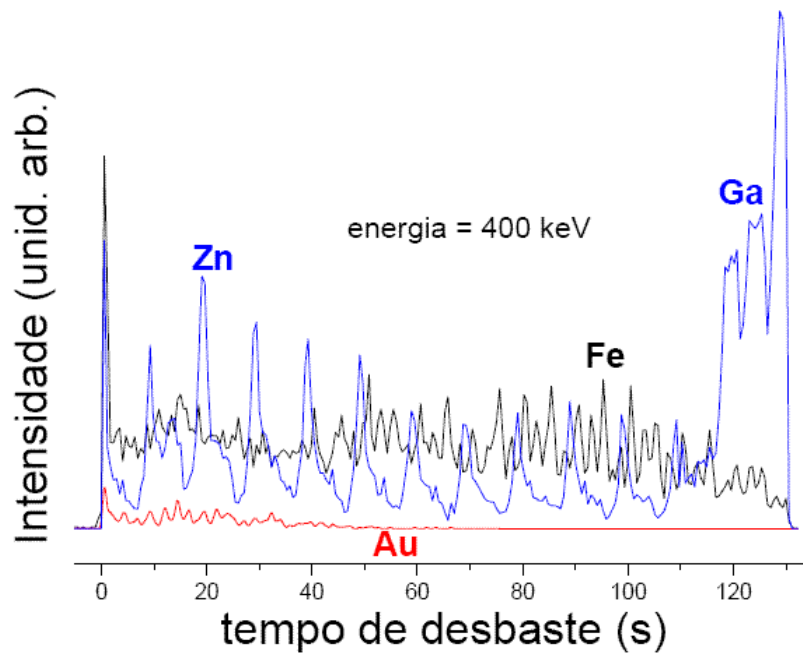


Figura 33 – Perfil de variação química da amostra em análise de SIMS

Após o desbaste, uma nova máscara é utilizada para proteger uma região ao redor dos contatos superiores e um novo desbaste é feito até que o substrato de GaAs seja encontrado. Em seguida toda a amostra é coberta com material isolante. Ao final deste processo faz-se aberturas nas regiões do contato para posterior metalização. O padrão SIMS também foi obtido nos laboratórios da Unité Mixte de Recherche CNRS/Thales pelo Dr Adriano de Moraes.

4) RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1) CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

As medidas magnéticas foram realizadas em magnetômetro SQUID (Quantum Design MPMS-5S) com campo magnético aplicado na direção paralela ao plano do filme. A **Figura 34** apresenta o comportamento magnético da amostra em função campo magnético para duas temperaturas.

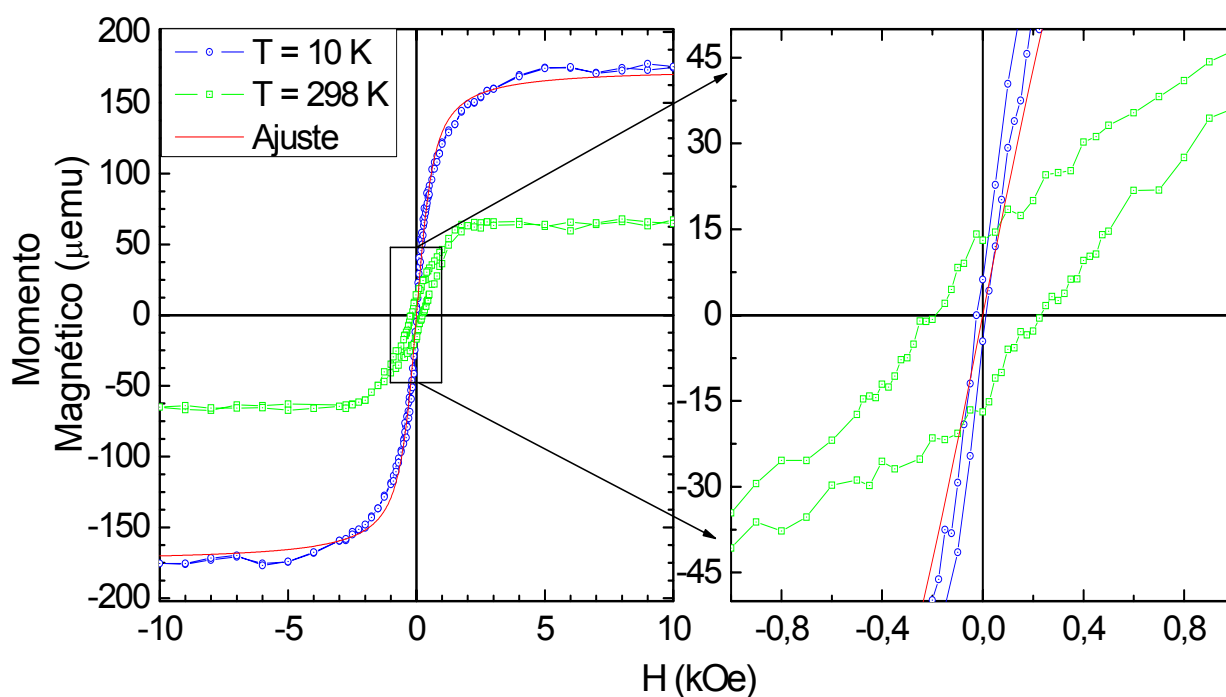


Figura 34 – Momento Magnético em função do campo magnético aplicado para temperaturas de 10K e 298K e ao lado esquerdo detalhamento para região de baixo campo.

O ajuste apresentado na **Figura 34** utiliza a equação de Langevin, a saber:

$$MM = M_{\text{sat}} \left(\coth\left(\frac{n\mu_B H}{k_B T}\right) - \left(\frac{k_B T}{n\mu_B H}\right) \right) \quad (4.1.1)$$

na qual MM é o momento magnético da amostra, M_{sat} é a magnetização de saturação, $\mu_B = 9.27 \times 10^{-21}$ erg/Oe é o magnéton de Bohr, n o número médio efetivo de magnétons de Bohr por cluster, H o campo magnético aplicado em Oersteds, $k_B = 1,380 \times 10^{-16}$ erg/K é a constante de Boltzmann e T a temperatura medida.

O ajuste da curva de M(H) a 10K fornece um momento magnético médio por cluster da ordem de 600 magnétons de Bohr. A partir deste valor, estimamos o volume médio do cluster magnético utilizando $V = 600 \mu_B / M_S$. Para este cálculo utilizamos o valor da magnetização de saturação do Ferro bulk ($M_S = 1710$). Esta aproximação foi utilizada pois, como discutido anteriormente, estudos anteriores demonstram pouca reatividade entre Fe e ZnSe e a ausência de camadas magneticamente mortas na interface. O volume médio de cluster encontrado foi de 3.25 nm^3 que equivale ao volume de partículas esféricas com diâmetro de 1,84 nm. Este valor está muito próximo do volume de partículas esféricas com diâmetro de 1,9 nm que foi o diâmetro observado via imagem de microscopia eletrônica de transmissão (**Figura 30** pagina 45).

Através do volume também foi possível estimar a temperatura de bloqueio com a expressão $T_B = VK_{Fe}/25k_B$, onde V é o volume da partícula e $K_{Fe} = 4,6 \times 10^6$ erg/cm³ é a constante de anisotropia do Ferro já observada anteriormente (Marangolo, Gustavsson et al. 2004). O valor de temperatura estimado foi 4.2 K, mas não foi verificado nas medidas em função da temperatura pois, não se pôde realizar medidas de magnetização nesta faixa de temperatura. Isto se deve ao fato de existir na amostra vestígios de uma pasta utilizada para para fixação do substrato para fazer o crescimento, Esta pasta possui Índio como um de seus componentes. Tal material, nesta faixa de temperatura apresenta um comportamento supercondutor que mascara o sinal magnético da amostra.

