

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Física**

**Estudo de junções túnel magnéticas com barreiras  
isolantes piezoelétricas de AlN**

**Tese de Doutorado**

**Rafael Domingues Della Pace**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2015**

# **Estudo de junções túnel magnéticas com barreiras isolantes piezoelétricas de AlN**

**por**

**Rafael Domingues Della Pace**

Tese de doutorado apresentado ao Curso de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Maria como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Física**

**Orientador: Prof. Dr. Lúcio Strazzabosco Dorneles**

Santa Maria, RS, Brasil

2015

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Domingues Della Pace, Rafael

Estudo de junções túnel magnéticas com barreiras isolantes piezoelétricas de AlN / Rafael Domingues Della Pace. -2015.

157 p. ; 30cm

Orientador: Lúcio Strazzabosco Dorneles

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, RS, 2015

1. Piezoeletricidade 2. Efeito magnetoelétrico 3. Efeito Magnetostrictivo 4. Tunelamento 5. Junções túnel  
I. Strazzabosco Dorneles, Lúcio II. Título.

---

©2015

Todos os direitos reservados a Rafael Domingues Della Pace.

A reprodução de parte ou do todo deste trabalho só poderá ser realizada com autorização por escrito do autor.

Endereço: Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos, Departamento de Física, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Faixa de Camobi, km 9, Santa Maria, RS, CEP 97105-900.

Telefone: +55(55)3220-8618, +55(55)9926-9083

E-mail: [dominguesdellapace@gmail.com](mailto:dominguesdellapace@gmail.com)

---

**Universidade Federal de Santa Maria**  
**Centro de Ciências Naturais e Exatas**  
**Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese:

**Estudo de junções túnel magnéticas com barreiras isolantes  
piezoelétricas de AlN**

elaborada por

**Rafael Domingues Della Pace**

Como requisito parcial para a obtenção do título de

**DOUTOR EM FÍSICA**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

Prof. Dr. Lucio Strazabosco Dorneles - Orientador, UFSM

---

Prof. Dr. Paulo Fernando Papaleo Fichtner, UFRGS / Porto Alegre-RS

---

Prof. Dr. Cláudio Radtke, UFRGS / Porto Alegre-RS

---

Prof. Dr. Juliano Casagrande Denardin, USACH / Santiago do Chile - Chile

---

Prof. Dr. Fábio Mallmann Zimmer, UFSM / Santa Maria

Santa Maria, 20 de janeiro de 2015.

À minha família.

## Agradecimentos

*Ao final do doutorado, agradeço todas as dificuldades que enfrentei, elas foram adversárias dignas e tornaram minhas vitórias muito mais saborosas, e a inúmeras pessoas que fizeram parte de minha vida. Dentre elas, gostaria de agradecer...*

*Aos colegas do laboratório de magnetismo e materiais magnéticos por aguentar o meu mau humor durante todo este tempo que estive no convívio deles, as brincadeiras e trabalhos que realizamos juntos;*

*Em particular ao colega e amigo Thiago Mori pela grande ajuda na realização desta tese de doutorado;*

*Aos professores Dr. André Marcos Carara, Dr. Evgni Cruz de Gracia, Dr. Ricardo Barreto, e principalmente ao prof. Dr. Luiz Fernando Schelp pela orientação e ao meu orientador Dr. Lúcio Strazzacosbo Dorneles;*

*Aos professores Dr. Felipe Bohn - UFRN, Dr. Márcio Correia - UFRN, Dr. Antônio Marcos de Andrade - UFRGS, pela grande ajuda no desenvolvimento desta tese.*

*Aos grandes amigos que passaram pela minha vida durante todo este processo, Matheus Gamino, Rafael Cabreira, Paloma Boeck, Fábio Beck, Felipe Denardin que me incentivou a continuar na vida acadêmica...*

*E acima de tudo a minha família, aos meu pais Jorge Cassanta Della Pace e Angela Rosane M. D. Della Pace, ao meu irmão Iuri D. Della Pace, a minha namorada e enteada Aline Arend e Eduarda Arend pelo apoio e carinho dedicado a minha pessoa.*

"O sucesso consiste de ir de fracasso em  
fracasso sem perder o entusiasmo."

**Winston Churchill**

# Resumo

Tese de Doutorado  
Programa de Pós Graduação em Física  
Universidade Federal de Santa Maria

## **Estudo de junções túnel magnéticas com barreiras isolantes piezoelétricas de AlN**

AUTOR: RAFAEL DOMINGUES DELLA PACE  
ORIENTADOR: LUCIO STRAZABOSCO DORNELES  
Data e Local: Santa Maria, 20 de janeiro de 2015

Nesta tese analisamos a possibilidade do uso de nitreto de alumínio (*AlN*) como barreira túnel piezoelétrica em junções túnel magnéticas ou não magnéticas. Amostras na forma de monocamadas, bicamadas, multicamadas e junções túnel foram produzidas pela técnica de "magnetron sputtering" a partir de um alvo metálico de alumínio. A barreira isolante de *AlN* foi crescida em uma atmosfera reativa de argônio e nitrogênio. Através das monocamadas e das bicamadas investigamos as condições de crescimento do *AlN* sobre diferentes substratos, e camadas "buffer" e camadas "cap". Utilizando difração de raio-x e microscopia eletrônica de transmissão foi possível verificar o excelente grau de texturização dos filmes de *AlN* com a direção  $\langle 002 \rangle$  perpendicular ao plano do substrato. As multicamadas mostraram que a utilização do *AlN* como barreira túnel piezoelétrica é viável, pois a estrutura cristalográfica se mantém quando a espessura do *AlN* é drasticamente reduzida até uma espessura que ocorra o fenômeno de tunelamento quântico. Também foram realizadas medidas de magnetização e de magnetorresistência túnel em junções túnel magnéticas. Nestas, é importante que os campos coercivos dos eletrodos sejam diferentes, para que a partir da aplicação de um campo externo seja possível obter uma situação onde os momentos magnéticos dos eletrodos apontem em sentidos contrários. A espessura média da barreira túnel nas multicamadas e junções túnel foram obtidas através de difração de raio-x e de microscopia eletrônica de transmissão. As curvas  $I \times V$  não lineares das junções túnel foram medidas a temperatura ambiente e a baixa temperatura, e apresentaram um comportamento linear a baixas tensões e uma relação não linear para tensões mais elevadas. Para a realização de simulações foi utilizado modelo de Simmons para barreira simétrica. Os parâmetros obtidos através deste modelo são, a área efetiva de tunelamento  $S_{ef}$ , a espessura efetiva da barreira  $t_{ef}$  e a altura da barreira  $\phi_0$ . Através da observação dos resultados da área efetiva que são algumas ordens de grandeza menores que a área real da junção, e das imagens de microscopia eletrônica de transmissão podemos afirmar que o transporte túnel se dá por "hot spots". Nas medidas das curvas  $I \times V$  observamos uma espessura mínima de  $6nm$  para a barreira isolante piezoelétrica onde o efeito de polarização foi detectado. As curvas sofrem um deslocamento para tensões negativas, isto ocorre tanto nas junções túnel magnéticas como nas não



magnéticas. Utilizando os resultados dos ajustes foi possível verificar o caráter exponencial da resistência, normalizada pela área efetiva de tunelamento, em função da espessura do isolante. Para espessura efetiva da barreira, a partir de  $1\text{nm}$ , a altura da barreira aumenta com a espessura do isolante. Resultado este esperado, mostrando uma tendência do crescimento da altura da barreira com a espessura. Para espessura de barreira entre  $0,8$  e  $1\text{nm}$ , há presença de um declínio na altura da barreira. Não encontramos registro na literatura deste tipo de comportamento para sistemas isolantes normais nem para materiais piezoelétricos. Medidas de magnetorresistência túnel nas junções mostraram que o tunelamento é dependente de spin.

Palavras-chave: Tunelamento; Junções túnel magnéticas; piezoelétricos; magnetorresistência túnel.

# Abstract

PhD Thesis

Programa de Pós Graduação em Física

Universidade Federal de Santa Maria

## **Study of magnetic tunnel junctions with insulating barriers piezoelectric of AlN**

AUTHOR: RAFAEL DOMINGUES DELLA PACE

ADVISOR: LUCIO STRAZABOSCO DORNELES

Thesis Defense: Santa Maria, january 20, 2015

We analyze the possibility of using aluminum nitride (*AlN*) as a piezoelectric tunnel barrier in magnetic or non-magnetic tunnel junctions. Samples in the form of monolayers, bilayers, multilayers and tunnel junctions were produced by magnetron sputtering from an aluminum metal target. The insulating *AlN* barrier was grown in a reactive atmosphere of argon and nitrogen. Through the monolayers and bilayers we investigated the growth conditions of *AlN* onto different substrates, buffer, and cap layers. Using x-ray diffraction and transmission electronic microscopy it was possible to verify the excellent degree of texturing of *AlN* films with the direction  $\langle 002 \rangle$  perpendicular the substrate plane. The multilayer showed that the use of *AlN* as a piezoelectric tunnel barrier is feasible, since the crystallographic structure remains when the thickness of the *AlN* is drastically reduced to a thickness so that quantum tunneling is possible. We also held magnetization measurements and tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions. It is important that the coercive fields of the electrodes are different, so that from the application of an external field can be obtained a situation where the magnetization of the electrodes point in opposite directions. The average thickness of the tunnel barrier in multilayers and tunnel junctions were obtained by x-ray diffraction and transmission electron microscopy. The nonlinear  $I \times V$  curves of tunnel junctions were measured at room temperature and at lower temperatures, and showed a linear behavior at low voltages, and a nonlinear behavior for higher voltages. Measurements of tunnel magnetoresistance showed spin dependent tunneling. Simulations using the Simmons' model for symmetric barrier allowed us to obtain the effective area of tunneling, effective thickness of the barrier, and the height of the barrier.

Effective area values are some orders of magnitude smaller than the actual area of the junctions, and transmission electron microscopy pictures show that the tunnel transport occurs at some hot spots. In the measurements of the  $I \times V$  curves we observe a minimum thickness of  $6nm$  for the insulating barrier to be piezoelectric, as the polarization effect was detected. The curves have a shift to negative bias, both in magnetic and non-magnetic tunnel junctions. Using the results of the simulation we verified the exponential pattern of resistance, normalized by the effective area of tunneling, depending on the thickness of the insulator. For effective barrier thickness above  $1nm$ , the barrier height increases with insulator thickness, as expected. For barrier thickness between  $0,8$  and  $1nm$ , there is a decline in barrier height. We have not found recorded in the literature this type of behavior for normal insulating systems or for piezoelectric materials.

Keywords: Tunnelling; Magnetic tunnel junctions; Piezoelectric; Tunneling Magnetoresistance .

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>13</b>
1.1	Motivação . . . . .	15
1.2	Objetivo e desenvolvimento da tese . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Revisão bibliográfica</b>	<b>17</b>
2.1	Nitreto de alumínio - AlN . . . . .	17
2.1.1	Efeito piezoelétrico . . . . .	19
2.1.2	Polarização . . . . .	21
2.1.3	AlN - dependência da orientação preferencial de crescimento . . . . .	22
2.1.4	Estágios para a formação de uma orientação preferencial de crescimento em filmes e a relação com a morfologia . . . . .	23
2.1.5	Processos e modelos que explicam a orientação preferencial de crescimento para nitretos . . . . .	25
2.2	Magnetostricção . . . . .	28
2.2.1	Magnetostricção em cristais . . . . .	29
2.2.2	A origem física da magnetostricção . . . . .	30
2.2.3	Efeito de stress sobre a magnetostricção . . . . .	30
2.3	Multiferroicos magnetoelétricos . . . . .	32
2.3.1	Materiais multiferróicos . . . . .	33
2.3.2	Multiferróicos Compósitos . . . . .	35
2.3.3	Filmes finos em multiferróicos compósitos . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Junções túnel</b>	<b>40</b>

3.1	Tunelamento quântico . . . . .	40
3.2	Junções túnel magnéticas . . . . .	42
3.2.1	Dependência da TMR com a tensão aplicada . . . . .	47
3.3	Junções túnel ferroelétricas e multiferróicas . . . . .	49
3.3.1	Junções túnel ferroelétricas . . . . .	49
3.3.2	Junções túnel multiferróicas . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Procedimentos experimentais</b>	<b>55</b>
4.1	Produção das amostras . . . . .	55
4.1.1	Nitreto de alumínio . . . . .	57
4.1.2	Materiais magnéticos . . . . .	58
4.2	Caracterização estrutural . . . . .	59
4.2.1	Difração de raio-x, XRD . . . . .	59
4.2.2	Refletividade de raio-x, XRR . . . . .	62
4.2.3	Microscopia de força atômica - AFM . . . . .	66
4.2.4	Microscopia eletrônica de transmissão - TEM . . . . .	68
4.3	Caracterização magnética . . . . .	71
4.3.1	Magnetômetro de gradiente de campo alternado - AGFM . . . . .	71
4.4	Medidas de transporte eletrônico - $I_xV$ ; TMR . . . . .	73
4.4.1	Curvas $I_xV$ . . . . .	73
4.4.2	Ajuste do modelo às curvas $I_xV$ experimentais . . . . .	74
4.4.3	Medidas de magnetorresistência túnel - TRM . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Resultados e discussões</b>	<b>76</b>
5.1	Introdução . . . . .	76
5.2	Caracterização estrutural . . . . .	77
5.2.1	Otimização dos filmes finos de nitreto de alumínio - AlN . . . . .	77

5.2.2	Deposição por potência RF . . . . .	78
5.2.3	Deposição por potência - DC . . . . .	80
5.2.4	Monocamadas . . . . .	82
5.2.5	Bicamadas . . . . .	93
5.2.6	Tamanhos de grão e tensões residuais . . . . .	96
5.2.7	Multicamadas e junções túnel . . . . .	99
5.3	Caracterização morfológica . . . . .	104
5.3.1	AlN - RF . . . . .	104
5.3.2	AlN - DC . . . . .	106
5.4	Caracterização magnética . . . . .	108
5.5	Medidas de transporte . . . . .	114
5.5.1	Curvas $I \times V$ . . . . .	115
5.5.2	Ajustes das curvas $I \times V$ . . . . .	116
5.5.3	junções túnel - $Al/AlN/Al$ . . . . .	121
5.5.4	Junções túnel magnéticas - $CoFeSiB/AlN_x/CoFeSiB$ . . . . .	126
<b>6</b>	<b>Conclusões e perspectivas</b>	<b>136</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>139</b>

# 1 Introdução

A década de 90 viu um enorme avanço nas relações entre resistividade e campos magnéticos. As magnetorresistências ordinárias e anisotrópica, conhecidas a mais de um século também foram incluídos novos fenômenos como magnetorresistência gigante, colossal, inversão da magnetização por injeção de correntes polarizadas e tunelamento quântico dependente de spin. Estes novos efeitos permitiram um enorme avanço na compreensão dos mecanismos fundamentais em estado sólido e uma série de novas tecnologias já em uso ou em fase de desenvolvimento.

As junções túnel magnéticas (*MTJ*) foram primeiramente executadas experimentalmente na década de 70 [1] mas resultados reprodutíveis foram atingidos apenas 20 anos depois. Seguiu-se então uma extensa pesquisa na área de junções túnel magnéticas com barreiras isolantes amorfas de  $AlO_x$ ,  $TiO_x$  e  $SiO_2$ , chegando-se a um limite para a magnetorresistência túnel (*TMR*) de 70%, a temperatura ambiente e baixos campos, usado eletrodos de *CoFeB* e barreira amorfa de  $AlO_x$  [2, 3]. Estes resultados serviram de base para o desenvolvimento de MRAM's e estimularam a busca por outros tipos de junção com *TMR* pronunciada.

O *MgO* é um material que se mostrou interessante para barreira túnel cristalina. Butler e Mathon em 2001[4, 5] previram, através de cálculos de primeiros princípios, que uma junção túnel de *Fe/MgO/Fe* com crescimento epitaxial da barreira de *MgO* com direção  $\langle 001 \rangle$ , uma *TMR* acima de 1000% poderia ser atingida. Este estudo se baseia em um acoplamento coerente entre o plano (001) da fase cúbica de corpo centrado do *Fe* e do plano (001) do *MgO* resultando em uma combinação dependente de spin entre os estados infinitesimais dentro da barreira túnel e os estados eletrônicos dos eletrodos de *Fe*. Como consequência, o tunelamento é fortemente dependente de spin. Poucos anos mais tarde grupos experimentais [6, 7] obtiveram resultados para uma razão de *TMR* de 180% e 220%. O progresso no valor percentual da *TMR* pode ser visto na figura 1.1.

Com o desenvolvimento nesta área, que passou a ser designada de eletrônica de spin ou simplesmente spintrônica, outras interconexões entre propriedades magnéticas e elétricas foram

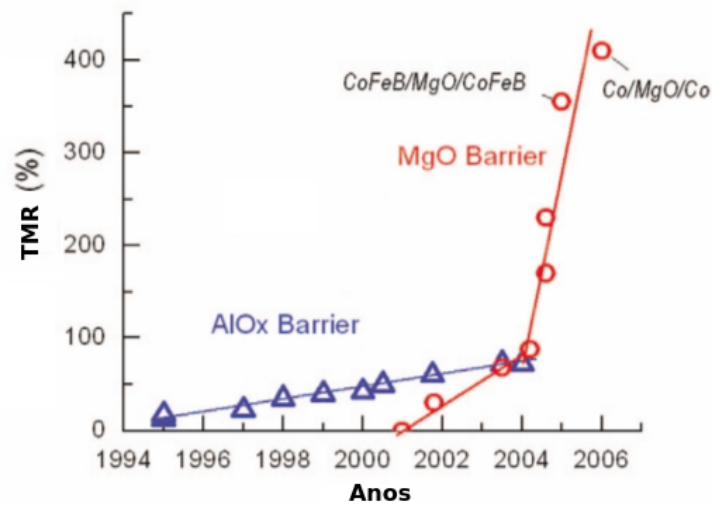


Figura 1.1: Diagrama da  $TMR$  relatado nas últimas décadas para barreira amorfa de  $AlO_x$  (triângulos em azul) e barreira cristalina de  $MgO$  (círculos em vermelho). Diagrama retirado da referência [8]

exploradas, entre estes damos destaque aos materiais multiferróicos.