As curvas de momento magnético em função do campo aplicado observadas na **Figura 34** apresentam campos coercivos (H_C) moderados ($H_C \sim 25$ Oe em 10 K e $H_C \sim 200$ em 298 K) e baixa Magnetização Remanente (da ordem de 3% em 10 K e de 25% para 298 K comparada à magnetização de saturação). O aumento dos valores de campo coercitivo e magnetização remanente com a temperatura pode estar relacionado a efeitos de

acoplamento termicamente induzido por tunelamento via estados de defeitos já descrito na literatura (Varalda, Milano et al. 2006) para sistemas multicamadas planares de Fe/ZnSe.

Varalda, Milano et al investigaram o acoplamento entre camadas planares de Fe separadas por ZnSe através de magnetometria e ressonância ferromagnética. O acoplamento entre as camadas ferromagnética é fortemente dependente da espessura do semiconductor e aumenta linearmente com a temperatura. O aumento do acoplamento com a temperatura tem mesma inclinação para duas tricamadas de espessuras diferentes como apresentado na **Figura 35**. Nosso sistema granular tem comportamento equivalente a um grande número de junções e o acoplamento entre os clusters magnéticos pode ter mesma origem que o caso de junções planares.

Os procedimentos FC e ZFC foram utilizados para campo magnético aplicado de 20, 50, 500 e 1000 Oe e são mostrados na Figura 36. Não foi observada temperatura de bloqueio para amostra e o comportamento observado condiz com sistemas granulares com pequena interação entre as partículas.

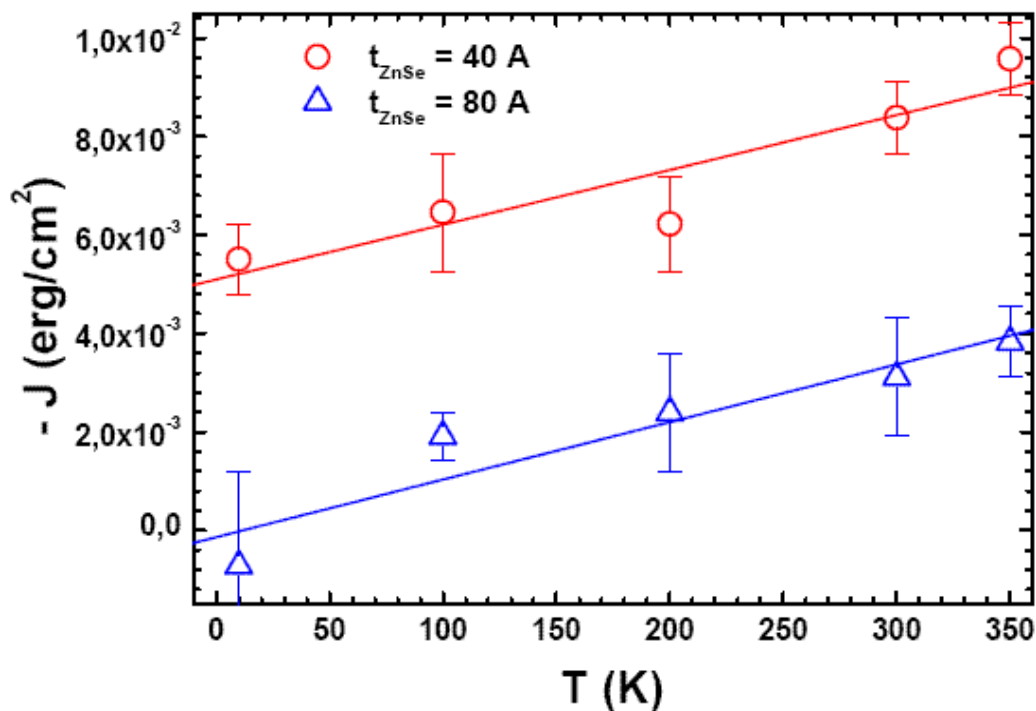


Figura 35 – Dependência do acoplamento J com a temperatura para tricamadas Fe/ZnSe/Fe para duas espessuras da camada barreira.(Varalda, Milano et al. 2006)

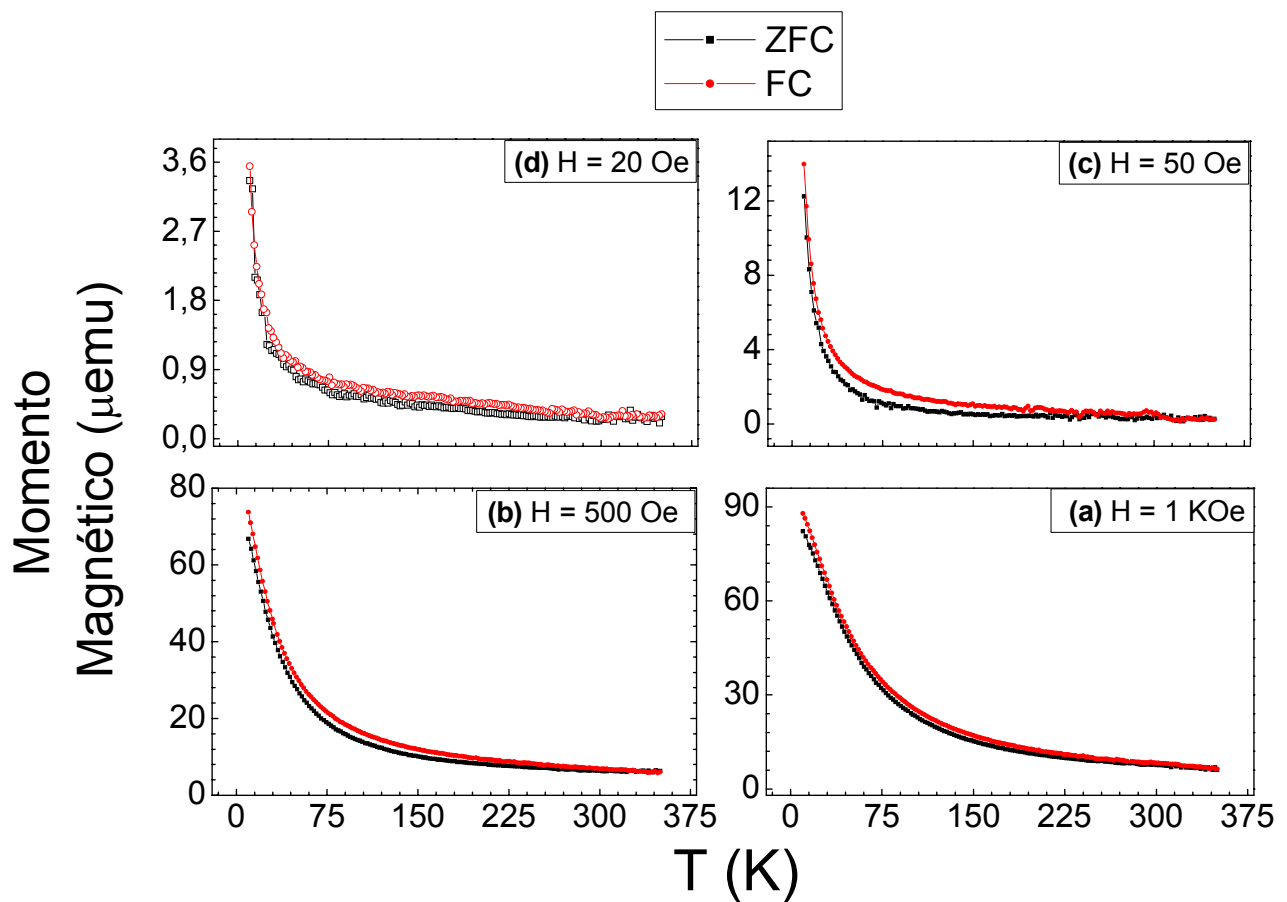


Figura 36 – Curvas de momento magnético como função da temperatura segundo procedimentos Zero-field cooling (ZFC) e field-cooling (FC) com campo magnético aplicado de (a) 20 Oe, (b) 50, Oe (c) 500 Oe e (d) 1KOe.