Isto nos leva a materiais compósitos multiferróicos magnetoelétricos. Estes são extremamente atraentes, não só por apresentarem as propriedades de seus compostos, mas também porque as interações entre as ordens magnéticas e elétricas levam a funcionalidades adicionais. O efeito magnetoelétrico pode ser entendido como resultado do produto do efeito magnetostriectivo na fase magnética e do efeito piezoelétrico na fase piezoelétrica. Este efeito pode ser maximizado em estruturas em escala nanométrica reduzindo as perdas por interfaces ao combinar as propriedades em um nível quase atômico. A geometria de filmes finos, por exemplo, nos leva à ideia de materiais compósitos multiferróicos na forma de multicamadas, que são excelentes candidatos para o uso em dispositivos que integram os efeitos magnéticos e elétricos, tais como, sensores, sistemas micro-eletromecânicos e memórias de alta densidade. Uma vantagem adicional desta abordagem é que ela faz uso de materiais em separado que são bastante estudados e cuja produção é bem conhecida. Uma outra vantagem importante destas estruturas artificiais é que se pode obter valores bem mais elevados para o coeficiente magnetoelétrico do que em multiferróicos monofásicos.

Enquanto a ordem magnética é intrínseca das junções túnel (pois os eletrodos são ferromagnéticos) a incorporação de efeitos piezoelétrico, ferroelétrico ou mesmo magnetoelétrico ainda são poucos explorados. Na primeira classe estaria a incorporação de uma barreira isolante piezoelétrica, permitindo mudar a altura da barreira com a aplicação de tensão mecânica externa sobre a junção. É nesta categoria que se enquadra o presente trabalho. Outro caminho seria a utilização de um material ferroelétrico, caso em que o campo elétrico externo controla-



ria não apenas a energia dos elétrons nos eletrodos metálicos, mas também as propriedades da barreira. A meta mais audaciosa seria uma junção túnel multiferróica (*MFTJ*) com barreira piezoelétrica ou ferroelétrica que proporcionasse a coexistência dos efeitos de magnetorresistência túnel (*TMR*) e eletrorresistência túnel (*TER*), gerando, conseqüentemente, um dispositivo com quatro estados de resistência, sendo que essa resistência poderia mudar tanto pela aplicação de campo magnético como pela aplicação de campo elétrico.

Embora o potencial tecnológico seja enorme, uma série de questões científicas e técnicas que ainda precisam ser resolvidas até que a produção destes dispositivos seja viável. Entre estas questões podemos citar a influencia da estabilidade do ordenamento ferroelétrico ou piezoelétrico em filmes muito finos e sua relação com as condições de contorno elétricas, magnéticas e mecânicas.

## 1.1 Motivação

Tanto estudos teóricos como experimentais realizados separadamente em *MTJ* e em materiais piezoelétricos indicam que o desempenho de uma junção túnel deve ser afetado pela presença de uma barreira isolante piezoelétrica como o *AlN*. A influência da piezoeletricidade sobre o tunelamento pode acontecer por diferentes caminhos. O material piezo, por exemplo, pode ter suas dimensões alteradas por campo elétrico mudando a espessura da barreira e, portanto, a probabilidade de tunelamento. Na presença de estresses, o material piezo pode acumular cargas nas interfaces que alterariam a forma e altura da barreira. Estes dois efeitos, e outros como *TER* e mudanças na estrutura de bandas eletrônicas nos eletrodos podem interferir na *TMR* de uma maneira não muito previsível.

A motivação deste trabalho, foi tentar elucidar o mecanismo, pelo menos qualitativamente, que controlam uma *MTJ* com barreira piezo.

## 1.2 Objetivo e desenvolvimento da tese

O objetivo deste trabalho é produzir junções túnel magnéticas com barreira isolante de material piezo (*AlN*) e usá-las para estudar o efeitos desta barreira sobre as propriedades da junção. Para atingir este objetivo algumas etapas foram realizadas, como a otimização do nitreto de alumínio, crescendo com a orientação no eixo-c do plano (002) perpendicular ao plano do substrato, a investigação do crescimento do *AlN* sobre diversos materiais metálicos (magnéticos ou não-magnéticos) utilizados tanto como "buffer's" como "cap's" (buffer = camada semente, cap

= camada tampão), a fim de verificar o caráter estrutural e morfológico do *AlN* e das camadas "buffer" e "cap". A investigação do *AlN* como camada ultra fina, a fim de verificar o caráter estrutural para a utilização desta como camada isolante piezoelétrica em junções túnel magnéticas ou não-magnéticas, o estudo da magnetização dos materiais magnéticos utilizados como camadas "buffer" e "cap" tanto em bicamadas como em multicamadas, estendendo este estudo para a deposição de camadas magnéticas através do uso de máscaras de sombreamento, utilizadas para a confecção dos eletrodos das junções túnel magnéticas.

Para um melhor entendimento destes processos subdividimos esta tese em 5 capítulos, onde estão discriminados uma revisão teórica, processos experimentais utilizados, resultados e discussões e conclusões e perspectivas.

No capítulo 2, tem-se uma revisão teórica sobre nitreto de alumínio (*AlN*), onde é apresentado o efeito piezoelétrico, a característica de polarização deste material e os processos e modelos de formação de nitretos nanoestruturados. Também apresentamos uma breve explanação sobre o efeito de magnetostricção. Uma discussão sobre materiais multifuncionais, dando uma maior ênfase para estruturas compósitas, principalmente para estruturas na forma de filmes finos. Permitindo a confecção de materiais piezoelétricos (*AlN*) com materiais magnetostrictores. Uma abordagem sobre tunelamento quântico, junções túnel magnéticas (*MTJ*), ferroelétricas (*FTJ*) e multiferróicas (*MFTJ*).

No capítulo 3 apresentamos as técnicas e procedimentos experimentais utilizados neste trabalho. Sendo abordada as técnicas de produção de amostras ("magnetron sputtering"), de caracterizações estruturais e morfológicas, de caracterização magnética e de transporte eletrônico (curvas  $I \times V$  há temperatura ambiente e baixa temperatura, medidas de magnetorresistência túnel (*TMR*)).

O capítulo 4 apresentamos os resultados obtidos, interpretações e discussões. Neste capítulo é abordado a otimização do *AlN* tanto por magnetron sputtering reativo por fonte de potência RF como por fonte de potência DC. São avaliados as propriedades estruturais e morfológicas do *AlN*, na forma de monocamadas, bicamadas, multicamadas e junções túnel magnéticas e não-magnéticas. Avaliação do transporte eletrônico para as junções túnel e o modelo utilizados para a realização dos ajustes nas curvas  $I \times V$ .

Finalmente, no capítulo 5, apresentamos as conclusões e perspectivas para a continuação deste trabalho.

## 2 Revisão bibliográfica

### 2.1 Nitreto de alumínio - AlN

Nitreto de alumínio (AlN) é um material pesquisado pela comunidade científica por apresentar alto ponto de fusão, alta dureza e excelente condutividade térmica, propriedades que são compartilhadas com outros nitretos III-V semicondutores [9, 10]. As excelentes propriedades acústicas, (como alta velocidade de propagação ondas acústicas e baixa impedância acústica), fazem do AlN uma alternativa promissora para sistemas micro e nano eletromecânicos (MEMS / NEMS) como ressonadores (“Film Bulk Acoustic Resonator” -FBAR) e dispositivos baseadas em ondas acústicas de superfície (“Surface Acoustic Waves” - SAW) [11]

O AlN é um semicondutor III-V com propriedades físicas fortemente dependentes da estrutura cristalina. Sob certas condições, tais como pressão, potência de deposição, temperatura, entre outras, a estrutura termodinamicamente estável é a hexagonal (Wurtzita), mostrada na figura 2.1.

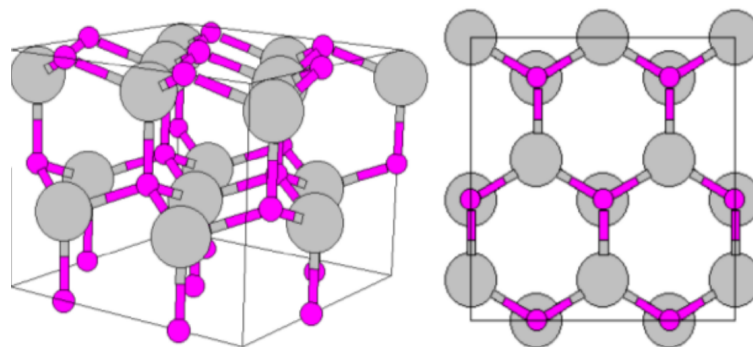


Figura 2.1: Estrutura wurtzita do AlN. Na imagem de esquerda temos uma perspectiva em 3-dimensões, com o eixo-c na vertical, com as camadas de Al em cinza e de N em roxo. Na imagem a direita temos a imagem vista de cima ao longo do eixo-c. A deposição do AlN com propriedades piezoelétricos requer o crescimento do cristal com esta direção perpendicular.

Filmes finos de AlN crescidos na direção [001] sobre substrato de silício têm sido a escolha mais comum na literatura [12], principalmente devido a compatibilidade com a tecnologia de circuitos integrados padrão. Existe também um crescente interesse em MEMS de AlN sobre substratos flexíveis de polímeros amorfos [13, 14, 15, 16, 17]. Igualmente, o AlN tem sido investigado como um material piezoelétrico para nanoestruturas multiferróicas compostas [12, 18, 19, 20, 21]. Para este tipo de estrutura o filme de AlN deve estar devidamente acoplado, conectado a um material magnetoestrutivo, para que a estrutura apresente o efeito magneto-elétrico (ME). Recentemente foram também publicados resultados de sensores MEMS de campo magnético fabricados com filmes finos de nitreto de alumínio [22, 23].

Nesta introdução sobre o AlN é importante ressaltar que para aplicações que requeiram filmes finos deste com propriedades piezoelétricas é de suma importância crescer camadas com rugosidade superficial muito reduzida e orientação cristalográfica bem definida na direção <001>. Ou seja, é preciso estabelecer os parâmetros de crescimento do AlN a partir de experimentos com diferentes substratos, camadas buffer's e cap's [24].

Tabela 2.1: Propriedades dos materiais piezoelétricos que são compatíveis com microprocessamento e são comumente usados em MEMS.

	<b>AlN</b>	<b>ZnO</b>	<b>PZT</b>
Densidade ( $kg/m^3$ )	3230	5610	7570
Constantes piezoelétricas ( $C/m^2$ )	$e_{31} = -0,58$	$e_{31} = -0,57$	$e_{31} = -6,5$
	$e_{33} = 1,55$	$e_{33} = 1,32$	$e_{33} = 23,3$
Condutividade térmica ( $W/cm.C$ )	2,85	0,6	0,018
Expansão térmica ( $1/^\circ C$ )	$\alpha_a = 4,2 \times 10^{-6}$	$\alpha_a = 6,5 \times 10^{-6}$	$\alpha = 2 \times 10^{-6}$
	$\alpha_c = 5,3 \times 10^{-6}$	$\alpha_c = 3 \times 10^{-6}$	
Módulo de Young's ( $GPa$ )	308	201	68
Velocidade Acústica ( $m/s^2$ )	10,127	5,700	3,900
Índice de refração	2,08	2,01	2,4
Band gap ( $m/s^2$ )	6,2	3,4	2,67
Resistividade ( $m/s^2$ )	$1 \times 10^{11}$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^9$

O nitreto de alumínio é apenas um entre muitos materiais utilizados em aplicações piezoelétricas. Há classes inteiras de materiais, tal como as perovskitas que apresentam coeficientes piezoelétricos que excedem aos do AlN, algumas vezes por ordens de magnitude. No entanto, muitos destes materiais não são adequados para fabricação de MEMS piezoelétricos devido a incompatibilidade com o processo de fabricação ou a condições de crescimento muito específicas. Na tabela 2.1 observamos as propriedades dos materiais piezoelétricos que são compatíveis com microprocessamento e são comumente usadas em MEMS [10, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31].

O  $AlN$  tem várias vantagens em relação ao óxido de zinco e ao titanato zirconato de chumbo (PZT), com destaque para a compatibilidade com técnicas e processamentos convencionais de MEMS. Ainda, filmes de nitretos de alumínio com excelente organização e orientação cristalográfica apresentam ótima reprodutibilidade em diferentes substratos e filmes buffer's, incluindo dielétricos, semicondutores e metais [32]. O  $AlN$  exibe acoplamento eletromecânico moderado em conjunto com uma alta velocidade acústica e de superfície, tornando-se um material útil para dispositivos BAW (“Bulk Acoustic Wave”) e SAW [31].

### 2.1.1 Efeito piezoelétrico

A forma mais conhecida de acoplamento eletromecânico é o efeito piezoelétrico. A descoberta da piezoelectricidade é atribuída a Pierre e Jacques Curie (1880), e foi realizada com cristais assimétricos que acumulavam cargas na superfície quando submetidos à pressão mecânica [33]. Os experimentos envolviam placas planas com eletrodos metálicos conectados a um eletrômetro. Eles também estudaram cristais de quartzo, incluindo numerosos sais de Rochelle, e blenda de zinco.

O efeito piezoelétrico é definido como a indução da diferença de potencial em um material quando submetido a uma tensão mecânica. Este efeito, também pode ocorrer no sentido inverso, quando uma diferença de potencial é aplicada a um material gerando uma tensão mecânica, sendo chamado de efeito piezoelétrico inverso.

Matematicamente ele pode ser definido por uma equação, que defina tanto seu comportamento elétrico com o comportamento estrutural do material. O deslocamento elétrico é definido como

$$D_i = \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j, \quad (2.1)$$

onde  $\varepsilon_{ij}$  é a matriz permissividade do material e  $E_j$  o campo elétrico aplicado. Similar a lei de Hooke, temos a tensão mecânica, dada por

$$S_{ij} = s_{ijkl} T_{kl}, \quad (2.2)$$

onde  $s_{ijkl}$  é o tensor elástico do material e  $T_{kl}$  o stress.

Em geral as equações que descrevem a piezoelectricidade são expressas com tensores. No entanto, para facilitar, vamos considerar que os materiais produzem campo elétrico ( $E$ ) em apenas uma direção, paralelas ou perpendiculares à tensão aplicada. Assim, as equações ele-

tromecânicas que descrevem o efeito piezoelétrico, podem ser escritas

$$S_{ij} = s_{ijkl}^E T_{kl} - d_{klj} E_k \quad (2.3)$$

$$D_i = d_{ijk} T_{jk} + \epsilon_0 \epsilon_{ij}^\delta E_j,$$

onde  $d_{ijk}$  é a constante piezoelétrica e  $s_{ijkl}^E$  o tensor elástico.

Estas equações vinculam o comportamento mecânico e o comportamento elétrico dos materiais. A primeira equação mostra que parte do campo elétrico aplicado ao material é convertida em tensão mecânica. Da mesma forma, a segunda equação mostra que parte da tensão mecânica aplicada ao material é convertida em campo elétrico.

Para muitos casos, as condições de processamentos (tais como, extrusões) e algumas simétricas particulares para cristais piezoelétricos determinam quais componentes das constantes dielétricas, piezoelétricas e tensores elásticos serão nulas ou não. Para a estrutura wurtzite as matrizes são semi-preenchidas, assim

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{21}^E & s_{22}^E & s_{23}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{31}^E & s_{32}^E & s_{33}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{55}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66}^E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{13} \\ 0 & 0 & d_{23} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{24} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d_{13} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

e

$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{13} & d_{23} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \epsilon_{11}^T & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22}^T & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33}^T \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

considerando o campo elétrico aplicado na direção 3 (z).

Para medidas piezoelétricas em filmes finos, devemos levar em conta que o filme está preso ao substrato, e devido a este fato as propriedades piezoelétricas não são mais somente

característica do material, mas também dependem do substrato, dos eletrodos e do processo de deposição, exceto, para o coeficiente dielétrico, que ainda é facilmente medido. Portanto, o coeficiente piezoelétrico efetivo do material é definido por  $d_{33,f}$  [34]. O sufixo  $f$  indica que o coeficiente é válido para as condições de contorno especiais para um filme fixo ao substrato ( $S_1 = S_2 = 0$ ), mas livre para mover-se na direção 3 ( $z$ ) ( $T_3 = 0$ ).

Desta forma o coeficiente piezoelétrico efetivo  $d_{33,f}$  poder ser medido, através da aplicação do efeito piezoelétrico inverso, ou seja, aplicando campo elétrico sobre a amostra medimos a deformação do material na mesma direção do campo aplicado. O coeficiente efetivo  $d_{33,f}$  está relacionado com o coeficiente real  $d_{33}$  [35], dada por

$$d_{33,f} = d_{33} - 2d_{31} \frac{S_{13}^E}{S_{11}^E + S_{12}^E} = \frac{S_3}{E_3} \quad (2.6)$$

nos dando uma estimativa do valor de  $d_{33}$ . Sua unidade no SI é dada em m/V ou C/N.

### 2.1.2 Polarização

A estrutura natural dos nitretos III-V (AlN, GaN, AlGaIn, InGaIn, etc) é a wurtzite. Está é a estrutura com maior simetria, compatível com a existência de polarização espontânea ( $P_e$ ), e de tensores piezoelétricos, com três componentes independentes e não nulas. Portanto, a polarização nestes sistemas terão uma componente espontânea e uma outra piezoelétrica [36].