4.2) CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

4.2.1) TRANSPORTE ELÉTRICO

Após o processo de litografia a amostra fica com as junções definidas como mostrado na **Figura 37**. Na figura vemos três barras ligadas cada uma com doze contatos. Os contatos grandes nas bordas possuem aproximadamente 1000 Å e conectam a primeira

camada de ZnSe. Os contatos intermediários estão no topo da estrutura e possuem áreas variando entre $2 \mu\text{m}^2$ a $128 \mu\text{m}^2$.

Para medição das propriedades elétricas das junções utilizamos uma fonte de tensão Keithley acoplada a um PPMS (Physical Properties Measurement System – Sistema para Medição de Propriedades Físicas) da Quantum Desing. Foram realizadas medições no intervalo de temperatura entre 2 K e 298 K e para tensões entre +7 V e – 7 V. O valor máximo de tensão para cada temperatura foi escolhido para evitar queimarmos as junções.

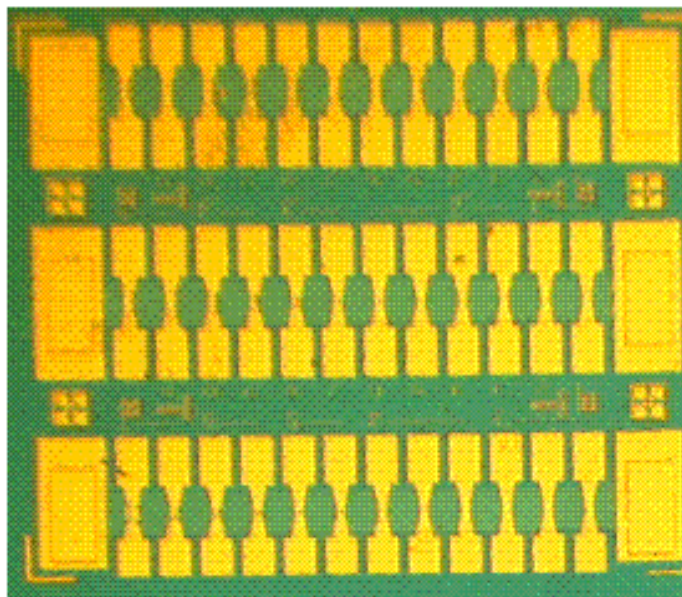


Figura 37 - Diagrama esquemático das MTJ.

A **Figura 38** apresenta o comportamento da resistência elétrica de uma junção com área de $64 \mu\text{m}^2$ em função da temperatura em um gráfico em escala semilogaritmica. Observa-se um comportamento semicondutor característico com condutividade termicamente ativada para alta temperatura e tensão e para a região de baixas temperaturas e tensões um comportamento de condutividade túnel praticamente independente da temperatura. Este comportamento foi observado para todas as junções estudadas.

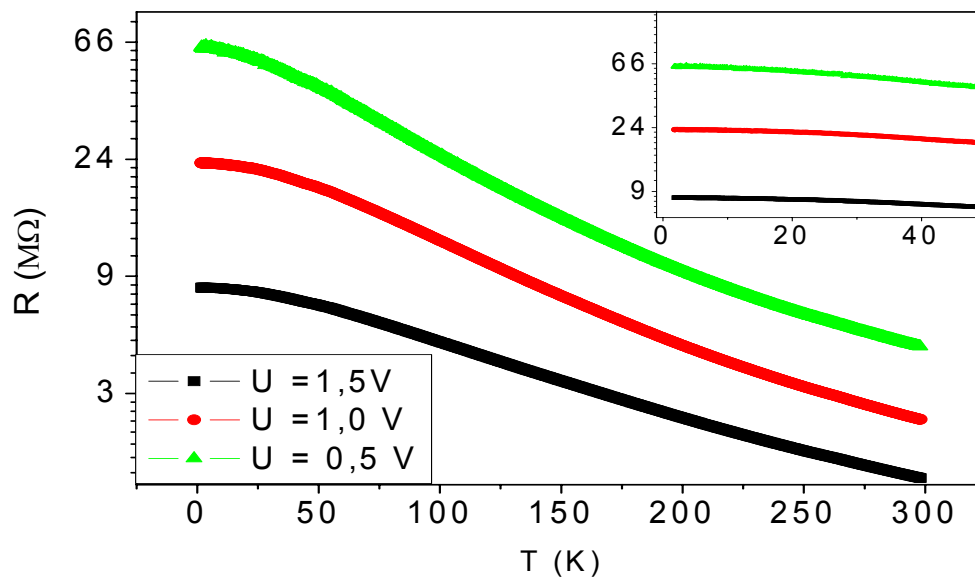


Figura 38 - Comportamento da resistência de uma MTJ em função da temperatura.

A **Figura 39a** mostra o comportamento típico da corrente em função da tensão para as junções estudadas. As **Figura 39 b e c** apresentam o comportamento a condutância diferencial (derivada da Corrente com relação à tensão) para as junções de $8 \mu\text{m}^2$ e $64 \mu\text{m}^2$ que exibem comportamento assimétrico e não linear. A assimetria sugere uma distribuição de estados de defeitos não uniforme na matriz de ZnSe. Desta forma, injetar corrente pelo eletrodo superior é diferente de injetar pelo eletrodo inferior.

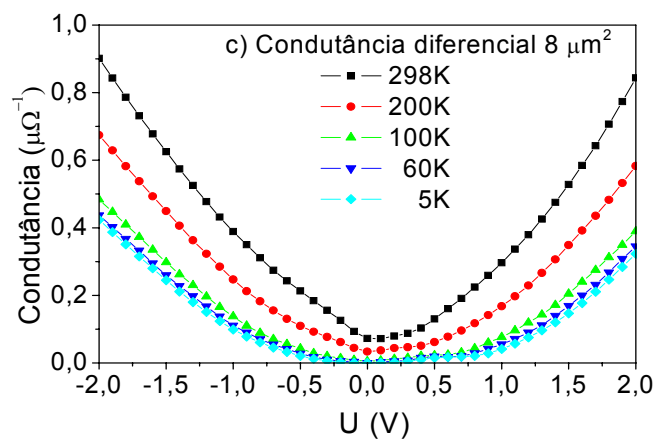
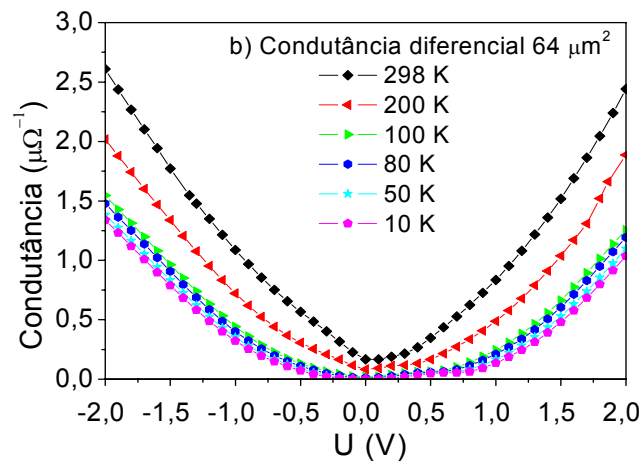
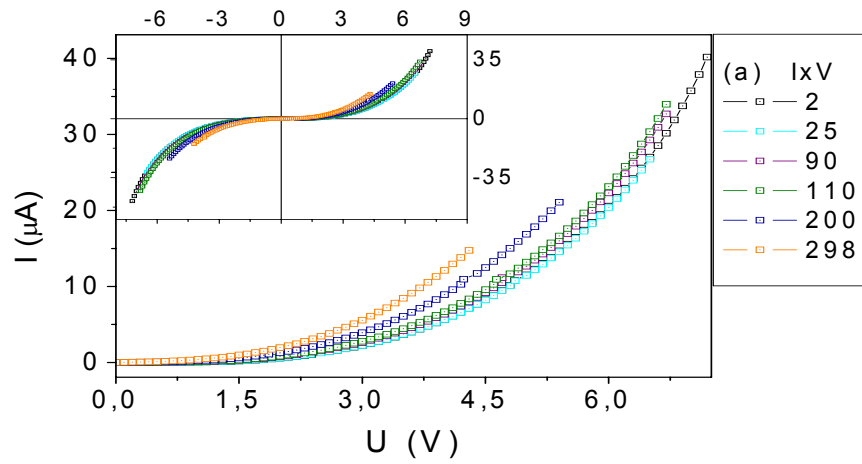


Figura 39 – (a) Comportamento típico da corrente em função da tensão para JTMs. Condutância diferencial em função da tensão para MTJs de (b) $64 \mu\text{m}^2$ (c) $8 \mu\text{m}^2$

Este comportamento da condutância foi interpretado como resultado da presença de estados localizados na matriz de ZnSe. A condutância é dominada ora por tunelamento direto e ressonante ora por *hopping* inelástico via canais de dois ou mais estados localizados. É esperado que para baixas tensões a condutância consista de um termo independente da temperatura que inclui tunelamento direto e ressonante, e um termo dependente da temperatura associado ao hopping (Xu, Ephron et al. 1995). A **Figura 40** apresenta um gráfico em escala semilogarítmica da condutância diferencial para tensão nula em função de $T^{-1/4}$ para as junções de $8 \mu\text{m}^2$ e $64 \mu\text{m}^2$.

O comportamento da condutância para temperaturas acima de 60 K condiz com o comportamento previsto na teoria de hopping de alcance variável. O melhor ajuste para as MTJ medidas foi alcançado para a lei de $T^{-1/4}$ para esta região de temperatura. Pode-se questionar a objetividade deste procedimento de ajuste, no qual a potência de ajuste depende do intervalo de temperatura, no entanto, estamos apenas analisando o expoente para provar que a não linearidade da condutância pode ser atribuída à condução via processo de hopping envolvendo distribuições de estados localizados. Assim sendo, podemos concluir que processos de condução túnel e hopping estão presentes na amostra, em uma configuração estatística de canais (em espaço e em energia) como função da temperatura, voltagem e distância entre partículas. À medida que aumentamos a temperatura e voltagem, a contribuição dominante se torna de canais com maior número de estados localizados.

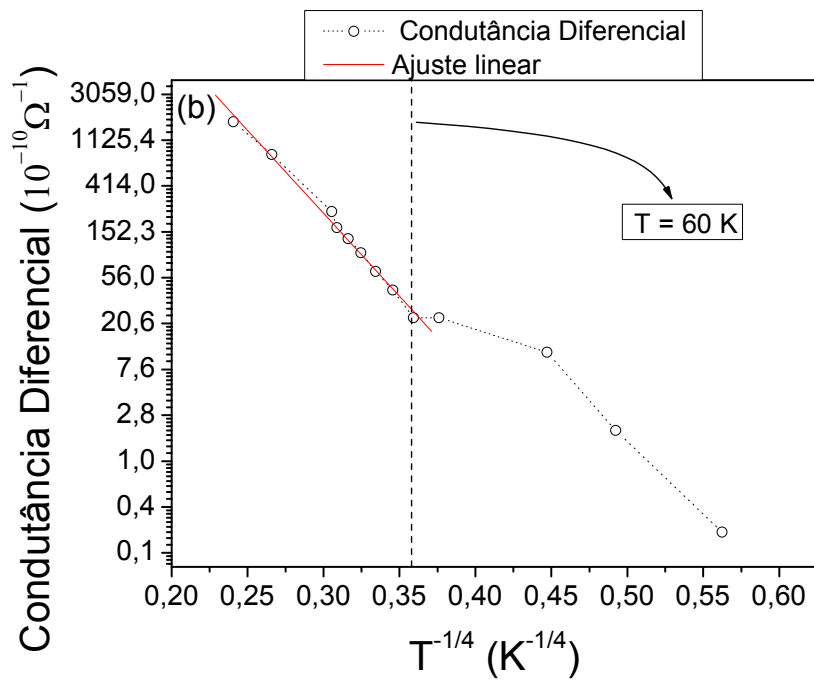
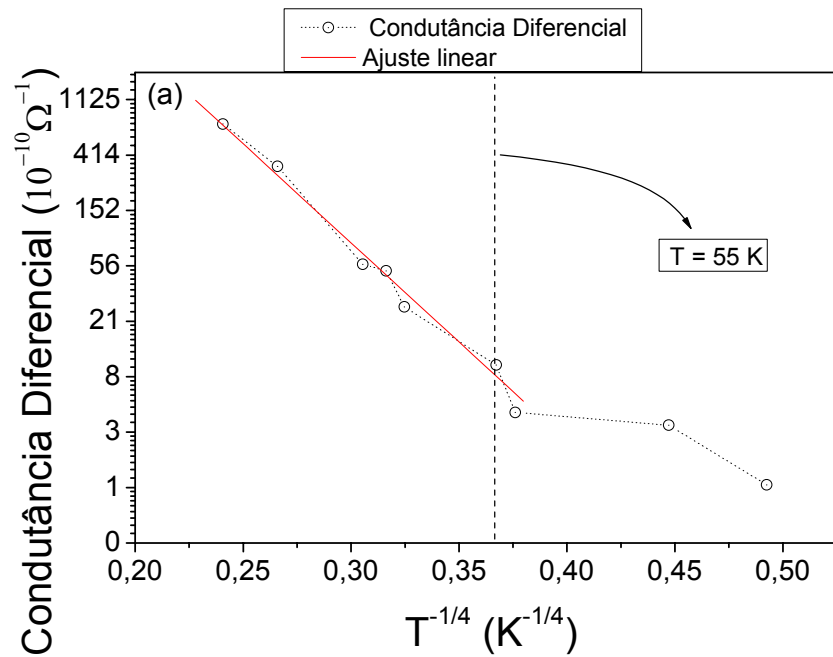


Figura 40 – Comportamento da Condutância Diferencial em tensão nula como função da temperatura para junção de (a) $8 \mu m^2$ (b) $64 \mu m^2$.

4.2.2) TRANSPORTE ELÉTRICO EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO

A **Figura 41** apresenta taxas de TMR obtidas de variações da resistência em função do campo magnético aplicado (três destas apresentadas na **Figura 42**). Como discutido anteriormente, a configuração dos contatos segue a geometria CPP padrão (Vedyayev, Chshiev et al. 1997). As taxas foram calculadas segundo a equação $TMR = 100 \times [R(H) - R(10kOe)] / R(10kOe)$ e revelam um comportamento assimétrico com respeito a voltagem aplicada para 10K.

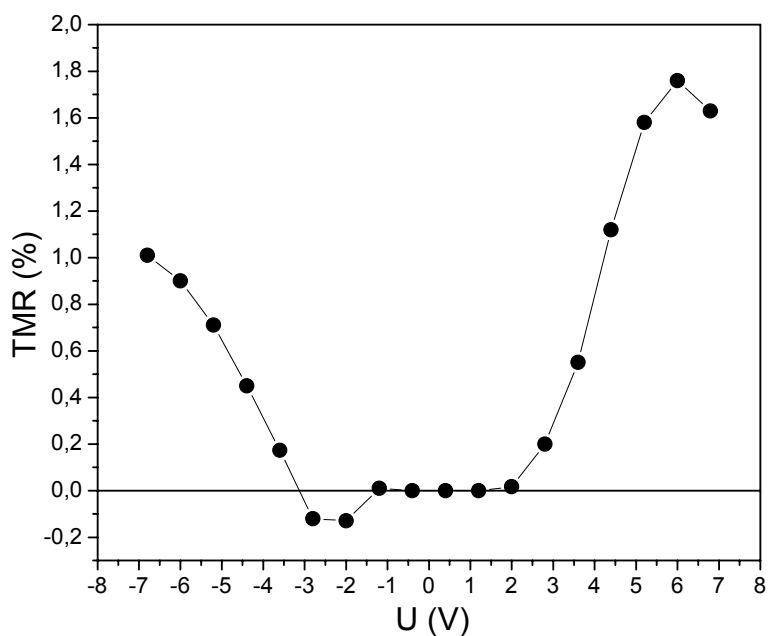


Figura 41 – Variação da Magnetorresistência túnel em função da tensão medida a 10K para junção de $8 \mu\text{m}^2$

Para $U > 0$, a TMR é negativa (resistência diminui com campo magnético aumentando) e seu valor aumenta com máximo em 6V e então uma pequena diminuição é observada. Para $U < 0$, TMR é positiva (resistência é maior em altos campos magnéticos) para $-3 \text{ V} < U < -1 \text{ V}$ e se torna negativa para tensões maiores que 3 V. Na **Figura 42** são

apresentadas as curvas de resistência pelo campo magnético para três tensões representativas em $T = 10$ K.