Na ausência de campos externos, a polarização macroscópica total ( $\mathbf{P}$ ) para um sólido é igual a soma da polarização espontânea ( $\mathbf{P}_e$ ) para uma estrutura em equilíbrio e da polarização piezoelétrica ( $P_p$ ) induzida pela deformação. Em um regime linear, a polarização piezoelétrica está relacionada com a tensão  $\varepsilon$ , definida como

$$\delta P_i = \sum_j d_{ij} \varepsilon \quad (2.7)$$

O campo total de polarização ( $P$ ), que é a soma de  $P_e$  e  $P_p$ , é relacionado à densidade total de carga de polarização  $\rho_{pol}$  por

$$\nabla P = \nabla \cdot (P_e + P_p) = -\rho_{pol} \quad (2.8)$$

Para a equação 2.8 fica evidente que uma variação abrupta entre diferentes regiões provoca campos de polarização diferentes que geram uma densidade de carga eletrostática sobre a superfície. Como a polarização piezoelétrica também depende da tensão mecânica, esta situação

pode ocorrer em fronteiras de grão com diferentes deformações elásticas ou inclinações. Por outro lado, em estruturas onde a tensão mecânica varia suavemente, apenas pequenas densidades de carga podem aparecer [37].

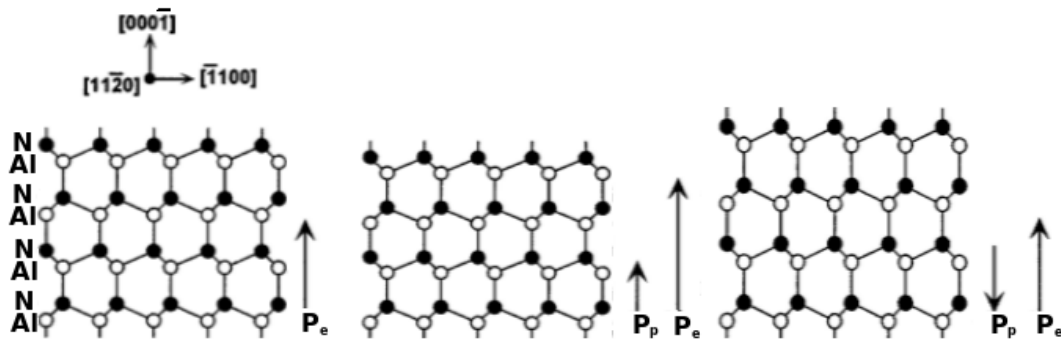


Figura 2.2: Estrutura cristalina para o AlN, sendo indicados os campos de polarização espontânea  $P_e$  e piezoelétrica  $P_p$ . Da esquerda para a direita temos a estrutura do AlN normal, no centro com stress tênsil, e a direita com stress compressivo. Figura retirado do artigo [37] modificada para a estrutura do AlN.

Uma outra relação de polarização está vinculada à polaridade cristalina dos nitretos. A figura 2.2 mostra um esquema para a estrutura cristalina do AlN (wurtzite). A falta de simetria do cristal na direção  $\langle 001 \rangle$  dá origem a duas possibilidades de polaridade. Para a superfície superior, plano  $(00-1)$  temos a terminação em N e para o plano  $(001)$  terminação em Al. A polaridade em filmes de nitreto é importante no contexto de polarização, pois, os campos de polarizações espontâneas e piezoelétricas apresentam uma orientação bem definida em relação as direções  $\langle 001 \rangle$  e  $\langle 00-1 \rangle$ . Resultados teórico [37] mostram que o AlN apresenta a polarização espontânea na direção  $\langle 00-1 \rangle$ , isto é, apontando do Al para o N, como indicado na figura 2.2. Outros resultados, experimentais [20, 21] e teórico [37] indicam que o sinal para o coeficiente piezoelétrico nos nitretos, quando o filmes cresce com stress tênsil, aponta na direção  $\langle 00-1 \rangle$  e, quando cresce com um stress compressivo, aponta na direção  $\langle 001 \rangle$ .

Estes resultados mostram que os semicondutores nitretos III-V apontam em sentido contrário a polarização piezoelétrica em comparação a semicondutores comuns III-V, devido a uma grande ionicidade dos semicondutores nitretos III-V em comparação aos semicondutores comuns III-V [21, 23, 25].

### 2.1.3 AlN - dependência da orientação preferencial de crescimento

Uma relação entre as condições no processo de crescimento e a estrutura de filmes finos tem sido pesquisada extensivamente, devido a estrutura cristalográfica afetar as propriedades dos materiais [38, 39, 40]. Tais estudos, são voltados para a formação de textura, especialmente



para uma formação com orientação preferencial (*OP*) de crescimento (perpendicular ao substrato) em filmes policristalinos de nitretos (TiN, TaN e AlN), crescidos por magnetron sputtering reativo [41]. Diversos resultados experimentais para TiN, TaN e AlN, reportam estruturas com certas orientações preferencias. Por exemplo, o AlN para uma estrutura wurtzite, vários artigos mostram diferentes orientações preferenciais de crescimento, como, (100), (110), (101) e (002), sendo o eixo-c no plano (002) o de maior interesse, pois apresenta o maior coeficiente piezoelétrico [42, 43, 44].

O mecanismo determinante do crescimento de filmes finos de nitretos com uma orientação preferencial perpendicular ao plano do substrato, ainda não está bem entendido. Para simplificar este estudo o foco será sempre a diferença entre o eixo-c e o eixo-a.

As discussões sobre a orientação preferencial de crescimento para o AlN estão baseadas principalmente na influência do bombardeamento de partículas através da utilização de alta energia, que é controlada pela razão entre o livre caminho médio ( $\tau$ ) da distância substrato-alvo ( $D_{AS}$ ).

Alguns estudos mostram que a pressão de deposição [42] e a distância substrato/alvo [45, 43] quando estas são aumentadas mudam a orientação preferencial do eixo-c para o eixo-a. Baseados nestes resultados, se aumentarmos a razão  $\tau/D_{AS}$  mudaremos a *OP* do eixo-a para o eixo-c, pois a pressão de deposição é inversamente proporcional a  $\tau$ . Outra dependência na formação do AlN com *OP* é variação da pressão parcial de  $N_2$  em relação a pressão total [42, 46]. Takikawa [47] e Wang [48] mostram que com o aumento da DC-bias a estrutura do AlN mudou a orientação preferencial do eixo-a para o eixo-c.

Logo, para aplicações práticas e pesquisas futuras devemos determinar as relações entre as diferentes condições de trabalho, pois a *OP* muda dependendo dos processos utilizados para a deposição de amostras.

#### **2.1.4 Estágios para a formação de uma orientação preferencial de crescimento em filmes e a relação com a morfologia**

Para a deposição de amostras com uma orientação preferencial de crescimento é crucial estimar a contribuição qualitativamente de cada processo na formação de filmes finos. Um método para estimar esta contribuição, é subdividir os processos que determinam a *OP*, em fase inicial e fase de desenvolvimento, em seguida, relacionar cada etapa a morfologia do filme. Toma-se como fase inicial o estágio que determina a *OP* do núcleo na interface entre o filme e o substrato, e como fase de desenvolvimento o estágio depois que a estrutura do grão está fixa

ao substrato.

Na figura 2.3 apresentamos um esquema que relaciona as condições de operação (a), os processos de formação para a obtenção de uma *OP* (b) e a morfologia dos filmes (c).

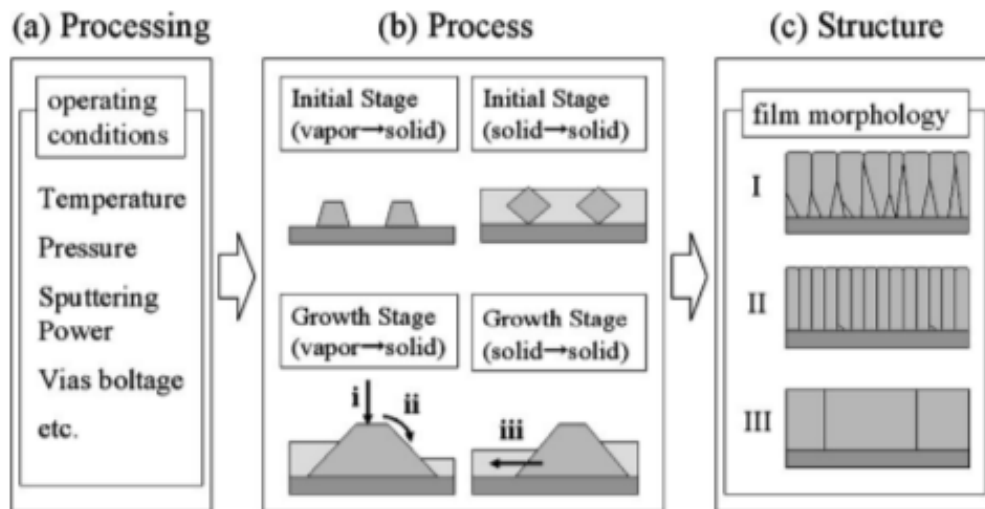


Figura 2.3: Esquema representando as relações entre condições de operação, processos de formação - *OP* e morfologia dos filmes. figura extraída de [41]

Se a fase inicial, tanto para vapor-sólido como para sólido-sólido, determina a *OP* do filme, e se os grãos crescem com a mesma taxa, então o filme deverá apresentar uma estrutura colunar do tipo da figura 2.3 (c-II). Se a *OP* é determinada pela fase em desenvolvimento e os grãos iniciais não apresentam uma *OP* bem definida, a *OP* pode surgir devido a uma anisotropia de crescimento em cada direção cristalográfica. Se a fase de crescimento na superfície determina a orientação preferencial de crescimento do filme, então os grãos com a direção de crescimento extremamente rápidos, perpendicular a superfície do substrato, acabam por envolver os grãos vizinhos dominando assim a direção de crescimento do filme[49]. Isto levará a uma morfologia que está relacionada há estrutura colunar do figura 2.3 (c-I). Se a morfologia do filme for determinada pela fase de crescimento na superfície, e crescer por seleção evolutiva, ele terá uma estrutura de facetas, que é determinada pela razão da taxa de crescimento para cada plano [49, 50]. Para o crescimento na fase sólida (sólido-sólido), a morfologia do filme está relacionada a uma estrutura colunar, como mostrado na figura 2.3 (c-III). Crescimentos na superfície (vapor-sólido) e na fase sólida (sólido-sólido) podem coexistir, sendo as diferenças na taxa de crescimento entre as duas interfaces o que irá determinar a morfologia do filme.

## 2.1.5 Processos e modelos que explicam a orientação preferencial de crescimento para nitretos

Alguns dos processos e mecanismos que podem explicar o crescimento de nitretos com uma orientação preferencial são: "Sticking", difusão pela superfície por adsorção e crescimento de grãos.

### "Sticking"

O crescimento por "Sticking" contribui para a formação da superfície. A diferença da probabilidade de "Sticking" ( $\eta$ ), para o crescimento de diferentes planos, leva a um crescimento diferente em cada plano. Ou seja, o plano com maior  $\eta$  tem a maior taxa de crescimento tornando-se a orientação preferencial (ver figura 2.4(a)).

Hartman e Perdok [51, 52] propuseram um modelo onde o plano com maior número de ligações pendentes (dangling bonds -  $DB's$ ) é o plano que apresenta o maior  $\eta$ . Por exemplo, para o Si bulk o plano (100) apresenta 2  $DB's$  por átomos, o plano (110) 1  $DB$  e o plano (111) 1  $DB$ , e portanto, o plano com maior  $\eta$  será o que apresenta o maior  $DB$ , sendo o plano que definirá a orientação preferencial que neste caso corresponde ao plano (100) para o Si. Este resultado concorda plenamente com outro modelo, proposto por Kakinuma et. al [53], em que o número mínimo de átomos necessário para que ocorra nucleação ( $n_{nuc}$ ) é definido como o número de átomos necessário para que ocorram 2 ligações fundamentais em um material bulk. Estes modelos concordam com alguns resultados experimentais [54]. Sugerindo que estes modelos podem ser utilizados para explicar qualitativamente a dependência de  $\eta$  sobre os planos cristalográficos.

Estes modelos foram aplicados com algum sucesso para sistemas que apresentam apenas um elemento. Quando é estendido o modelo de Hartman - Perdok para um sistema com duas componentes (TiN), ocorrem discrepâncias. Para contornar estes problemas, Yumoto et. al propuseram uma abordagem onde expandiram o modelo de Hartman - Perdok para sistemas com maior número de elementos [55]. De acordo com estes modelo, se o filme é composto por AB (TiN, TaN, AlN) e a forma de crescimento é por A-B (Ti-N, dímeros), então as componentes A e B apresentam maior  $\eta$  e ambas estarão sobre a superfície da amostra, concordando com o modelo de Kakinuma para a definição de  $n_{nuc}$ .

Quando os precursores são átomos, isto é Al+N, leva ao eixo-c como orientação preferencial, como é previsto pelo modelo Hartman-Perdok. Agora quando os precursores são dímeros, isto é Al-N, leva ao eixo-a como orientação preferencial de crescimento ( predito pelo modelo

de Yumoto). Assim, quando a forma de crescimento for por componente simples é usado o modelo de Hartman - Perdok, quando temos duas componentes (dímeros) usamos o modelo de Yumoto.

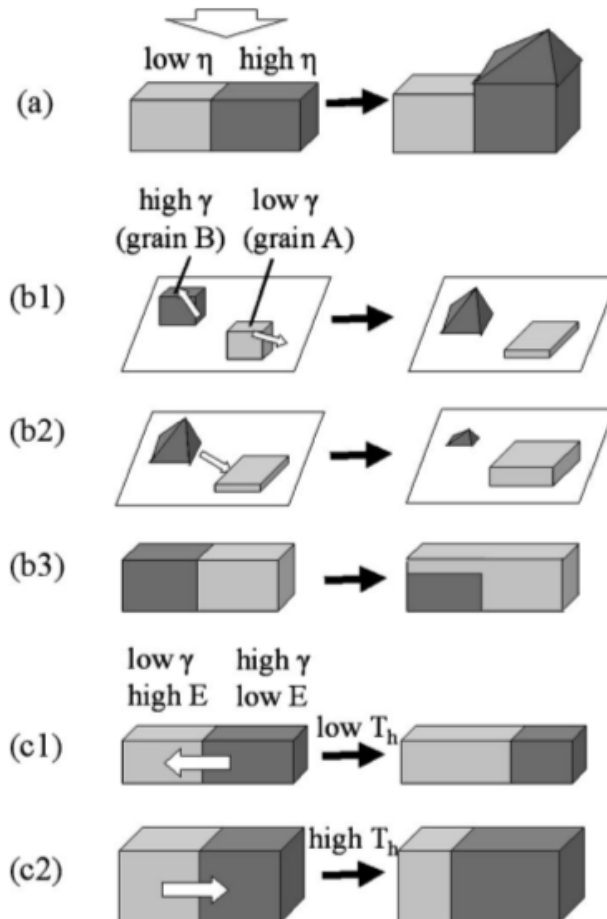


Figura 2.4: Esquema representando os processo de formação: a) Sticking, b) difusão de superfície, c) crescimento de grãos. Figura retirada da referência [41].

### Difusão na superfície por adsorção

A difusão na superfície por adsorção pode ocorrer de dois modos, entre planos, (figura 2.4(b-1)), e entre grãos, (figura 2.4(b-2, b-3)). A difusão superficial entre os planos contribui para o estágio de desenvolvimento (crescimento), enquanto que a difusão na superficial entre grãos, contribui tanto para as fase inicial como para a fase de desenvolvimento, na superfície.

A difusão de superfície entre planos afeta a orientação preferencial da seguinte forma. Os átomos adsorvidos desenvolvem planos difusos sobre a superfície. Se estes átomos forem adsorvidos em outros planos, a relação da taxa de crescimento entre os planos mudará a proporção  $\eta$ . E com isso serão incorporados nas bordas dos planos, quando os intervalos entre as facetas

não forem suficientemente compridos para capturar destes átomos. Este processo foi abordado por Gilmer et. al. [32, 57] e Adam et. al. [58] utilizando método de simulação por Monte Carlo (*MC*). Se ocorrer uma difusão na superfície entre os planos, os grãos nestes planos, com menor difusão superficial e paralelos ao substrato, tornam-se o *OP*.

Macroscopicamente, quando a difusão na superfície ocorre entre planos em um grão, o plano com maior energia de superfície recebe o maior fluxo de átomo, e portanto, uma maior taxa de crescimento. Neste caso, a superfície do filme é recoberta por um superfície com baixa energia superficial, minimizando a energia da superfície.

Microscopicamente, a razão é devido aos estados estacionários da densidade atômica no plano de mais baixa energia superficial, que apresenta uma alta difusão, é tão baixa que os átomos movem-se rapidamente para as bordas, incorporando-se em outros planos. Assim, os átomos difundem-se a partir do planos de menor energia para o de maior energia superficial. Como resultado, os grãos com planos com maior energia superficial perpendiculares aos substrato, envolvem os outros grãos pelo processo de seleção evolutiva e exibem a *OP*, como mostrada o esquema na figura 2.4b-2).

Para o AlN, se o processo de difusão superficial ocorrer, o plano de maior energia superficial torna-se o plano com *OP*, mostrando um evolução colunar na forma da figura 2.3(c-1). E a *OP* emerge gradualmente com o aumento da espessura na direção do eixo-a.