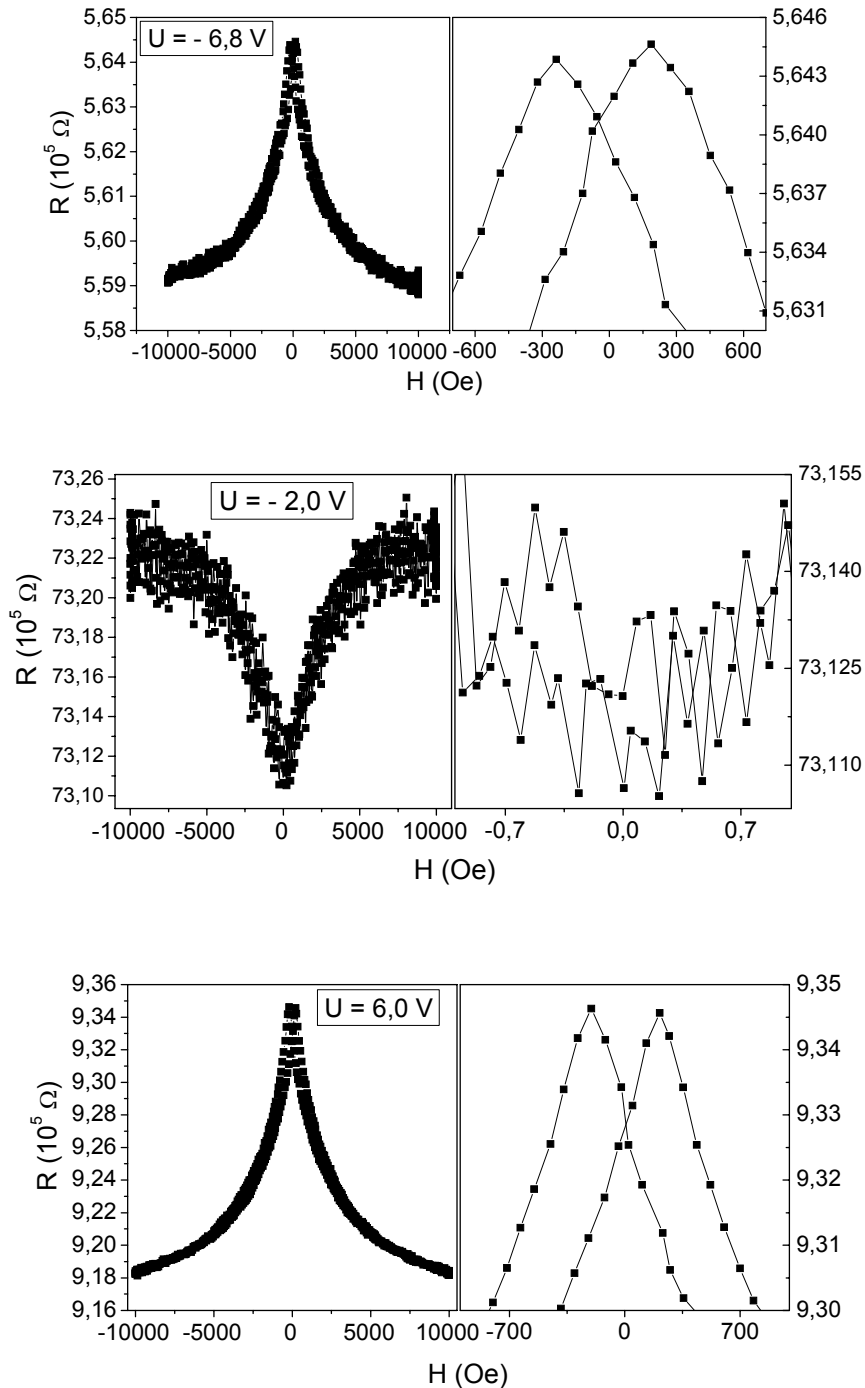


Figura 42 - Variação da resistência com campo magnético para três voltagens representativas $U = -7, -3$ e $+6$ V para $T = 10$ K

É interessante observar que para TMR negativa, o máximo da resistência ocorre para campos magnéticos da ordem de 250 Oe, enquanto o campo coercivo para curva de magnetização em 10K (mostrada na **Figura 34** pagina 49) é menor que 25 Oe. Para TMR positiva **Figura 42b** não foi possível determinar o campo magnético de mínimo da resistência por imprecisão nas medidas de corrente elétrica.

A **Figura 43** mostra a variação da resistência em função do campo magnético aplicado para temperatura ambiente. Os valores de resistência e as taxas de TMR são diferentes para as duas voltagens simétricas sem a evidência de saturação para campos magnéticos até 30 kOe. No entanto a magnetização está saturada em 5 kOe (**Figura 34** pagina 49).

A não-coincidência dos máximos ou mínimos de TMR com os campos coercivos em baixas temperaturas e a ausência de efeitos de saturação nas curvas de TMR em função do campo magnético, para campos maiores que a saturação da amostra indicam que o tunelamento possui uma dependência adicional, além da dependência com o alinhamento das partículas magnéticas.

Existem duas possíveis explicações para estes efeitos:

i) O acoplamento termicamente ativado, descrito anteriormente, que pode intervir na configuração dos momentos magnéticos na amostra e que já mostramos ser é razoável entre nanopartículas de Fe embebidas em ZnSe, além de ser consistente com observações experimentais em trabalhos anteriores com estruturas análogas(Varalda, Milano et al. 2006).