Se a difusão superficial for entre grãos ela vai afetar a *OP* da seguinte maneira. Se a difusão superficial for rápida, ocorrerá difusão entre grãos, como isso, grãos com baixa energia superficiais e perpendiculares ao plano do substrato, cresceram no estágio inicial (grão A, figura 2.4(b)) e também no estágio de desenvolvimento [59]. Macroscopicamente, o motivo pelo qual o plano com menor energia superficial torna-se o plano com *OP*, decore da difusão superficial minimizar toda a energia da superfície, (figura 2.4(b-2 e b-3)). Microscopicamente, o motivo novamente, é devido a um plano apresenta maior energia superficial, mas agora, paralelo ao substrato, (grão B, figura 2.4b)) apresenta uma maior curvatura da superfície do que o grão A, fazendo com que o grão encolha, devido a um maior potencial químico, e portanto, maior concentração de átomos em torno do grão B do que do grão A. Os átomos rapidamente espalham-se para a borda do grão A, acelerando o crescimento lateral pelo fluxo de átomos do grão B, figura 2.4b-2. Esta difusão entre grão em estágio inicial é conhecida com "Ostwald ripening"[60, 61]. Dentro do estágio inicial, a difusão de superfície entre grãos ocorre quando a pressão de vapor em equilíbrio sobre o substrato é suficientemente elevada. Isto ocorre quando temos um crescimento reversível, o que significa que átomos ligados a ilhas podem separar-se e prender-se em outras ilhas. Logo, todos os núcleos iniciais tendem a ter o plano de menor energia superficial

perpendicular ao substrato, levando a uma estrutura tipo colunar, conforme figura 2.3 (c-II). Em resumo, se a difusão superficial ocorre para o estágio inicial ou em desenvolvimento, para planos com baixa energia, isto nos leva a uma orientação preferencial de crescimento, sendo para o AlN o correspondente ao eixo-c. Este processo ainda está em plena discussão.

### **Crescimento de grãos**

O crescimento de grãos é influenciado tanto por nucleação como pelo estágio de desenvolvimento dentro de uma fase sólida. Em ambos os casos os grãos grandes com *OP* são termodinamicamente favorecidos, por consumirem outros grãos menores, adquirindo uma *OP* devido as diferentes propriedades da cada plano, tais como, energia de superfície e módulo elástico, etc.... Para esta forma de crescimento dos grãos temos os seguintes morfologias para os filmes, figura 2.3(c-II) e (C-III). Se o crescimento do grão ocorre no estágio de desenvolvimento, teremos um tamanho de grão grande e morfologia tipo c-II. Se o crescimento de grãos se dá no estágio inicial, teremos um tamanho de grão pequeno e morfologia superficial tipo c-III. Sendo que estas duas estruturas c-II e c-III correspondem a regiões com alta temperatura dentro do modelo de zona de estrutura [62, 63, 64, 65, 66].

Thompson et. al propuseram um modelo onde só ocorre crescimento de grão quando minimiza o somatório da energia de superfície e de deformação [67, 68]. De acordo com este modelo, a *OP* muda do plano de menor energia superficial para o plano de menor energia de deformação com o aumento da espessura dos filmes, que aumenta a energia de deformação, figura 2.4(c).

Para o AlN, o plano com menor energia de superfície é o eixo-c porque é o plano basal mais densamente compactado, pois o plano com menor energia de deformação é o eixo-a em vez do eixo-c. [69]

## **2.2 Magnetostricção**

A magnetostricção foi descoberto por Joule em 1842. Ele mostrou que uma barra de ferro aumenta seu comprimento quando magnetizada. O fenômeno magnetoelástico ou magnetostricção descreve genericamente a variação das dimensões dos materiais ferromagnéticos, quando estes são submetidos a um campo magnético externo. A grandeza que quantifica este fenômeno é o alongamento ( $\lambda$ ), que é a razão entre a variação do comprimento ( $\Delta l$ ) pelo comprimento inicial ( $l$ ) da amostra

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l} \quad (2.9)$$

Este fenômeno está exemplificado na figura 2.5. A magnetostricção de saturação ( $\lambda_s$ ) corresponde ao valor de  $\lambda$  medido quando o material está saturado. Os valores de  $\lambda_s$  podem ser positivos, negativos e em alguns materiais, muito próximos de zero. O processo de magnetização ocorre devido a dois mecanismos, movimento de paredes de domínio e rotação de domínios, mas para a magnetostricção a mudança ocorre quando há a rotação de domínios.

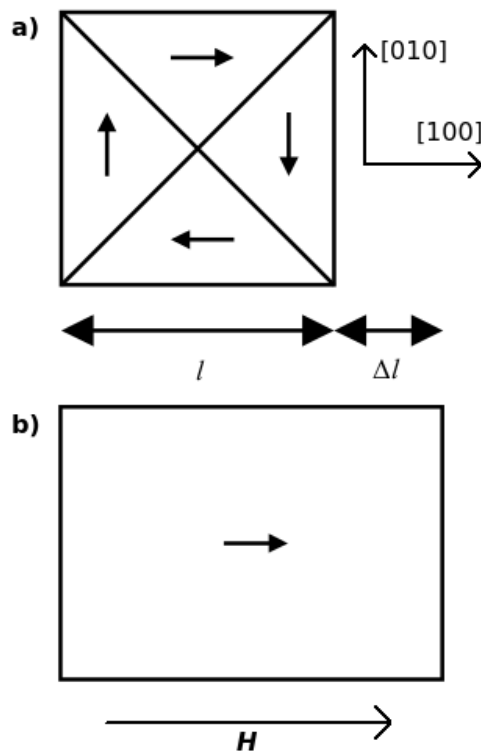


Figura 2.5: Em a) cristal de ferro no estado desmagnetizado, e b) efeito magnetostrictivo quando a amostra está magnetizada. Figura retirada da referência [70]

Entre os estados desmagnetizado e saturado o volume da amostra, na maioria dos materiais, permanece constante com uma boa aproximação. Por isso, à medida que o material dilata na direção em que se aplica o campo, por exemplo, deve-se observar um encolhimento na direção perpendicular a este.

### 2.2.1 Magnetostricção em cristais

Em cristais, o valor de  $\lambda$  depende fortemente da orientação relativa entre a direção ao longo do qual se mede a variação de comprimento  $\Delta l$  e a direção ao longo da qual está sendo aplicado o campo magnético.

A magnetostricção em um cristal com estrutura f.c.c. é dada por

$$\lambda_S = \frac{3}{2} \lambda_{100} \left( \alpha_1^2 \beta_1^2 + \alpha_2^2 \beta_2^2 + \alpha_3^2 \beta_3^2 \frac{1}{3} \right) + 3 \lambda_{111} (\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2 + \alpha_2 \alpha_3 \beta_2 \beta_3 + \alpha_3 \alpha_1 \beta_3 \beta_1) \quad (2.10)$$

onde  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$  e  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  são os co-senos diretores da direção da magnetização e da direção de medida da magnetostricção com respeito aos eixos do cristal.  $\lambda_{100}$  e  $\lambda_{111}$  são as magnetostricção de saturação quando o cristal está magnetizado, e a tensão for medida, dentro das direções  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$ , respectivamente.

Em materiais policristalinos a situação é mais complexa do que em simples cristais. A magnetostricção corresponde a uma média das contribuições dos domínios para diferentes grãos.

### 2.2.2 A origem física da magnetostricção

Magnetostricção tem sua origem no acoplamento spin-orbita. Sendo este acoplamento também responsável pela anisotropia do cristal. A energia dos estados eletrônicos em regiões onde há momento magnético é menor do que aquela que é verificada nos orbitais atômicos de mesma espécie com momento magnético total nulo. Por conta desta diferença de energia, os spins eletrônicos se alinham ao campo, modificando os orbitais atômicos e, conseqüentemente, modificando a distância interatômica do material sujeito ao campo. A modificação do estado orbital reflete numa deformação na rede via o forte acoplamento rede-órbita, caracterizando a magnetostricção. Macroscopicamente, a variação das distâncias interatômicas produz o deslocamento e rotação de domínios magnéticos que, por sua vez, gera deformação macroscópica nos materiais. Dependendo do tipo de material, tais deformações podem implicar em expansão ou encolhimento da dimensão na direção do campo magnético externo aplicado. Como tais deformações são isovolumétricas, as modificações nas dimensões transversais à direção do campo magnético têm o sentido oposto. Portanto, a magnetostricção é um parâmetro que relaciona as propriedades magnéticas macroscópicas básicas dos materiais com sua estrutura atômica.

### 2.2.3 Efeito de stress sobre a magnetostricção

O stress não só altera o caráter da curva da magnetização, mas pode produzir grandes mudanças na magnetostricção. Este efeito está ilustrado na figura 2.6, para uma barra de níquel. Esta foi submetida a um stress tênsil e compressivo na direção axial, e mediu a sua magnetostricção de saturação ( $\lambda_S$ ). Onde foi observado, que para uma tensão de compressão, a magnetostricção diminuiu tendendo a desaparecer, e para uma tensão tênsil, aumenta a magnetostricção



de saturação, em até  $3/2$ . Este comportamento pode ser entendido em termos da orientação preferencial dos domínios criado pela aplicação de stress no estado desmagnetizado.

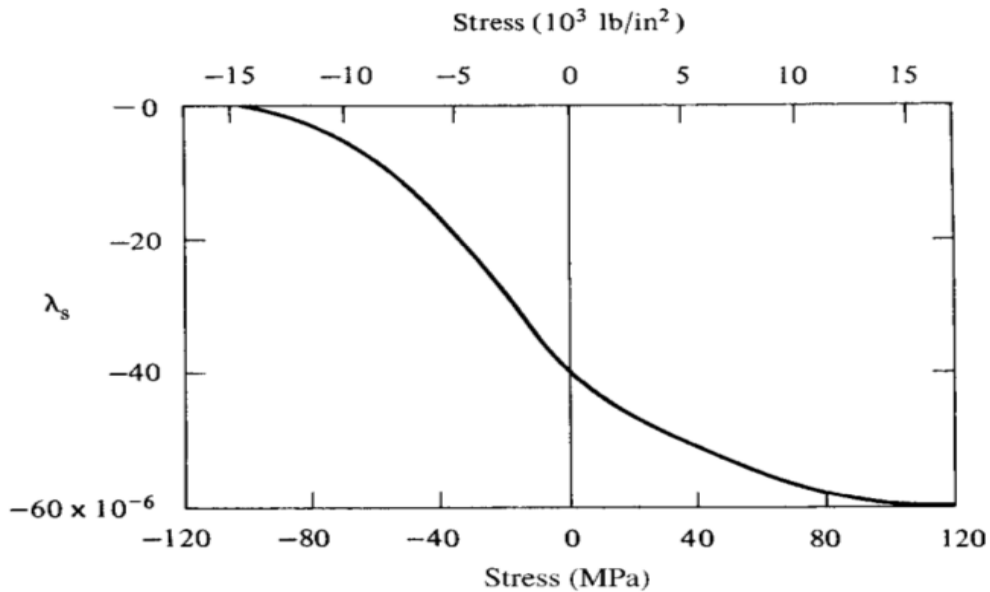


Figura 2.6: Magnetização de saturação para o níquel com a aplicação de stress tênsil e compressivo,[71, 72].

Este argumento pode ser explicado quantitativamente através da equa o

$$\lambda_{\theta} = \frac{3}{2} \lambda_s (\cos^2 \theta - 1/3) \quad (2.11)$$

aqui  $\lambda_{\theta}$    magnetostri o de satura o, medido para um angulo  $\theta$  de magnetiza o, para o estado ideal desmagnetizado.

Por exemplo, para o níquel dentro de um estado compressivo, com uma compressão suficiente para produzir um arranjo de domínios, mostrado na figura 2.7b). Esta amostra pode saturar inteiramente a  $180^\circ$  apenas pelo movimento de paredes, o qual não produz nenhuma mudança no comprimento da amostra, isto  , sem magnetostri o. Similarmente, quando temos um stress tênsil teremos um arranjo de domínios conforme figura 2.7 c), a satura o agora exige uma rota o de domínios de  $90^\circ$  sobre o volume total da amostra quando esta estiver imersa em um campo magnético ( $H$ ) externo. Para maiores detalhes sobre magnetostri o consultar [70, 71].

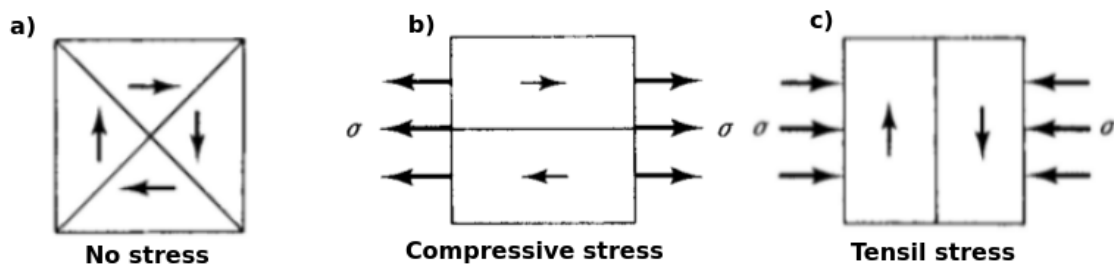


Figura 2.7: Esquema de estrutura de domínio para Ni para um estado a) sem stress, b) stress compressivo e c) stress tênsil [70].

## 2.3 Multiferroicos magnetoelétricos

O estudo do efeito magnetoelétrico (*ME*) teve início com dois eventos independentes: (i) um relatório por Röntgen, onde ele observou que um dielétrico imerso em um campo elétrico ficou magnetizado [73], (ii) e outro em 1894, por Curie, quando salientou a possibilidade de um comportamento intrínseco do efeito *ME*, com base na assimetria de cristais [33]. O termo magnetoelétrico foi introduzido por Debye, quando demonstrou experimentalmente o efeito magnetoelétrico linear [74, 75, 76]. Em 1959 Dzyaloshinskii [77], mostrou que o efeito realmente deveria existir, de um ponto de vista teórico, e deveria ser encontrado em óxido de cromo, um antiferromagneto. Comprovado experimentalmente por Astrov em 1960, quando através da aplicação de um campo elétrico (*E*) sobre dois materiais magnetoelétricos diferentes, tais como:  $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$  e  $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ , foi possível induzir uma magnetização (*M*) e a aplicação de um campo magnético (*H*) induziu uma polarização (*P*) sobre os materiais [79, 80].

Nas décadas seguintes o interesse no efeito *ME* diminuiu, devido as dificuldades encontradas. Foram elas:

1. O efeito magnetoelétrico era muito fraco, em relação ao que se tinha realmente esperado;
2. A dificuldade de encontrar compostos que apresentassem o efeito;
3. As temperaturas de Curie e Néel, abaixo da temperatura ambiente em quase todos os compostos;
4. As técnicas experimentais e teóricas para a investigação do efeito de *ME* eram limitadas.

Todos estes aspetos acabaram deixando uma lacuna de aproximadamente 20 anos na investigação do efeito. Com o crescimento do campo da spintrônica, a produção bem sucedida de dispositivos magneto-resistivos, para aplicações em sensores, memórias *RAM*, etc..., e a evo-

lução nas técnicas de crescimento de materiais, houve uma retomada no interesse por estes materiais.

Junto com este interesse, veio a promessa de estabelecer novos padrões de tecnologia e uma nova classe de materiais (multifuncionais), a base de materiais multiferróicos (*MF*) e ferroelétricos (*FE*) [81, 82]. Nestes as propriedades podem ser manipuladas através de vários estímulos independentes, afetando os graus físicos de liberdade, definidos pelos parâmetros de ordem .

### 2.3.1 Materiais multiferróicos

São materiais que possuem dois ou mais ordenamentos ferróicos em conjunto, tais como magnéticos e elétricos: ferromagnéticos (*FM*), antiferromagnéticos (*AFM*) ou ferrimagnéticos; ferroelétricos (*FE*); ferroelásticos; ou ferrotoróides [83, 84]. Os materiais magnetoelétricos (*ME*) são materiais que exibem um acoplamento entre os graus elétricos e magnéticos. Assim, a polarização elétrica ( $P_{el}$ ) é induzida por uma campo magnético ( $H$ ) e vice versa, muito embora existam materiais *MF* que não são *ME* e *ME* que não são *MF*. O acoplamento *ME* em materiais de fase única é maior que os *MF*. Por esta razão o desenvolvimento destas classes estão intimamente relacionadas, apresentando a possibilidade de mudar a magnetização com a aplicação de campo elétrico [85]

Materiais de fase única como, *FE* e *FM* se caracterizam por apresentarem uma polarização espontânea (Elétrica ou magnética). No entanto, alguns destes só irão apresentar uma polarização quando interagirem com campos magnéticos ou elétricos. Campo elétrico ( $E$ ) produz momento de dipolo elétrico, portanto, uma polarização elétrica; campo magnético produz ( $H$ ) produz magnetização ( $M$ ); Stress ( $\sigma$ ) produz uma deformação ( $\epsilon$ ).

Na figura 2.8, podemos ver todas as possíveis formas de acoplamentos.

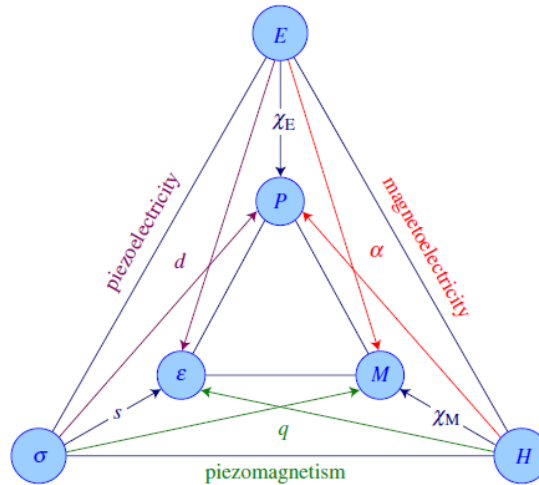


Figura 2.8: Diagrama representativo dos possíveis ordenamentos ferrícos entre os sistemas magnéticos, elétricos e tensional [86]

Para baixos campos, temos uma relação linear, mas campos maiores os efeitos não lineares são importantes. O acoplamento linear é responsável pelos efeitos de piezoeletricidade, piezomagnético e magnetoelétrico. O efeito piezoelétrico é a habilidade do material induzir uma polarização elétrica através de um stress mecânico e vice-versa. Similarmente, o efeito piezomagnético induz uma polarização magnética. O efeito magnetoelétrico  $ME$  é a produção de uma polarização elétrica através de aplicação de campo magnético, ou uma magnetização através de campo elétrico. Ordens de acoplamento superiores entre polarização elétrica (magnética) e tensão são a eletrostricção e a magnetostricção, (ver figura 2.8).

Macroscopicamente as interações entre campo elétrico ( $E$ ), campo magnético ( $H$ ) e tensor stress ( $\sigma$ ), com o material, podem ser descrita pela teoria de Landau [87]. Expandindo a energia livre até o termo de segunda ordem, obtemos

$$F = F_0 - P_S E - \mu_0 M_S H - \varepsilon_s \sigma - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi_E E^2 - \frac{1}{2} \mu_0 \chi_M H^2 - \frac{1}{2} s \sigma^2 - \alpha E H - d E \sigma - q H \sigma - \dots, \quad (2.12)$$

O primeiro termo  $F_0$  é a energia livre para campo zero, os três próximos termos representam, a energia de dipolo, relativa a polarização espontânea ( $P_{esp}$ ), magnetização ( $M_S$ ) e a deformação elástica ( $\varepsilon_S$ ) interagindo como os campo conjugados. Os próximos três termos de segunda ordem, refletem a eletrostática, magnetostática e a energia elástica no material com a susceptibilidade elétrica ( $\chi_E$ ), susceptibilidade magnética ( $\chi_M$ ) e o tensor elástico ( $s$ ). Os últimos três termos representados na equação são  $ME$  linear ( $\alpha$ ), o efeito de piezoeletricidade ( $d$ ) e o efeito piezomagnético ( $q$ ). Temos de ordens maiores incluem a eletrostricção ( $\sigma E^2$ ,  $E \sigma^2$ ),

magnetostricção ( $\sigma H^2$ ,  $H\sigma^2$ ) e o efeito  $ME$  não linear ( $HE^2$ ,  $EH^2$ ), estes termos não estão presentes na equação 2.12.

Aplicando as derivadas da energia livre em relação aos campos, obtemos os parâmetros de ordem macroscópicas

$$\begin{aligned} P &= P_S + \varepsilon_0 \chi_E E + \alpha H + d\sigma + \dots \\ \mu_0 M &= \mu_0 M_S + \mu_0 \chi_M H + \alpha E + q\sigma + \dots \\ \varepsilon &= \varepsilon_S + s\sigma + dE + qH + \dots \end{aligned} \quad (2.13)$$

Como podemos ver nas equações 2.13, o material pode ser polarizado tanto eletricamente como magneticamente a partir de campos magnético e elétrico, devido ao efeito  $ME$ . Sendo  $\alpha$  o coeficiente  $ME$ , e definido por

$$\alpha = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial E} = \frac{\partial P}{\partial H} \quad (2.14)$$

No sistema internacional ( $SI$ ) de medidas,  $\alpha$  é dado em  $TmV^{-1} = sm^{-1}$ .

Além das propriedades intrínsecas dos materiais, definidos pelos coeficientes de acoplamento  $\alpha$ ,  $d$  e  $q$ , podemos também manipular estes coeficientes por meios de um parâmetro de terceira ordem [126], resultando em materiais compósitos, onde o coeficiente de acoplamento dado por

$$\alpha = \frac{\partial P}{\partial H} = kdq \quad (2.15)$$

sendo  $k$  é o coeficiente que corresponde a forma como a tensão é transferida a partir de um material para o outro, variando de  $0 \leq |k| \leq 1$ . Os possíveis acoplamentos entre os diferentes parâmetros de ordem estão ilustrados na figura 2.8.

### 2.3.2 Multiferróicos Compósitos

Estes materiais surgiram como uma forma de solucionar a limitação no valor do acoplamento magnetoelétrico presente nos materiais que apresentam efeitos intrínsecos. O efeito  $ME$  é conhecido como uma propriedade do produto de tensores, que resulta na interação cruzada entre duas fases diferentes de compósitos [89]. Por, exemplo, nem a fase piezoelétrica e nem a fase magnética apresentam o efeito  $ME$ , mas o composto desdas duas fases apresenta este

efeito. Portanto, o efeito é o resultado do produto do efeito magnetostrictivo na fase magnética com o efeito piezoelétrico na fase piezo, assim

$$ME_H = \frac{\text{magnético}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{elétrico}}$$

$$ME_E = \frac{\text{elétrico}}{\text{mecânico}} \times \frac{\text{mecânico}}{\text{magnético}} \quad (2.16)$$

Trata-se de um fenômeno elétrico e magnético acoplado através de interação elástica. Para o efeito  $ME_H$ , quando um campo magnético é aplicado ao composto, a fase magnética muda deformando o material magnético, magnetostrictivamente. Esta deformação é transferida para o material piezoelétrico, resultando em uma polarização elétrica e vice versa. O efeito  $ME$  em compósitos é um efeito extrínseco, depende das microestruturas dos compostos e da interação de acoplamento entre as interfaces, magnética e piezoelétrica.

Quando aplicamos um campo magnético

$$\frac{\partial S}{\partial H} = q \quad (2.17)$$

para a fase magnética, e

$$\frac{\partial P}{\partial S} = d \quad (2.18)$$

para a fase piezomagnética.  $S$  é a deformação,  $q$  e  $d$  são os coeficientes piezomagnético e piezoelétrico. Surgindo assim novas propriedades, como foi definida na equação 2.15 (coeficiente  $ME$  de compósitos). Em geral, há dois tipos de acoplamento  $ME$ , o direto, devido ao efeito eletrônico de interface (limitado somente a interface) e o indireto, devido a deformação, que é uma propriedade do produto, visto na equação 2.15.

Medidas típicas da resposta  $ME$  em compósitos  $MF$  são realizadas através da indução da polarização elétrica produzida por um fraco campo magnético oscilante  $AC$  na presença de um campo  $DC$  de bias. Induzindo uma tensão  $AC$  medimos uma polarização oscilante. Medidas experimentais do coeficiente de tensão  $\alpha_E$  é relacionada ao coeficiente  $ME$  ( $\alpha$ ) definido na equação 2.14 através da relação  $P = \epsilon_0 \chi_E E$ ,

$$\alpha_E = \frac{\partial E}{\mu_0 \partial H} = \frac{C^2}{\mu_E} \alpha. \quad (2.19)$$

No SI  $\alpha_E$  é medido em  $V(mT^{-1})$ . É importante notar que a resposta  $ME$  depende da frequência  $AC$  e do campo de bias  $DC$ , isto é, o comportamento ressonante da resposta  $ME$  acontece quando a frequência de modulação coincide com os próprios modos do sistema.

### 2.3.3 Filmes finos em multiferróicos compósitos

O desenvolvimento no domínio dos materiais  $MF$  foi impulsionado pelo avanço das técnicas de deposição de filmes finos. As vantagens dos materiais  $MF$  na forma de filmes finos nanoestruturados, são:

1. A introdução da deformação pelo substrato, podendo ser utilizado com parâmetro adicional para o ajuste das propriedades no material;
2. Utilização de substratos adequados para a estabilização de fase não estáveis;
3. Também oferece uma maneira de investigar a física do efeito  $ME$  em nanoescala.

O primeiro material crescido na forma de filme fino foi  $YMnO_3$ [90]. No entanto, este composto apresenta propriedades  $MF$  apenas para baixas temperaturas. O grande sucesso foi o crescimento do  $BiFeO_3$  na forma de filme fino, apresentando propriedades  $MF$  a temperatura ambiente [91, 92].

A geometria de filmes finos nos conduz a idéia de multicamadas, entre materiais ferroelétricos ( $FE$ ) e/ou piezoelétricos e materiais ferromagnéticos ( $FM$ ).

Para a descrição das propriedades dos materiais  $MF's$  é convencional utilizar a notação de conectividade, representada por  $d_1 - d_2$ , onde os números representam a dimensionalidade dos componentes. Assim, a estrutura 0 – 3 descreve compositos granulares, (figura 2.9(a)), isto é, composto  $FM$  imersos em uma matriz  $FE$  [93, 94], estrutura 1 – 3 temos estruturas de colunas  $FM$  imersas em uma matriz  $FE$ , (figura 2.9(c)), [95] e estrutura 2 – 2 planar apresentando camadas alternadas de materiais  $FM$  e  $FE$ , (ver figura 2.9(b)), [89].

#### **Estrutura colunar (1 – 3)**

Consiste de colunas de materiais  $FM$  imersos em uma matriz  $FE$ . O primeiro a reportar foi Zheng et. al., onde os nanopilares de  $CTO$  com diâmetros de 20 – 30nm foram incluídos em uma matriz  $FE$  de  $BTO$  [97], posteriormente mais trabalhos foram realizados com diferentes combinações, tais como,  $PbTiO_3 - CoFe_2O_4$  e  $BiFeO_3-CoFe_2O_4$  crescidos sobre substratos de

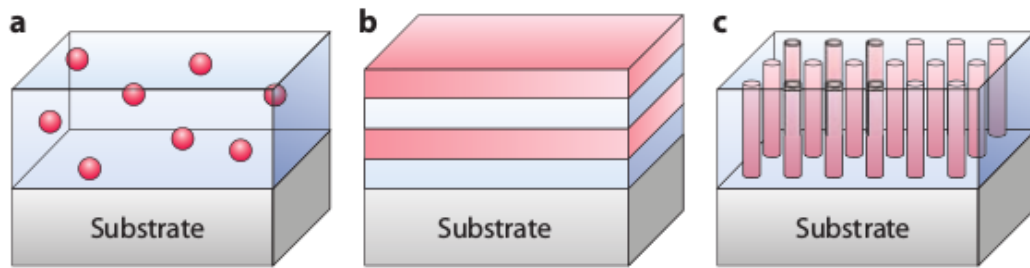


Figura 2.9: Esquema ilustrativo de três conectividades diferentes, (a) granular, (b) planar e (c) colunar. [96].

$SrTiO_3$  (monocristal). Quando o acoplamento é causado exclusivamente pela interação elástica, o efeito na interface, dentro da estrutura planar é reduzido devido a fixação ao substrato [98], aumentando fortemente o efeito  $ME$  na direção vertical. Tal comportamento foi demonstrado por Zheng [95]. Medidas da dependência da magnetização com a temperatura mostraram o acoplamento entre os dois parâmetros de ordem. Estes manifestaram uma mudança na magnetização na temperatura de Curie do  $FE$ , onde o campo elétrico induziu uma magnetização reversa local dentro da matriz  $FE$  ( $BiFeO_3/CoFe_2O_4$ ) [99].

### Estrutura planar (2 – 2)

As estruturas planares são interessantes devido aos parâmetros adicionais, tais como, a deformação da rede, interação entre as camadas, o controle da espessura dos filmes, etc., que podem ser controladas para obter as propriedades desejadas. Existem dois tipos de estruturas planares: *Laminar* e *epitaxial*.

#### Laminar:

Laminados são compostos  $MF$  no qual as duas fases são conectadas e isoladas quimicamente através de uma outra camada ligante, que deve transmitir eficientemente as tensões mecânicas. Em geral os laminados são formados por uma camada piezelétrica entre dois materiais magnetostrictivos, conforme ilustrado na figura 2.10.

Isto permitiu uma melhora significativa das medidas do coeficiente  $ME$  em relação aos materiais monofásicos. Com a produção de multiferróicos compostos neste tipo de geometria [100] foi possível alcançar os coeficientes  $ME$  que haviam sido previstos teoricamente cerca de 30 anos antes. Os melhores laminados explorados hoje em dia são os constituídos por



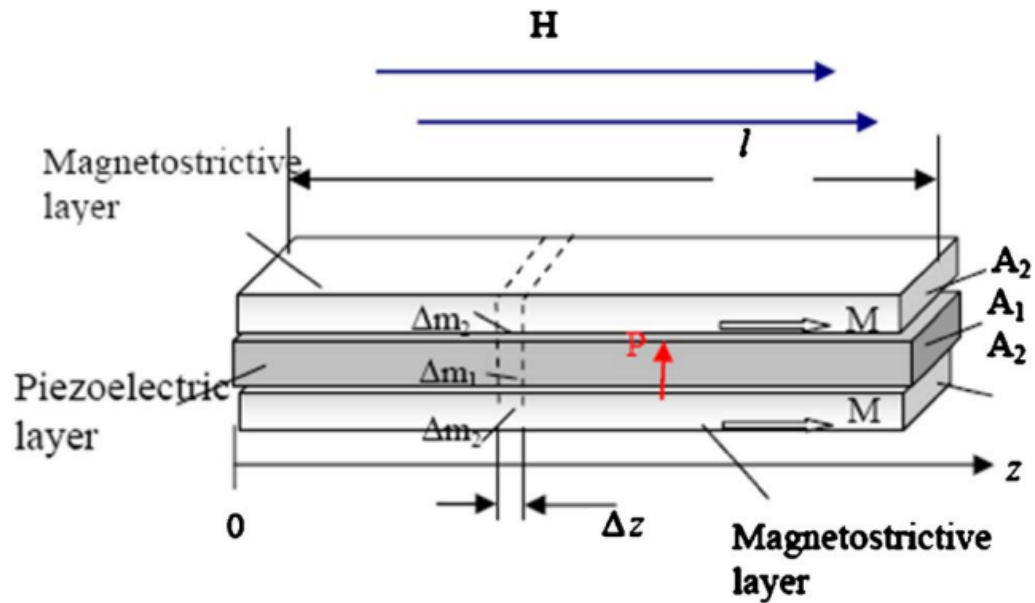


Figura 2.10: Exemplo de material compósito magnetoelétrico laminar [104].

$Pb(Zr,Ti)O_3$ , que apresenta um forte efeito piezoelétrico, e os materiais magnetostrictivos, tais como, ferritas  $NiFe_2O_4$  ou ligas de  $TbDyFe_2$  (Terfenol-D). Uma ampla revisão desse campo de pesquisa pode ser encontrada na referencia [101].

### Estrutura epitaxial

Na estrutura epitaxial ambos os efeitos, eletrônicos e deformação podem estar presentes, sendo de interesse particular as estruturas de óxidos de metais de transição devido à exibir uma variedade de propriedades. O acoplamento de deformação foi visto na interface epitaxial na estrutura de  $La_2Sr_1MnO_3/BaTiO_3$ , onde uma grande resposta magnética foi associada a mudanças no domínio da estrutura  $FE$  do  $BaTiO_3$ , devido a aplicação de um campo elétrico [102]. Estudo similares, demonstraram uma mudança, reversível, dentro das propriedades magnéticas, quando, depositado um filme fino de  $Fe$  sobre o  $BaTiO_3$  [103], esta mudança na magnetização é devido a mudança na estrutura do  $FE$  quando aplicado campo elétrico ou temperatura ao composto. Sendo este estado limitado a não saturação do  $FM$ , pois quando o  $FM$  satura este efeito quase desaparece.

## 3 Junções túnel

### 3.1 Tunelamento quântico

Tunelamento quântico envolve a passagem de elétrons através de uma barreira de potencial maior do que a sua energia cinética [105]. Este efeito pode se ilustrado por uma barreira de potencial quadrada, da seguinte forma:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{se } -\infty < x < 0; \\ V_B & \text{se } 0 < x < a; \\ 0 & \text{se } a < x < +\infty. \end{cases}$$

em que  $V(x)$  é o potencial em função da posição  $x$ . Essa barreira de potencial está ilustrada na figura 3.1.

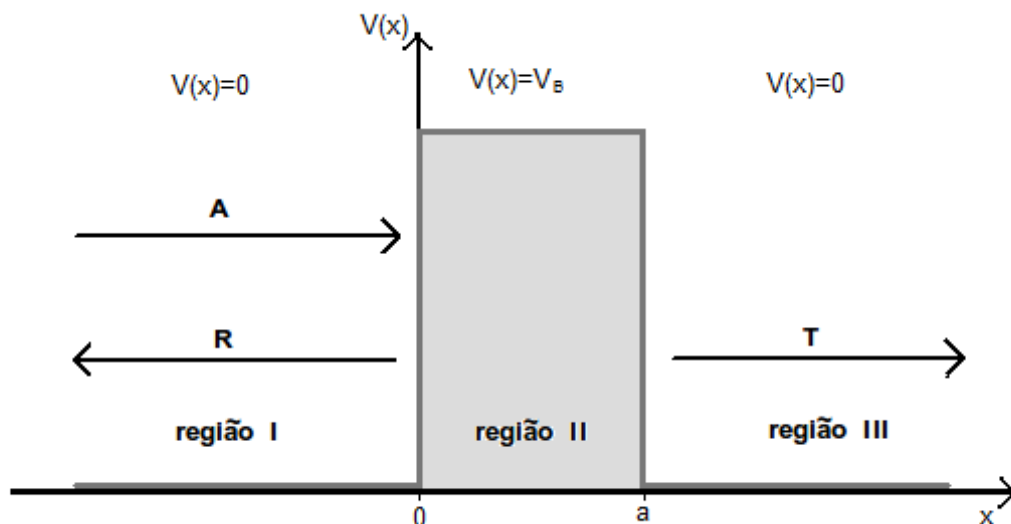


Figura 3.1: Barreira de potencia quadrado de altura  $V_B$  e largura  $a$  separando as regiões  $(-\infty < x < 0)$  e  $(a < x < +\infty)$ .