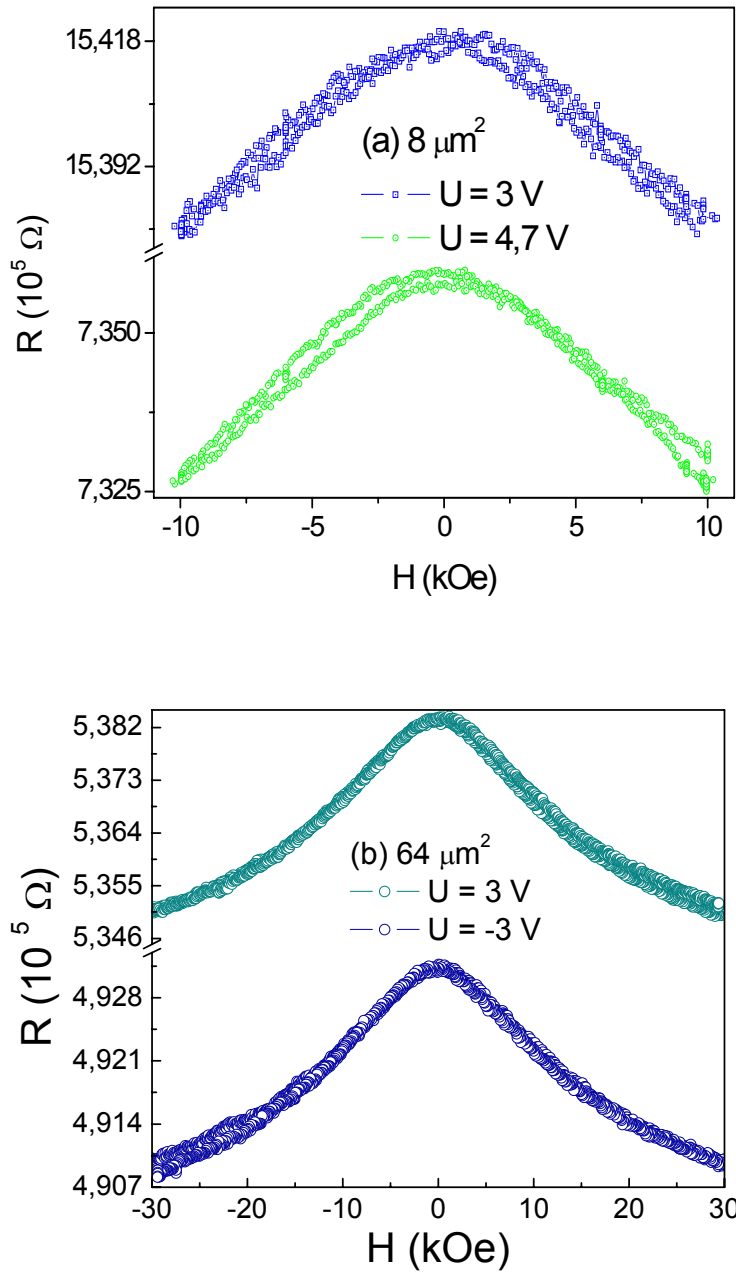


Figura 43 – Resistência em função campo Magnético aplicado em $T = 298\text{K}$ para(a) $U = 3$ e $4,7\text{ V}$ na JTM $64\ \mu\text{m}^2$ e (b) duas tensões simétricas na JTM $64\ \mu\text{m}^2$.

ii) A outra possível explicação para não coincidência destes campos que envolve a suposição de que as nanopartículas de Fe encontram-se no regime de bloqueio de Coulomb.

A energia de bloqueio de Coulomb pode ser calculada por:

$$E_c = \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0\epsilon d} \left(1 + \frac{d}{2s}\right) \quad (5.2.1)$$

Na qual $e = 1,609 \times 10^{-19}$ C é a carga do elétron, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, $\epsilon = 9,2$ é a constante dielétrica do ZnSe, $d = 1,9$ nm é o diâmetro da partícula e $s = 4,5$ nm é a distância média entre as partículas. Para as nossas amostras esta energia foi estimada em 140 meV, o que é maior que a energia térmica em 298K que é de 25 meV. Neste regime bloqueado uma grande densidade de corrente polarizada em spin tunela entre os clusters e esta pode propiciar torque no momento magnético do cluster. Observação similar de não-coincidência dos campos de extremos da resistência com campos coercitivos devido a torque no regime bloqueado é reportada em nanopartículas de Co imersas em matriz de TiO₂ (Varalda, Ortiz et al. 2007). Outros experimentos seriam necessários para identificar mecanismos do fenômeno observado como por exemplo medir TMR e Magnetização simultaneamente.

As curvas de R(H) mostradas na **Figura 42** ilustram que a variação da resistência ΔR com o campo magnético é pequena comparativamente com a resistência da junção. Os valores de TMR aumentam com a voltagem principalmente devido à queda na resistência com tensão. De acordo com trabalhos anteriores, não é surpresa que a presença de defeitos e impurezas nas JTMs reduza ou até mesmo suprima TMR. A pequena taxa de TMR reversível com voltagem encontrada em baixa temperatura pode ser originada da condutância túnel ressonante via estados de defeitos.

A condutância dominada por tunelamento ressonante de elétrons mediada por estados localizados na barreira de ZnSe já foi observada por nosso grupo para o caso de JTM planares de Fe/ZnSe/Fe(Varalda, de Oliveira et al. 2005). Estes estados de defeitos possuem energias próximas ao nível de Fermi que no caso da heterojunção Fe/ZnSe está próximo ao centro do gap de energia do ZnSe. Ao fornecermos energia ao sistema através da aplicação de tensão ($e*U$) em uma dada temperatura ($k_B T$), se a energia total satisfizer a condição $E_F + k_B T + eU \sim E_d$ ocorrerá o tunelamento ressonante via estado de defeito com energia E_d . Para posições simétricas do estado de defeito, o sinal da TMR é mantido como

definido pela polarização dos eletrodos. O sinal da TMR é revertido pela assimetria da posição dos estados de defeitos na barreira, o que determina diferentes taxas de transmissão de injetor e detector. Este mecanismo pode induzir inversão de TMR como descrito por Tsymbal em Ni/NiO/Co (Tsymbal, Sokolov et al. 2003). Tanto a inversão de sinal como a baixas amplitudes da TMR sugerem uma larga e não uniforme distribuição de defeitos na matriz como pode ser esperado, visto que os defeitos estruturais são acumulativos à medida que a amostra é crescida.

Dois pontos contribuem para formação de defeitos na matriz de ZnSe para esta amostra. Primeiramente, o crescimento de uma monocamada sobre uma camada de clusters de um material diferente como ferro e; em segundo lugar, pela camada de ZnSe ter sido crescida em tão baixa temperatura para evitar efeitos de interdifusão, aumentando a probabilidade de introduzir defeitos como anti-sítios de Zn e eventuais deslocamentos. Estes defeitos em ZnSe criam níveis doadores em seu gap (0,2 eV) que, via mecanismos de compensação, dão origem à condução tipo n em ZnSe não-dopado.

A interpretação da magnetorresistência nessas MJTs é muito mais complicada que em uma simples barreira túnel. Peralta Ramos e Llois (Peralta-Ramos and Llois 2006) recentemente estudaram JTMs duplas de Fe/ZnSe/Fe/ZnSe/Fe através de cálculos de primeiros princípios e verificaram que a TMR nestas duplas barreiras deve ser maior que em barreiras simples. O aumento da TMR nas barreiras duplas está relacionado à diminuição da condutividade de um canal de spin em regime de tunelamento direto e se mostra praticamente independente da espessura da camada de Fe intermediária.

As junções estudadas na dissertação apresentam uma pequena variação da resistência abaixo de 60 K para baixas tensões e condutância diferencial assimétrica e não linear nestas condições. Isto pode ser indício que tunelamento direto representa uma importante contribuição para a condutância total. No entanto, a inversão do sinal da TMR também indica que a condutância pode ser via tunelamento ressonante via estados de defeitos localizados no gap da matriz ZnSe. Assim, ambos os regimes competem nesta faixa de temperatura e tensão como mecanismo de condução predominante e as pequenas taxas de TMR para as junções podem estar associadas à diminuição da condutância por tunelamento direto em favor do tunelamento ressonante via estados de defeitos.

Aumentando a temperatura, a condutância é acrescida de um termo relacionado ao à condução via hopping de alcance variável. A transição da condução via tunelamento (direto ou ressonante) para hopping é acompanhada por um resultado interessante: a TMR varia lentamente com a temperatura até 298K.

A evolução térmica da TMR para diferentes tensões é mostrada nas **Figura 44(a)** para junção de $64 \mu\text{m}^2$ e **Figura 44(b)** para $8 \mu\text{m}^2$. Para tensões positivas a TMR diminui com o aumento da temperatura de maneira aproximadamente linear. Para $U = -2 \text{ V}$ a TMR muda de sinal em por volta de 115K e para $U = -4 \text{ V}$ a TMR permanece praticamente independente da temperatura.

É interessante notar que o sinal da TMR é invertido variando-se tensão com temperatura constante (**Figura 41** página 58) quando condutância túnel está predominante e inverte também variando-se a temperatura com tensão constante (**Figura 44**) quando processo de hopping torna-se predominante.

A condutância via hopping por canais com um ou muitos estados localizados é progressivamente mais importante, resultando em condutâncias cada vez mais não lineares (**Figura 39**). O valor da TMR diminui com aumento da temperatura para mesma tensão (**Figura 44**) pois ΔR diminui mais rápido que R com a temperatura. É notável que alguma condutância dependente de spin persista no regime de condutância via hopping e que TMR negativas se tornem positivas. Assim a transição de regime de condutância túnel para hopping de alcance variável diminui a TMR e muda seu sinal.

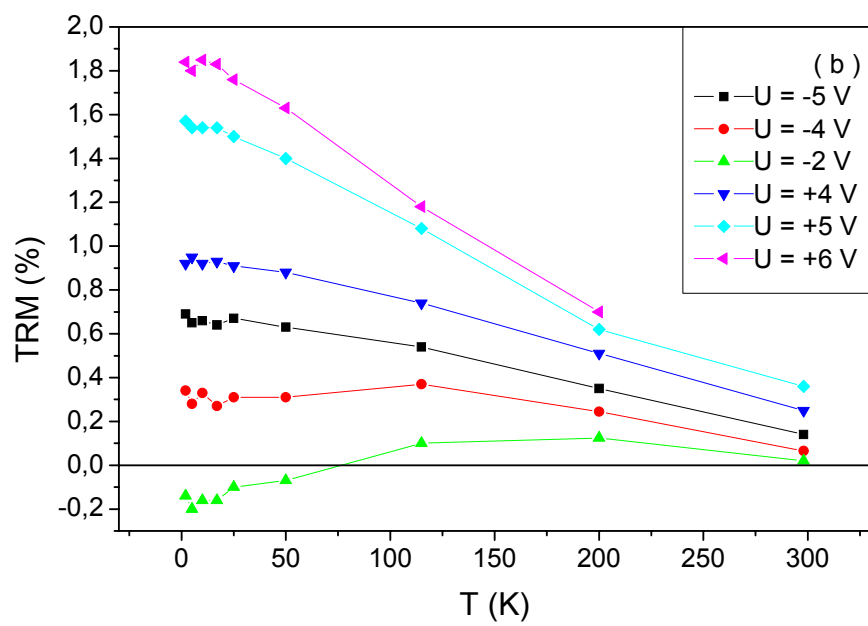
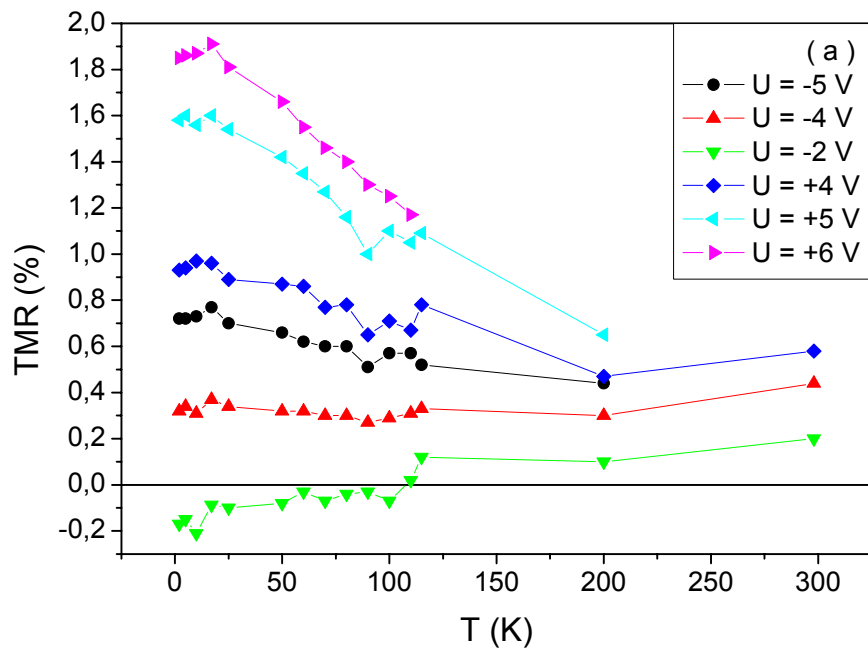


Figura 44 – Evolução térmica da TMR para junção de (a) $64 \mu\text{m}^2$ e (b) $8 \mu\text{m}^2$

5) CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho apresentado nesta dissertação é fruto de um esforço conjunto de vários pesquisadores e laboratórios franceses e brasileiros. Muito dos caminhos apresentados aqui de maneira linear foram percorridos com muitos desvios. A minha pequena parcela de participação me propiciou o contato com novos conceitos e técnicas experimentais que tornaram as discussões possíveis e encerram um ciclo de estudos que abre variadas portas.

No trabalho investigamos propriedades elétricas e magnéticas de heteroestruturas formadas por aglomerados de Fe embebido em matriz de ZnSe. A caracterização magnética do sistema apresenta comportamento superparamagnético com pequena interação entre os clusters mediada por portadores termicamente ativados na matriz semicondutora.

A caracterização elétrica sugere o que o sistema possui competição entre diferentes mecanismos de condução. Para temperaturas abaixo de um limite ($\sim 60\text{K}$), tunelamento direto e ressonante é predominante, enquanto que para temperaturas acima deste limite o mecanismo se torna hopping de alcance variável. Este fato sugere uma configuração estatística de canais (em espaço e energia) que mudam em função de temperatura, voltagem e distância entre as partículas.

As taxas de magnetorresistência túnel do sistema apresentam taxas negativas e positivas em baixas temperaturas em função da tensão. Este fato foi interpretado como mais um indício de tunelamento ressonante via estados de defeitos presentes na matriz semicondutora.

O comportamento da TMR com a temperatura apresenta inversão de sinal para baixa tensão e uma queda monotônica praticamente linear para tensões mais altas. Apesar de baixas, foram encontradas taxas de TMR em temperatura ambiente.

Estes resultados exemplificam as consequências da presença de estados localizados em barreiras semicondutoras e a natureza do transporte elétrico em semicondutores nanoscópicos desordenados. A correlação entre os mecanismos de condução descritos ainda não é completamente compreendida, e é um trabalho de interesse da ciência básica. Para aplicações em spintrônica, a presença de estados localizados em matrizes semicondutoras resulta em aparecimento de mecanismos que suprimem efeitos magnetorresistivos.

É interessante notar que sistemas granulares em matrizes semicondutoras possuem potencial ainda não totalmente explorado e podem ser utilizados no desenvolvimento de dispositivos spintrônicos futuros. Em trabalho futuros, além de novos materiais para formação das junções, seria interessante investigar qual a influência do tamanho das partículas e a da distância entre elas na TMR. A caracterização experimental destas junções futuras pode incluir também medidas simultâneas de TMR e magnetização em função do campo magnético. Estas curvas podem abrir caminhos para compreensão dos mecanismos que propiciam a não concordância entre os campos coercitivos das curvas de magnetização e campos onde a resistência é máxima (ou mínima) em curvas de resistência.

6) BIBLIOGRAFIA

- Awschalom, D. D. and M. E. Flatté (2007). "Challenges for semiconductor spintronics." Nature Physics **Vol 3**(3): 153-159.
- Baibich, M. N., J. M. Broto, et al. (1988). "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices." Physical Review Letters **61**(21): 2472.
- Binasch, G., P. Grünberg, et al. (1989). "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange." Physical Review B **39**(7): 4828.
- Carbonell, L., V. H. Etgens, et al. (1999). "Growth of ZnSe layers on [beta](2x4)As, (ix3)Te, and (4x2)Ga-terminated (0 0 1)GaAs substrates." Journal of Crystal Growth **201-202**: 502-505.
- Chappert, C., A. Fert, et al. (2007). "The emergence of spin electronics in data storage." Nat Mater **6**(11): 813-823.
- Chien, C. L. (1991). Granular magnetic solids (invited). 35th annual conference on magnetism and magnetic materials, San Diego, California (USA), AIP.
- Chien, C. L. (1995). "Magnetism and Giant Magneto-Transport Properties in Granular Solids." Annual Review of Materials Science **25**(1): 129-160.
- Eddrief, M., M. Marangolo, et al. (2002). "Fe/ZnSe(001) Schottky-barrier height evaluated by photoemission." Applied Physics Letters **81**(24): 4553-4555.
- Eisberg, R. and R. Resnick (1979). Quantum Physics of Atoms, Solids, nuclei and Particles Rio de Janeiro, Ed. Campus.