Em uma abordagem clássica, um elétron aproximando-se da barreira da esquerda para a direita, conforme a figura 3.1, será refletido pela barreira se sua energia  $E$  for menor que  $V_B$  (**R**)

e transmitido se  $E > V_B$  (T). Quanticamente há uma probabilidade finita de que o elétron seja refletido ou transmitido quando  $E < V_B$ . A razão para que isto ocorra, é o caráter quântico do elétron. A dinâmica quântica de partículas é descrita pela equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi \quad (3.1)$$

Vamos considerar o caso em que a energia do elétron é menor do que a barreira de potencial  $V(x) > E$ . Para a região onde  $0 \leq x \leq a$ , isto é, região II da figura 3.1, a equação de Schrödinger pode ser escrita

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \lambda^2 \Psi, \quad (3.2)$$

com  $\lambda^2 = \frac{2m(V-E)}{\hbar^2}$ .

Para região I e III, temos  $V(x) = 0$ , então a equação de Schrödinger fica da seguinte forma

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \mu^2 \Psi, \quad (3.3)$$

com  $\mu^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ .

As soluções gerais para estas equações diferenciais são as seguintes.

Para  $0 \leq x \leq a$ , região II na figura 3.1,

$$\Psi(x) = Ae^{\lambda x} + Be^{-\lambda x}. \quad (3.4)$$

Para  $-\infty < x < 0$ , região I,

$$\Psi(x) = A_I e^{i\mu x} + R e^{-i\mu x}, \quad (3.5)$$

onde  $A_I$  representa a onda incidente movendo-se da esquerda para a direita e  $R$  a onda refletida.

Finalmente para  $a < x < \infty$ , região III,

$$\Psi(x) = T e^{i\mu x}, \quad (3.6)$$

nesta região existe apenas um tipo de onda, a transmitida ( $T$ ), que move-se da esquerda para a direita.

A partir desta soluções, podemos atribuir ao elétron uma probabilidade de reflexão  $R$  e de transmissão  $T$ , dadas por,

$$R = \frac{|R|^2}{|A_I|^2} \quad (3.7)$$

e

$$T = \frac{|T|^2}{|A_I|^2}, \quad (3.8)$$

sendo satisfeita a seguinte relação entre estas duas quantidades.

$$R + T = 1 \quad (3.9)$$

Para  $E < V$ , isto é, energia total da partícula menor que a barreira de potencial, temos as seguintes autofunções,

$$\Psi(x) = \begin{cases} A_I e^{i\mu x} + R e^{-i\mu x} & \text{se } -\infty < x < 0; \\ B e^{-\lambda x} + B' e^{\lambda x} & \text{se } 0 < x < a; \\ T e^{ikx} & \text{se } a < x < +\infty \end{cases}$$

Utilizando as condições de continuidade da função de onda e suas derivadas nos pontos  $x = 0$  e  $x = a$ , chegamos a probabilidade de tunelamento, dada por:

$$T \approx \left[ \frac{16E(V-E)}{V^2} \right] e^{-2\lambda a} \quad (3.10)$$

sendo

$$\lambda = \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar}$$

Esta aproximação para a probabilidade de tunelamento é válida quando  $e^{-2\lambda a} \ll 1$ . Quando este for o caso, temos a predominância de um decaimento exponencial dentro da barreira e a probabilidade de tunelamento dada por  $e^{-2\lambda a}$ , que depende tanto do parâmetro de penetração  $\lambda$  quanto da espessura da barreira  $a$ .

## 3.2 Junções túnel magnéticas

O primeiro sistema artificial, onde o efeito de tunelamento quântico foi identificado como sistema de transporte, foi em grãos metálicos de  $Ni$ ,  $Pt$  e  $Au$  depositados sobre substrato de vidro [106], em meados da década de 50. Nestes sistemas também foi demonstrado que o tunelamento

é diferente, quando temos spin para cima ou spin para baixo. Esta dependência do spin foi revelada através do efeito de magnetorresistência túnel (*TMR*), observada em granulares de *Ni* dispersos sobre uma matriz de *SiO<sub>2</sub>* [107]. Anos após, o efeito de tunelamento, foi detectado em junções túnel planares com eletrodos metálicos supercondutores, separados por uma fina camada de óxido, para o estudo do *gap* de energia em supercondutores e metais normais [108].

Tunelamento também foi utilizado, para estudo das densidades de estados (*DOS*), o qual foram medidas, através da condutância de tunelamento ( $dI/dv$ ), em junções de *Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag*, em função da tensão (*V*), para diversos campos magnéticos externos (*H*) aplicados [109], conforme figura 4.7.

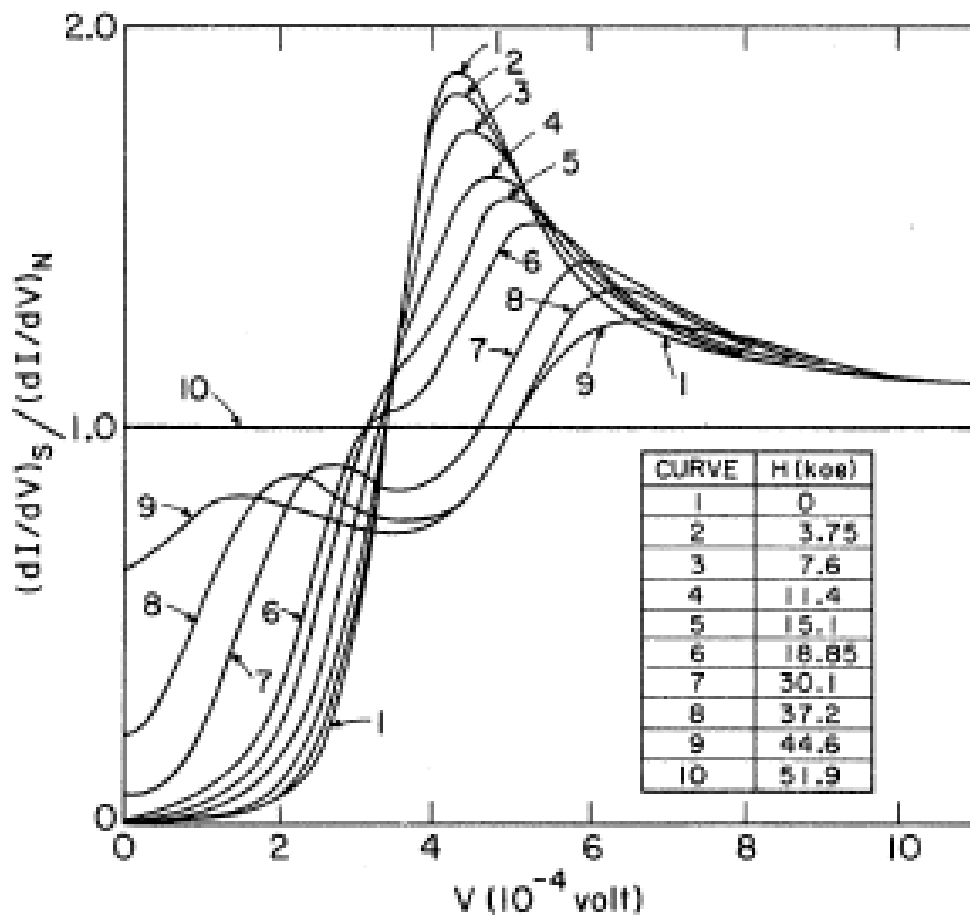


Figura 3.2: Valores experimentais da condutância supercondutora em função da tensão *V* para vários valores de campo *H*. [109]

Uma junção túnel magnética (*MTJ*) consiste de duas finas camadas de materiais ferromagnéticos e/ou ferrimagnéticos, separados por uma fina camada isolante, na qual forma a barreira túnel. Quando uma diferença de potencial é aplicada sobre a barreira, e um fluxo de corrente finita atravessa a barreira, o transporte é dado por tunelamento quântico.

Esta transmissão de elétrons através da barreira túnel, apresenta uma dependência expo-

nencial com a corrente túnel e a espessura da barreira [110, 111, 112]. Do ponto de vista para dispositivos, isto é muito interessante, pois a resistência da *MTJ* pode variar por várias ordens de grandeza, mudando pouco a espessura do dielétrico. Além disso, para muitas aplicações, o que interessa é a relação sinal-ruído da banda de frequência de interesse [113], onde que esta determina a sensibilidade da *MTJ*.

Para *MTJ's*, a magnitude da corrente túnel depende da orientação relativa da direção de magnetização dos seus eletrodos ferromagnéticos. Portanto podemos definir a magnetorresistência túnel (*TMR*) como

$$TMR = \frac{I_{mx.} - I_{mn.}}{I_{mn.}} \quad (3.11)$$

onde  $I_{mx.}$  e  $I_{mn.}$  são as correntes máximas e mínimas dentro da *MTJ*. Para uma *MTJ*, com eletrodos ferromagnéticos convencionais, tais como, Co, Fe, e Ni o fluxo de corrente é máxima (mínima), quando as direções de magnetizações nos eletrodos são paralelas (antiparalelas).

A origem da *TMR* foi demonstrada por Julliere [1], usando um simples modelo de transporte. Este modelo apresenta dois pressupostos importante:

1. O elétron não muda o sentido e a direção do spin durante o tunelamento;
2. A corrente de tunelamento é levada por dois canais de condutância independentes, cujos portadores são os elétrons com "spin" para cima ou para baixo. Sendo a corrente total a soma das correntes através dos dois canais independentes, como o modelo para duas corrente [114].

Na figura 3.3, estão representadas as densidades de estados (*DOS*) para uma *MTJ*, quando a direção de magnetização dos eletrodos ferromagnéticos são paralela 3.3(a) e anti-paralela 3.3(b).

A corrente túnel é composta por elétrons, em estados com energia próxima ao nível de Fermi. A fim de conservar a direção de spin durante o processo de tunelamento, o elétron que atravessa a barreira com spin para cima ou spin para baixo deve ser aceito pelo mesmo estado de spin no outro lado, isto é, o número de elétrons que podem tunelar através da barreira é limitado pelo número de estado preenchidos em um dos eletrodos e pelo número de estados vazios do outro eletrodo.

O fluxo das correntes de tunelamento, através de uma junção, para estados paralelos (majoritários) e anti-paralelos (minoritários), é dada por:

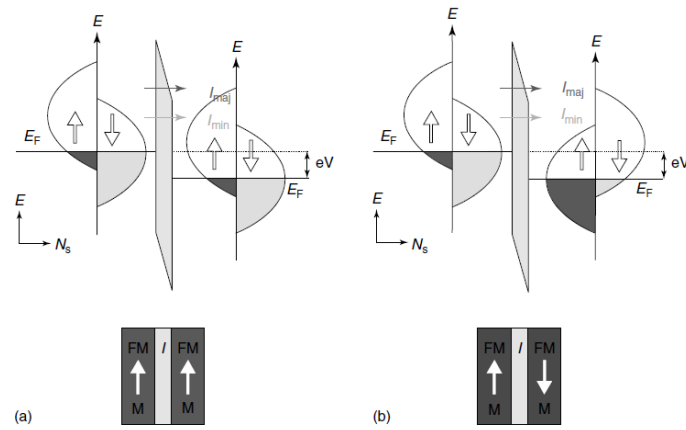


Figura 3.3: Esquema ilustrativo do processo de tunelamento a) configuração paralela e b) anti-paralela. Figura adaptada da referência [115]

$$\begin{aligned}
 I_P &\propto N_{\uparrow}^L N_{\uparrow}^R + N_{\downarrow}^L N_{\downarrow}^R \\
 I_{AP} &\propto N_{\uparrow}^L N_{\downarrow}^R + N_{\downarrow}^L N_{\uparrow}^R,
 \end{aligned}
 \tag{3.12}$$

onde  $N_{\uparrow\downarrow}^{LR}$  são as densidades majoritárias ( $\uparrow$ ) e minoritárias ( $\downarrow$ ) para os estados de spin próximos ao nível de energia de Fermi e,  $R$  e  $L$  são representações dos eletrodos (figura 3.3). Observando as equações 3.12, temos que a  $I_P$  é muito maior que a  $I_{AP}$ . Esta diferença, dentro das correntes, é a origem do efeito de magnetoresistência túnel ( $TMR$ ).

Assim, podemos reescrever a equação de  $TMR$ , utilizando as equações 3.11 e 3.12, ficando

$$TMR = \frac{I_P - I_{AP}}{I_{AP}} = \frac{2P_L P_R}{1 - P_L P_R}
 \tag{3.13}$$

onde  $P_i = \frac{N_{\uparrow}^i - N_{\downarrow}^i}{N_{\uparrow}^i + N_{\downarrow}^i}$ ,  $i = L, R$ , é a polarização de spin dos eletrodos ferromagnéticos, e  $N_{\uparrow\downarrow}^i$  as densidades de estados ( $DOS$ ) dos eletrodos próximo ao nível de energia de Fermi. Ficando evidente na equação 3.13, que a razão de  $TMR$  é proporcional a polarização de spin ( $P_{spin}$ ) dos eletrodos ferromagnéticos.

Uma descrição teórica para a  $TMR$  foi proposta por Slonczewski [116]. Neste modelo, foi incluso o efeito da barreira isolante sobre o efeito de  $TMR$ , a corrente de tunelamento agora depende da altura e da espessura da barreira isolante, sendo estes agora considerados finitos. O eletrodos ferromagnéticos foram tratados como a aproximação de elétrons livres, com duas bandas separadas para cada direção de spin. A função de onda para cada eletrodo, agora pode penetrar dentro da barreira. Consequentemente, um fator adicional surgiu na polarização de spin, sobre a interface barreira/eletrodo. Assim, a efetiva polarização de spin fica pode ser ex-

pressa da seguinte forma

$$P_{ef} = P_{spin}A(-1 < A < 1), \quad (3.14)$$

onde  $A$  é uma constante que depende da altura, da espessura da barreira, e das  $DOS$  dos eletrodos. Neste caso, se consideramos a altura da barreira e/ou a espessura da barreira como sendo infinita, recuperamos o modelo de Julliere's.

Embora o modelo de Slonczewski não leve em conta outras complicações, tais como, a estrutura do multibanda para eletrodos ferromagnéticos, estrutura de banda complexa para o isolante, as interações elétron-elétron, a emissão e absorção de ondas de spin, e os processos de tunelamento inelásticos, ele ainda fornece uma base razoável para o tunelamento dependente de spin em  $MTJ$ 's. A fim de incluir efeitos de estrutura de banda, é necessário incluir nos cálculos de primeiros-princípios as estruturas eletrônicas. Todavia, mesmo utilizando um método tão elaborado, é difícil prever, com precisão a relação de  $TMR$  de uma maneira quantitativa, pois como se sabe, a corrente de penetração depende de defeitos e impurezas dentro da barreira, bem como da rugosidade das camadas nas interfaces, que são difíceis serem incluídas mesmo em cálculos numéricos.

O primeiro experimento de sucesso em  $MTJ$  foi obtido por Julliere (1975), onde ele utilizou uma junção de  $Fe/Ge/Co$ , medindo uma  $TMR$  de 14% há uma temperatura de 4,2k [1]. Após, a descoberta de Julliere, surgiram vários outros tipos de barreira, tais como, óxido de níquel ( $NiO$ ) [117], óxido de gadolínio ( $GdO_x$ ) [118], óxido de alumínio ( $AlO_x$ ) [119, 120], onde foram explorados por quase 20 anos, com uma observação do efeito de  $TMR$  muito modesta, há temperatura ambiente. Em 1995, grupos reportam uma  $TMR$  de aproximadamente 10% a temperatura ambiente, onde eles utilizaram barreiras de  $AlO_x$  ( materials amorfos) e eletrodos de  $Fe$  e  $Co$  [121, 119]. Este resultado, despertou um grande interesse na comunidade científica, devido as possibilidades para aplicações tecnológicas. Poucos anos mais tarde, houve um aumento na razão da  $TMR$  em  $MTJ$ , com barreira de  $AlO_x$  e eletrodos de  $CoFe$  para uma porcentagem de 60%, e de até 70% para eletrodos amorfos, com pequenas quantidades de B, Zr ou Hf imerso na liga de  $CoFe$  [2, 3].

Em 2001, Mathon e Butker[4, 5], previram para uma junções túnel de  $Fe/MgO/Fe$  com crescimento epitaxial da barreira de  $MgO$ , uma razão para a  $TMR$  acima de 1000%. A explicação para esta razão é baseada na coerência do tunelamento dependente de spin para  $MTJ$  com crescimento epitaxiais da barreira de  $MgO(100;001)$ .

Em 2004 os grupos de Yang e Yuasa [6, 7] mediram uma  $TRM$  de aproximadamente 200% a



temperatura ambiente em uma junção de  $Fe/MgO/Fe$ , chegando nos dias atuais a uma  $TMR$  de aproximadamente 600% a temperatura ambiente para  $MTJ$  de  $CoFeB/MgO/CoFeB$ . O efeito de  $TMR$  gigante está ligado à estrutura cristalográfica  $bcc(001)$  da barreira túnel de  $MgO$  e ao acoplamento das funções de onda (estados de Bloch) na interface barreira/eletrodo.

Motivando intensas pesquisas, devido ao impacto em diversas áreas tecnológicas, tais como, de armazenamentos de dados e informações, entre elas temos: os cabeçotes de leitura para HDD de ultra fina densidade, memórias de acesso aleatório magnetorresistiva (MRAM) [122, 123]"e memórias de acesso aleatório por transferência de torque por spin (SPRAM), entre outras.

### 3.2.1 Dependência da TMR com a tensão aplicada

A dependência da  $TMR$  com a tensão aplicada, deve ser simétrica em relação as tensões positivas e negativas, quando os eletrodos ferromagnéticos são idênticos e a barreira isolante for simétrica.

A  $TMR$  para  $MTJ$ , decresce com o aumento da tensão de bias e, com o aumento da temperatura. Isto pode ser explicado, através de um tunelamento inelástico por fônons e mágnons, entre as interfaces dos eletrodos ferromagnéticos e a barreira isolante. Isto também pode ocorrer, em consequência de impurezas tanto nas interfaces como no interior da barreira de potencial, levando há uma inversão do spin no elétron e, assim, diminuindo a polarização de spin na corrente túnel.

É muito importante, esclarecer, a relação entre a condutância túnel e a estrutura de interface existente em uma  $MTJ$ . Para isso foram utilizadas inúmeras técnicas, sendo a técnica de espectroscopia de tunelamento inelástico de elétrons ( $IETS$ ) [124] a que melhor obteve resultados. A  $IETS$  permite comparar a derivada da condutância com as  $DOS$  dos mágnons da barreira. Ela tem sido amplamente utilizada para estudar a estrutura eletrônica de compostos químicos complexos incorporados a barreira túnel, bem como o detalhamento da natureza eletrônica nas interfaces das junções túnel.

Derivadas de ordem superior da condutância versus a tensão, muitas vezes revelam picos de energias correspondentes aos canais de tunelamento inelástico, onde os elétrons incidentes perdem energia dentro da barreira ou na interface barreira/eletrodo.

Uma típica medida de  $IETS$  é mostrada na figura 3.4 para barreiras de  $Al_2O_3$  e  $MgO$ . O sinal de  $IETS$  para a configuração anti-paralela ( $AP$ ) comparado ao sinal da configuração paralela ( $P$ ) é maior e mais sensível ao espalhamentos dependentes de spin, indicando que as excitações inelásticas no "spin-flip" é dominado pela configuração  $AP$ .

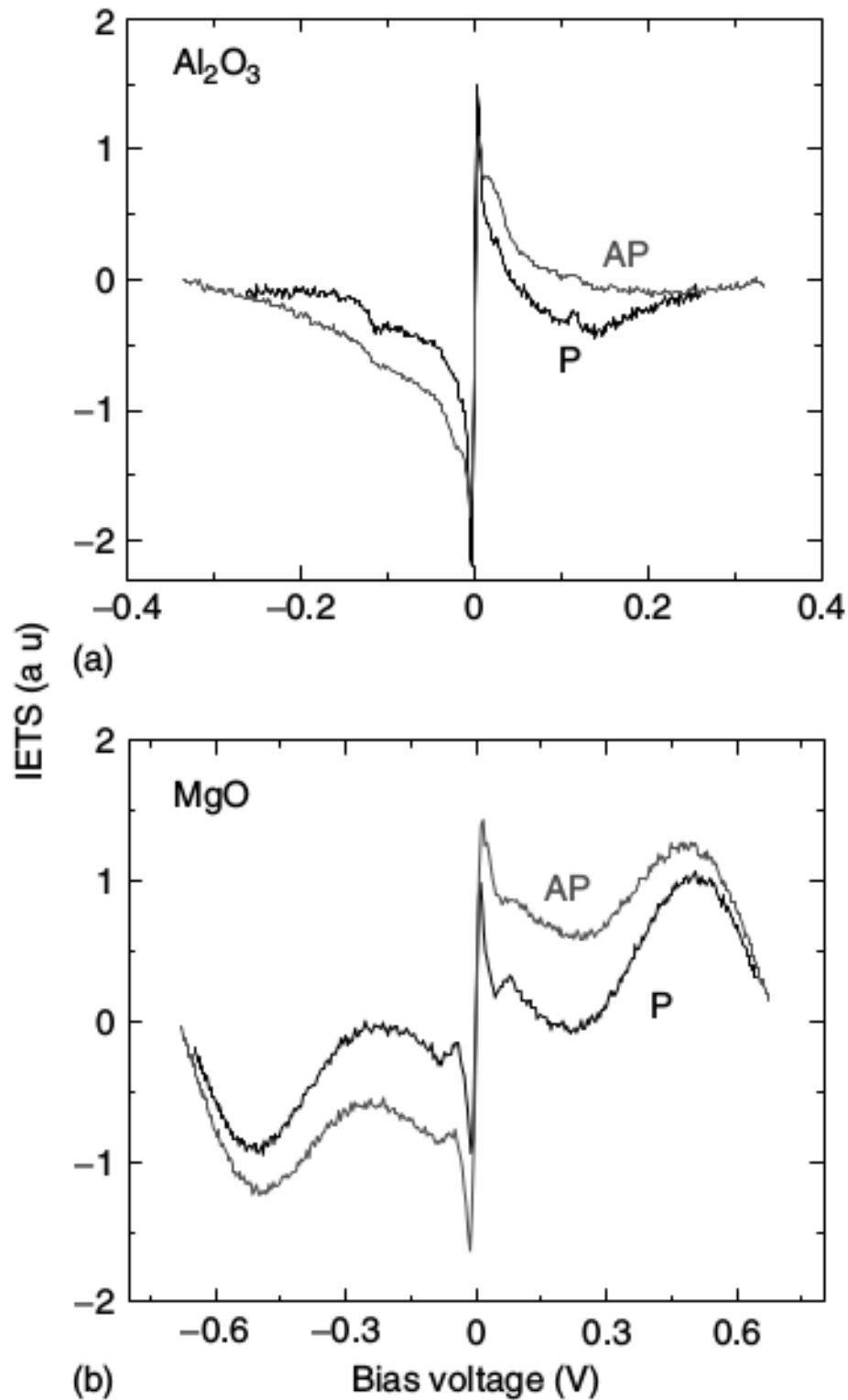


Figura 3.4: Espectroscopia de tunelamento inelástico de elétrons para (a)  $CoFe/AlO_x/CoFe$  e (b)  $CoFe/MgO(100)/CoFe$  medido a 2.8K. Figura adaptada da referencia [115]

Para barreira de  $Al_2O_3$ , (ver figura 3.4(a)) um espectro típico de fônons é observado para

$Al$  ( $33mV$ ) e os modos óticos longitudinais para  $Al - O$  em  $20$  e  $120mV$ . Para o caso de uma barreira de  $MgO$  o espectro típico de fônons esta em  $27mV$  e os modos de superfícies da ótica longitudinal em  $83mV$ .

É possível observar na figura 3.4, há presença de picos, grandes, em torno de zero bias para ambas as orientações, isto resulta da excitação de mágnons [125, 126] nas interfaces barreira/eletrodos magnéticos.

Segundo modelo de excitação de mágnons os elétrons de tunelamento com energia acima do nível de Fermi, devido ao aumento da tensão aplicada, produzem excitações coletivas dos spins locais (mágnons) na interface barreira/eletrodo sendo parcialmente responsáveis pela diminuição da  $TMR$  e do efeito de anomalia da tensão zero.

Como os mágnons são quase-partículas de spin 1, a criação e aniquilação de um mágnon durante a colisão com um elétron inverte o spin do elétron e este acabará tunelando em outro estado vazio no outro eletrodo. Este processo de espalhamento inelástico por inversão de spin aumenta diretamente com a tensão aplicada, sendo que a DOS para elétrons com spin para cima e spin para baixo também é invertida para todos os elétrons que foram espalhados em colisão com mágnons [127] Sendo a excitação por mágnons o processo dominante para a redução de  $TMR$  com a tensão aplicada.

### 3.3 Junções túnel ferroelétricas e multiferróicas

Apesar da diversidade de materiais utilizados em junções túnel, uma característica comum, à quase todas as junções túnel, é que elas são baseadas em barreiras dielétricas não polares. No entanto, podemos ter um outro conceito de junções túnel, utilizando materiais piezoelétricos e/ou ferroelétricos, o que nos leva, a junções túnel ferroelétricas ( $FTJ$ ) e junções túnel multiferróicas ( $MFTJ$ ). Junções túnel multiferróicas envolvem um novo conceito para dispositivos multifuncionais, que explora a capacidade de controlar tanto o tunelamento de elétrons como o de spin via polarização ferromagnética e ferroelétrica. Nesta seção, discutiremos primeiro as junçãoe túnel ferroelétricas ( $FTJ$ ) como pré-requisito para as junçãoe túnel multiferróicas.

#### 3.3.1 Junções túnel ferroelétricas

Propriedades funcionais de junções túnel, podem ser melhoradas, através da utilização de material ferroelétrico como barreira túnel, levando há uma junção túnel ferroelétrica ( $FTJ$ ) (na figura 3.5(b) pode-se observar um esquema para esta junção). Materiais ferroelétricos são

caracterizados por apresentarem uma polarização elétrica espontânea. Sendo possível alternar, sua polarização, entre duas orientações estáveis, aplicando um campo elétrico externo  $E_{ext}$ . A reversão da polarização em uma *FTJ*, conduz há uma mudança da resistência na junção, este fenômeno é conhecido como eletrorresistência túnel (*TER*).

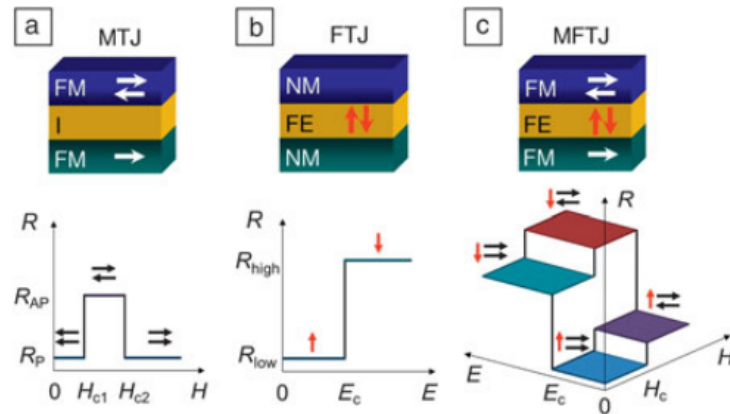


Figura 3.5: Esquema mostrando diferentes tipos de junções túnel (a) junções túnel magnéticas, (b) junções túnel ferroelétricas e (c) junções túnel multiferróicas. Na parte inferior do esquema temos a resposta da resistência magnética ( $H$ ) e elétrica ( $E$ ) para estas junções. As setas horizontais e verticais indicam as orientações das polarizações magnética e elétrica. Esquema adaptado da referência [128].

A ideia preliminar para *FTJ* foi proposta por Esaki et.al em 1971 [129]. No entanto, não havia tecnologia suficiente para fabricação de filmes finos *FE*, que pudessem ser utilizados como barreira túnel. Acreditava-se que a espessura crítica, para que ocorresse o efeito de ferroeletricidade, seria muito maior do que a espessura necessária para que ocorra o efeito de tunelamento quântico. A descoberta de ferroeletricidade em filmes finos [130, 131, 132, 133], abriu a possibilidade para a fabricação de *FTJ*.

A origem da *TER* está ilustrada na figura 3.6, na qual mostra uma simples estrutura de banda com uma barreira ferroelétrica.

Existem três mecanismos, os quais são responsáveis pelo efeito de *TER*, resultando em uma mudança na polarização ferroelétrica: o potencial eletrostático, a mudança do coeficiente de transmissão através da interface e a deformação associado a resposta piezoelétrica.

Zhuravlev et. al. [138] usando um simples modelo para uma barreira ferroelétrica entre dois eletrodos metálicos diferentes ( $M_1$  e  $M_2$ ), mostraram que a reversão da polarização na barreira, produz uma mudança no potencial eletrostático ( $\phi_E$ ) da *FTJ*, resultando em uma mudança na resistência da junção. Ferroeletricidade, em nanoescala, é fortemente afetada pelas ligações de interface, entre os átomos metálicos dos eletrodos e os átomos da barreira ferroelétrica. Se as ligações na interface forem extremamente fortes, a presença da interface vai impor restrições ao deslocamento ferroelétrico, uma vez que os átomos que estão no limite da barreira *FE*, estão

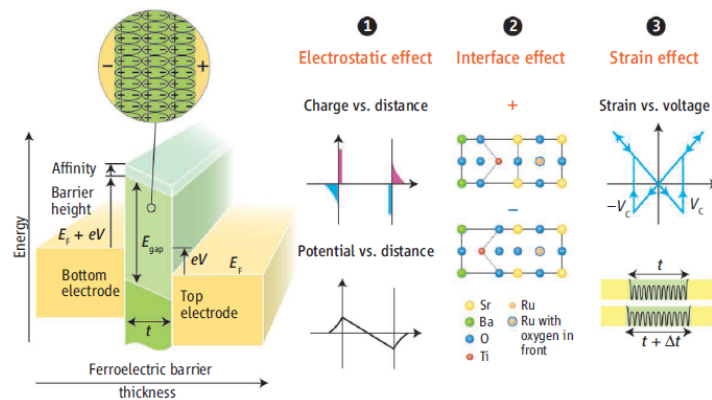


Figura 3.6: Mecanismos que afetam a condutância túnel em FTJ (a) potencial eletrostático (b) mudança do coeficiente de transmissão através da interface e (c) deformação associado a resposta piezoelétrica. Figura adaptada da referência [128]

ligados aos átomos dos eletrodos, afetando o deslocamento de outros elétrons, criando assim, uma polarização não homogênea e, mudando a resistência na junção [135]. Finalmente, a relação do efeito de piezoelectricidade sobre uma barreira ferroelétrica através da aplicação de uma deformação sobre a junção. Cálculos de primeiros princípios mostram que a voltagem (tensão) é dependente da deformação, modificando a relação da curva  $I \times V$ , devido a alterações induzidas pela deformação, na espessura da barreira, na massa efetiva dos elétrons e da posição da banda de condução, alterando a polarização da barreira ferroelétrica mudando a sua resistência [136].

Experimentalmente [137], um protótipo de junção demonstrou um comportamento histerético para a resistência, (figura 3.7), no entanto, a origem deste efeito ainda não estava totalmente esclarecida.

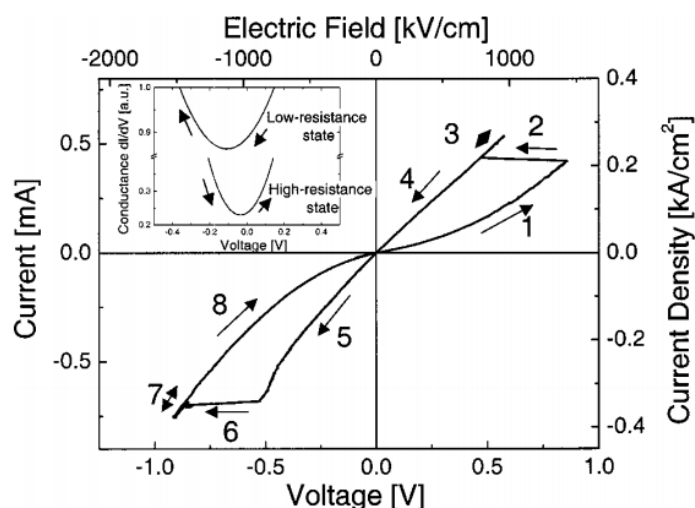


Figura 3.7: Curva  $I \times V$  para uma espessura de barreira de  $6\text{nm}$  de  $\text{PbZr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ , mostrando a curva de histerese para uma medida de resistência. No insert temos a curva de condutância para baixas e altas tensões. Figura adaptada do artigo [137]

Muitos óxidos ferroelétricos exibem mudança da resistência, o principal problema é a cor-

relação entre a polarização  $FE$  e a condutância de tunelamento. Recentemente alguns grupos relataram observações experimentais do efeito de  $TER$  associada a uma mudança de polarização  $FE$  em filmes de  $BaTiO_3$  e/ou  $Pb_{1-x}Zr_xTiO_3$  [139, 140, 141]. A correlação entre a orientação de polarização e de condutância túnel é evidente na figura 3.8, ela mostra resultados de medidas locais, usando um microscópio de força piezoelétrica ( $PFM$ ) (ver figura 3.8(c)) em conjunto com um microscópio de força atômica de condução ( $C-AFM$ ) (figura 3.8(d)).

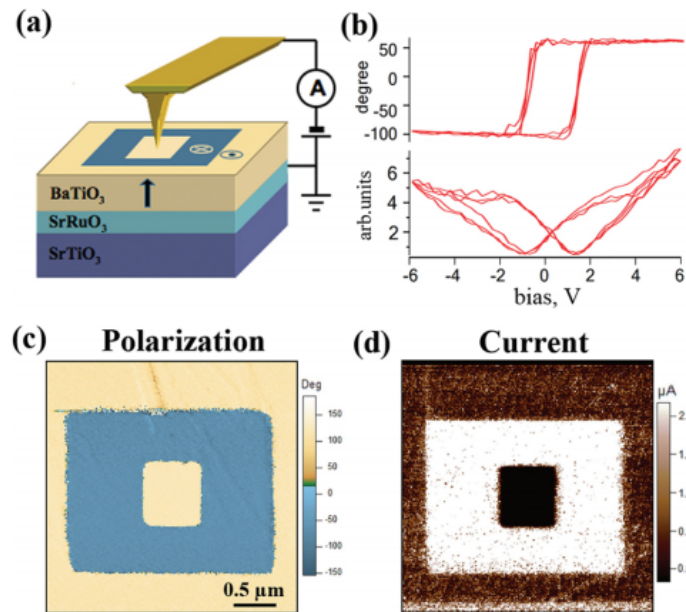


Figura 3.8: Em a) temos uma ilustração do aparato experimental de PFM/C-AFM utilizado para o estudo do efeito de  $TER$ , b) medidas locais utilizando a técnica de PFM sobre um filme fino de  $BaTiO_3$  (na parte de cima temos o sinal de fase, e na parte de baixo sinal de amplitude normalizados), c) apresenta a imagem de polarização por PFM para uma aplicação de 3V (em azul, temos uma polarização na parte superior do filme e em amarelo na parte inferior do filme) e d) é uma mapa da corrente túnel medida sobre a região da figura c) [139].