- Esaki, L. and L. L. Chang (1974). "New Transport Phenomenon in a Semiconductor "Superlattice"." Physical Review Letters **33**(8): 495.
- Etgens, V. H., B. Capelle, et al. (1999). "The use of thickness graded samples to investigate the elastic to plastic relaxation in ZnSe/GaAs(001)." Applied Physics Letters **75**(14): 2108-2110.
- Evetts, J., Ed. (1992). Concise Encyclopedia of Magnetic and Superconducting Materials. Londres, Pergamom Press, Oxford.
- Fert, A. and H. Jaffrès (2001). "Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor." Physical Review B **64**(18): 184420.
- Gustavsson, F., J. M. George, et al. (2001). "Structural and transport properties of epitaxial Fe/ZnSe/FeCo magnetic tunnel junctions." Physical Review B **64**(18): 184422.
- Herman, M. A. and H. Sitter (1996). Molecular Beam Epitaxy - fundamentals and current status, Springer-Verlag-Germany.
- Ivanov, V. A., T. G. Aminov, et al. (2004). "Spintronics and spintronics materials." Russian Chemical Bulletin **53**(11): 2357-2405.
- Jaros, M. (1989). Physics and applications os semiconductors microstructures. London, Claredon Press, Oxford.
- Jullière, M. (1975). "Tunneling between ferromagnetic films." Physics Letters A **54**: 225.
- Kane, E. O. (1969). Chapter I: Basic Concepts of tunneling em Tunneling phenomena in solids. New York, Plenum Press.
- Kittel, C. (1996). Introduction to Solid State Physics. USA, John Wiley & Sons, Inc.

- MacLaren, J. M., W. H. Butler, et al. (1998). Spin-dependent tunneling in epitaxial systems: Band dependence of conductance. The 7th joint MMM-intermag conference on magnetism and magnetic materials, San Francisco, California (USA), AIP.
- MacLaren, J. M., X. G. Zhang, et al. (1999). "Layer KKR approach to Bloch-wave transmission and reflection: Application to spin-dependent tunneling." Physical Review B **59**(8): 5470.
- Malajovich, I., J. J. Berry, et al. (2001). "Persistent sourcing of coherent spins for multifunctional semiconductor spintronics." Nature **411**(6839): 770-772.
- Malay, B. and D. Sushanta (2006). "Memory in nanomagnetic systems: Superparamagnetism versus spin-glass behavior." Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **74**(21): 214410.
- Marangolo, M., F. Gustavsson, et al. (2002). "Magnetism of the Fe/ZnSe(001) Interface." Physical Review Letters **88**(21): 217202.
- Marangolo, M., F. Gustavsson, et al. (2004). "Structural and magnetic anisotropies of Fe/ZnSe(001) thin films." Physical Review B **70**(13): 134404.
- Moodera, J. S., L. R. Kinder, et al. (1995). "Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions." Physical Review Letters **74**(16): 3273.
- Moodera, J. S. and G. Mathon (1999). "Spin polarized tunneling in ferromagnetic junctions." Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200**(1-3): 248-273.
- Mosca, D. H., W. H. Schreiner, et al. (2002). "Chemical and structural aspects of annealed ZnSe/GaAs(001) heterostructures." Journal of Applied Physics **92**(7): 3569-3572.

- Mott, N. F. and H. Jones (1936). The Theory of the Properties of Metals and Alloys. New York.
- Peralta-Ramos, J. and A. M. Llois (2006). "Enhanced tunneling magnetoresistance in Fe/ZnSe double junctions: Ab initio calculations." Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **73**(21): 214422.
- Platt, C. L., B. Dieny, et al. (1997). Spin polarized tunneling in reactively sputtered tunnel junctions. The 41st annual conference on magnetism and magnetic materials, Atlanta, Georgia (USA), AIP.
- Prinz, G. A. (1998). "Magnetoelectronics." Science **282**(5394): 1660-1663.
- Rashba, E. I. (2000). "Theory of electrical spin injection: Tunnel contacts as a solution of the conductivity mismatch problem." Physical Review B **62**(24): R16267.
- Rashba, E. I. (2002). "Spintronics: Sources and Challenge. Personal Perspective." Journal of Superconductivity **15**(1): 13-17.
- Sankar, S., A. E. Berkowitz, et al. (2000). "Spin-dependent transport of Co-SiO₂ granular films approaching percolation." Physical Review B **62**(21): 14273.
- Santos, A., J. D. Ardisson, et al. (2001). "Structure and magnetism of granular Fe-Al₂O₃." Journal of Magnetism and Magnetic Materials **226-230**(Part 2): 1861-1863.
- Schmidt, G., D. Ferrand, et al. (2000). "Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor." Physical Review B **62**(8): R4790.
- Tedrow, P. M. and R. Meservey (1973). "Spin Polarization of Electrons Tunneling from Films of Fe, Co, Ni, and Gd." Physical Review B **7**(1): 318.

- Tsymbal, E. Y., A. Sokolov, et al. (2003). "Resonant Inversion of Tunneling Magnetoresistance." Physical Review Letters **90**(18): 186602.
- Valet, T. and A. Fert (1993). "Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers." Physical Review B **48**(10): 7099.
- Varalda, J. (2004). Magnetoresistência Túnel Ressonante e Acoplamento Magnético em Heteroestruturas Epitaxiais. CCET-DF-PPG-Fis, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil & Université Pierre et Marie Curie, École Doctorale de Physique et Chimie des Materiaux, Paris, França Tese de Doutorado em cotutela.
- Varalda, J., A. J. A. de Oliveira, et al. (2005). "Resonant tunnel magnetoresistance in epitaxial metal-semiconductor heterostructures." Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **72**(8): 081302-4.
- Varalda, J., J. Milano, et al. (2006). "Thermal enhancement of the antiferromagnetic exchange coupling between Fe epilayers separated by a crystalline ZnSe spacer." Journal of Physics: Condensed Matter(39): 9105.
- Varalda, J., W. A. Ortiz, et al. (2007). "Tunnel magnetoresistance and Coulomb blockade in a planar assembly of cobalt nanoclusters embedded in TiO₂." Journal of Applied Physics **101**(1): 014318-4.
- Varalda, J., G. A. P. Ribeiro, et al. (2007). "Magnetism and tunnelling magnetoresistance of Fe nanoparticles embedded in ZnSe epilayers." Journal of Physics D: Applied Physics **40**(8): 2421.
- Vasko, F. T. and A. V. Kuznetsov (1998). Electronic States and Optical Transitions in Semiconductor Heterostructures. New York, Springer.

Vedyayev, A., M. Chshiev, et al. (1997). "A unified theory of CIP and CPP giant magnetoresistance in magnetic sandwiches." Journal of Magnetism and Magnetic Materials **172**(1-2): 53-60.

Venugopal, R., B. Sundaravel, et al. (2001). "Magnetic properties of nanoclusters formed by implantation of Fe into Ge using a metal-vapor vacuum arc ion source." Physical Review B **65**(1): 014418.

Wang, J.-Q. and G. Xiao (1994). "Transition-metal granular solids: Microstructure, magnetic properties, and giant magnetoresistance." Physical Review B **49**(6): 3982.

Wolf, S. A., D. D. Awschalom, et al. (2001). "Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future." Science **Vol 294**(5546): 1488-1495.

Xu, Y., D. Ephron, et al. (1995). "Directed inelastic hopping of electrons through metal-insulator-metal tunnel junctions." Physical Review B **52**(4): 2843.

Ziese, M. and M. J. Thornton, Eds. (2001). Spin Electronics. Berlin, Springer.

Zutic, I., J. Fabian, et al. (2004). "Spintronics: Fundamentals and applications." Reviews of Modern Physics **76**(2): 323.

palavras-chave:

física do estado sólido; magnetorresistência tunel ressonante; acoplamento magnético; heteroestruturas epitaxiais.