Estes resultados experimentais, provaram o conceito de  $FTJ$  e, mostraram a capacidade de armazenamento de informações para filmes finos nanoestruturados de materiais  $FE$ .

### 3.3.2 Junções túnel multiferróicas

Junções túnel multiferróicas nada mais é que uma  $FTJ$  com eletrodos  $FM$  e/ou uma junção túnel magnética ( $MTJ$ ) com barreira túnel  $FE$  e/ou piezoelétrica. Como se sabe, a corrente túnel em  $MTJ$  é dependente da polarização de spin. Como consequência, a polarização da corrente túnel depende a orientação relativa da magnetizações nos dois eletrodos e isto nos leva a uma  $TMR$ . Em uma  $MFTJ$ , o efeito de  $TER$  e  $TMR$  coexistem, como foi predito por Zhuravlev et. al. [138]. Esta combinação apresenta novas possibilidades, por exemplo, a resistência da junção será sensível ao alinhamento magnético dos eletrodos ( $TMR$ ), mas também há direção de polarização da barreira ( $TER$ ). Desta forma, as  $MFTJ$  apresentaram um dispositivo com

quatro estados (figura 3.5(c)), onde a resistência pode ser mudada tanto pela aplicação de campo magnético ( $H$ ) como pela aplicação de campo elétrico ( $E$ ) [135, 142, 143].

Cálculos de primeiros princípios mostram que os deslocamentos  $FE$  afetam de forma diferente a transmissão na interface para as orientações magnéticas paralela e antiparalela dos eletrodos. Como se sabe, o controle da polarização de spin nas interfaces é importante para  $MTJ$ 's. Então,  $MFTJ$  com interfaces assimétricas (eletrodos), poderia levar ao controle da  $TMR$  aplicando-se um campo elétrico. De fato, este processo foi previsto para uma junção  $SrRuO_3/BaTiO_3/SrRuO_3$ , um sistema que apresenta quatro estados. O efeito de  $TMR$  é devido a a conservação da simetria da função de onda para a interface epitaxial entre  $SrRuO_3/BaTiO_3$ . Então, estados com spin majoritários decaem dentro da barreira de acordo com a simetria  $\Delta_1$ , enquanto estados com spin minoritários decaem com simetria  $\Delta_5$ , obtendo-se uma perfeita correspondência entre simetria e spin (figura 3.9(c)). Para a configuração magnética em paralelo, ambos os canais de spin contribuem para a condutância. E a configuração magnética antiparalela é fortemente suprimida, devido a incompatibilidade da simetria.

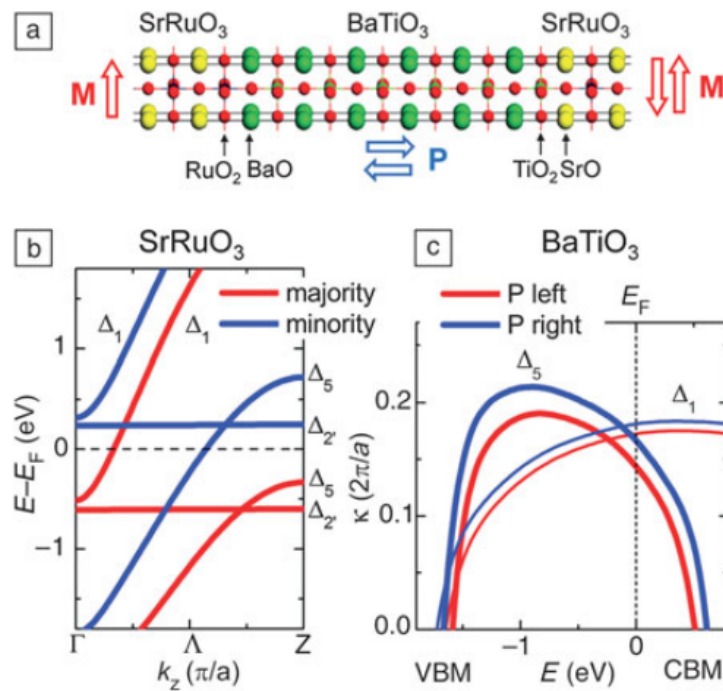


Figura 3.9: (a) estrutura atômica para uma  $MFTJ$  ( $SrRuO_3/BaTiO_3/SrRuO_3$ ) com diferentes terminações de interfaces. As setas indicam as polarizações elétrica (vermelho) e magnética (azul). (b) bandas de polarização de spin ao longo da direção  $\langle 100 \rangle$  do  $SrRuO_3$ . (c) constantes de decaimento para o  $BaTiO_3$  para estado de polarização esquerdo (vermelho) e direito (azul) como uma função de energia. figura adaptada da referência [128].

Já o efeito de  $TER$  tem origem a partir da sequência das terminações nas interfaces assimétricas ( $RuO_2/BaO$  em uma das interfaces e  $TiO_2/SrO$  na outra interface), gerando uma polarização diferente quando a polarização do material ferroelétrico muda. Isto da origem a

uma alteração na amplitude da banda proibida do  $BaTiO_3$ , modificando a taxa de decaimento de tunelamento na barreira, resultando no efeito de *TER*. Há também, o efeito de polarização ferroelétrica para a polarização túnel de spin e *TMR*. As bandas  $\Delta_1$  e  $\Delta_5$  carregam os estados majoritários e minoritários do eletrodo  $SrRuO_3$ , deste jeito os estados são afetados diferentemente, quando a polarização ferroelétrica e a dependência exponencial do transporte túnel muda. Levando a uma significativa mudança na *TMR* [135].

Experimentalmente, o primeiro relato de uma *MFTJ* foi demonstrada por Garcia et. al [141]. Composta por um eletrodo de  $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ , para barreira túnel de  $BaTiO_3$  nas espessuras de  $1nm$  a  $3nm$  e o segundo eletrodo de  $Fe$ . Eles observaram uma grande *TMR* negativa (4k), isto refere-se a uma polarização de spin negativa para a interface  $Fe/BaTiO_3$  (Figura 3.10(a)). Através da aplicação de pulsos curtos de  $\pm 1V$ , foi observada uma mudança reversível da resistência túnel dependente da direção de polarização ferroelétrica, (figura 3.10(b)), e uma *TER* de aproximadamente 30%. Sendo o mais interessante a forte dependência da *TMR* com a direção da polarização ferroelétrica (figura 3.10(c)).

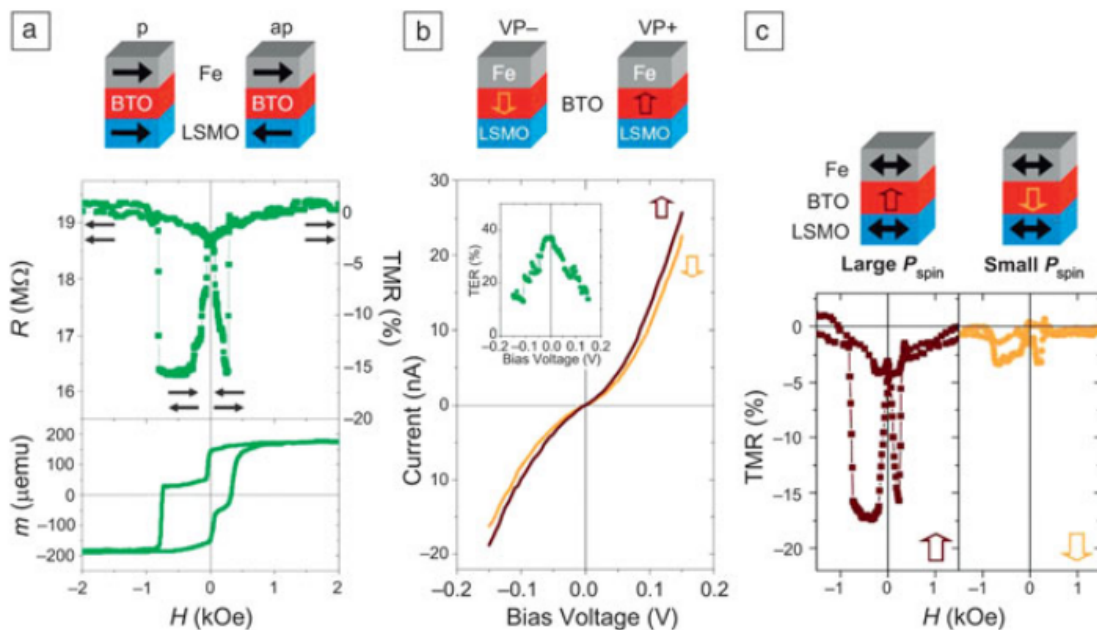


Figura 3.10: *TMR* e *TER* em uma junção de  $Fe/BaTiO_3/LSMO$ . (a) Resistência e momentos magnéticos em função do campo externo aplicado. (b) Curva  $I \times V$  medida a uma temperatura de 4k, medida em vermelho tensão aplicada ao eletrodo de baixo para o eletrodo de cima e medida em amarelo tensão aplicada ao eletrodo de cima para o de baixo. (c) *TMR* com corrente aplicada ao eletrodo de baixo para o eletrodo de cima (vermelho) e corrente aplicada ao eletrodo de cima para o de baixo (amarelo). Figura adaptada da referência [128].



## 4 Procedimentos experimentais

Foram produzidas amostras de acordo com o tipo de caracterização estrutural, magnética ou elétrica desejada. Sendo estas crescidas na forma de monocamadas, bicamadas, multicamadas e junções túnel (magnéticas e não-magnéticas) sobre substratos de silício ou vidro.

Foram realizadas medidas de difração e refletividade de raio-x (*XRD* e *XRR*), microscopia de força atômica (*AFM*), microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*), magnetometria de gradiente de campo alternado (*AGFM*), transporte eletrônico (*IxV*) e magnetorresistência túnel (*TMR*). Sendo parte destas medidas realizadas no Laboratório de magnetismo e materiais magnéticos - LMMM - UFSM e o restantes das medidas obtidas em colaboração com Laboratório de Filmes Finos (LFFS) do Departamento de Física da UFSC.

### 4.1 Produção das amostras

Todas as amostras foram produzidas pela técnica de desbastamento iônico (magnetron sputtering). Esta técnica consiste em acelerar íons balisticamente, através do fornecimento de energia (potência), contra à superfície de um material (alvo), provocando a emissão de átomos e aglomerados deste alvo em todas as direções, sendo que uma parte destes atinge o substrato, depositando-se e formando o filme. Os filmes foram depositados no sistema de deposição do Laboratório de magnetismo e materiais magnéticos (LMMM) na Universidade Federal de Santa Maria - UFSM e na Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, em colaboração com o Prof. Dr. Antônio Marcos Helgueira de Andrade do Instituto de física.

O LMMM conta com um equipamento de sputtering para deposição de filmes finos que utiliza o sistema de vácuo Balzers BAK 600. Como esquematizado na figura 4.1 Este equipamento é composto por:

- Uma bomba mecânica e uma difusora que em conjunto podem levar o sistema à pressão de base de  $8 \times 10^{-7}$  Torr;

- Sensores de pressão do tipo pirani e pennings para medidas de pressão em várias partes do sistema de bombas;
- Manômetro capacitivo de alta resolução Baratron MKS (0 a 100mTorr), para medidas de pressão durante a deposição;
- Circuitos de água para refrigeração da difusora e para resfriar e aquecer a câmara;
- Pistões pneumáticos Festo, alimentados por um compressor, responsáveis pela abertura e fechamento de registros de água, bem como no-break da válvula da difusora;
- Quatro canhões para alvos com diâmetro de 5,2cm, sendo dois da AJA e dois fabricados pela oficina mecânica do instituto de física da UFRGS, todos possuem conjunto de ímãs para a deposição por magnetron sputtering, e permitem arranjos compensados e não compensados de campo magnético;
- Quatro fontes de alimentação para os canhões, duas DC Advance Energy MDX500 e duas AC, uma RF5S RFPP e a outra AJA 600, com seus casadores de impedância e respectivos controladores;
- Controladores de fluxo de massa MKS 1179A, operando em faixas de 0 a 200 sccm ou de 0 a 20 sccm, utilizados para o controle da entrada de argônio, oxigênio ou nitrogênio;

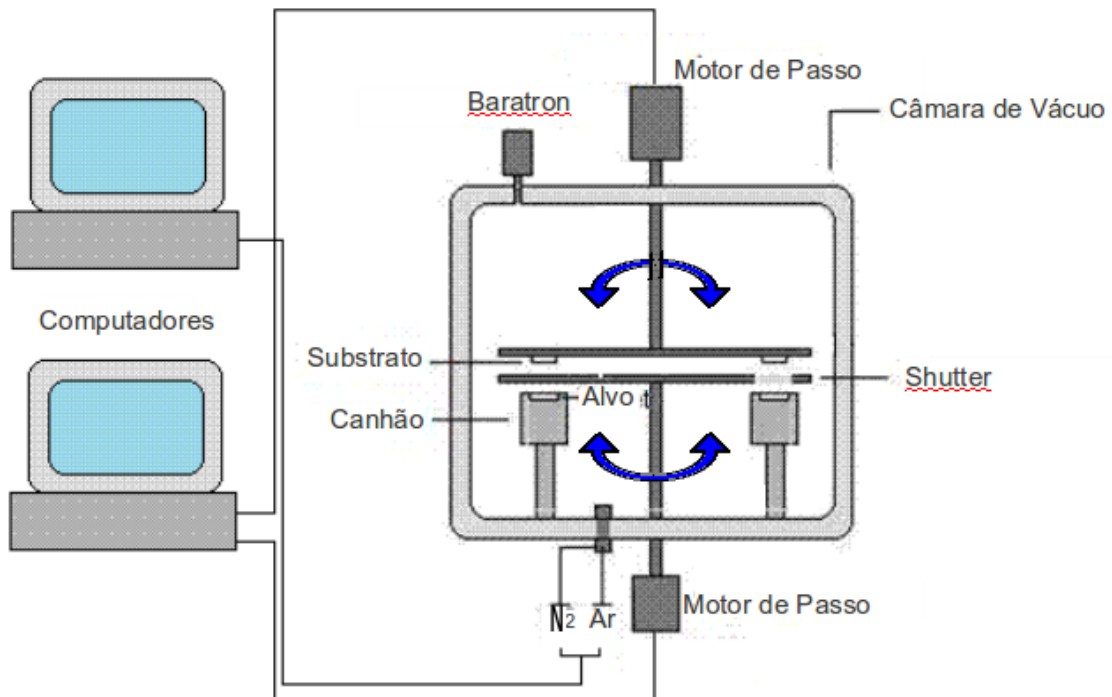


Figura 4.1: Esquema representativo da câmara de deposição do LMMM

- Porta substratos em forma de "cruz", disco ou retângulo vazado, para diferentes tipos de deposições, sendo estes controlados por motores de passo, permitindo uma deposição em movimento sobre os canhões;
- "Shutter", sendo este um disco de alumínio com abertura circular que permite ou não a exposição do substrato ao plasma;
- Aquecedor composto por lâmpadas halogenas conectada a um controlador de temperatura;
- Motores de passo SLO SYN Warner Electric, um com resolução de 40.000 passos/volta acoplado ao porta substrato e outro com 10.000 passos/volta conectado ao shutter;
- Computador responsável por controlar os motores de passo.

Foram depositados filmes finos na forma de monocamadas de várias espessuras, sob diferentes parâmetros de deposição, a fim de determinar a qualidade destes filmes e taxas de deposição para diferentes materiais. Para determinarmos a qualidade dos filmes de AlN foram realizadas medidas de caracterizações estruturais e morfológicas, tais como, difração de raio-x, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica e refletividade de raio-x. Após, todo o estudo efetuado sobre o crescimento de filmes finos simples (monocamadas) de AlN e materiais metálicos: magnéticos ou não-magnéticos, passamos ao estudo das bicamadas, para a verificação da compatibilidade do crescimento dos filmes de nitreto de alumínio sobre diferentes materiais a serem utilizados como eletrodos nas junções túnel. Com entendimento detalhado do processo de deposição sobre a qualidade das estruturas, crescemos multicamadas, com a finalidade de investigar novamente a qualidade estrutural do AlN, mas agora com espessuras muito menores, em torno de  $10\text{nm}$ , e característica magnética dos materiais utilizados como eletrodos para as junções túnel. Finalmente, as junções túnel, onde foram utilizadas máscaras de sombreamento para a fabricação de uma estrutura adequada para a realização das medidas de transporte.

#### **4.1.1 Nitreto de alumínio**

O processo de deposição para o nitreto de alumínio consiste em: com a câmara de deposição aberta e aquecida, o porta-substrato (com o substrato posicionado), o shutter, e o alvo metálico de alumínio são devidamente arranjados em seus devidos lugares e a fonte de potência conectada ao canhão. Para este caso o porta amostra (substrato) é um retângulo vazado possibilitando uma melhor dissipação de energia na forma de calor pela sua extensão. O porta substrato e o shutter

são aterrados, o aquecedor é conectado a fonte de alimentação e um termopar conectado em contato com o porta substrato para a leitura da temperatura durante o processo de deposição. Após, a câmara é fechada e, inicia-se o bombeamento, primeiramente pela bomba rotativa e logo que atinja a pressão de  $10^{-2}mbar$ , pela bomba difusora. Para pressões abaixo de  $10^{-6}mbar$  as paredes da câmara é resfriada, e mantém-se assim durante o processo de deposição.

Quando a pressão de base é alcançada, admite-se argônio (*Ar*) e nitrogênio (*N<sub>2</sub>*) na câmara, pois o AlN se dá por um processo reativo. Para a pressão de deposição é utilizada uma persiana na entrada da difusora. Ela é fechada parcialmente, por meio de uma válvula magnética até que a pressão medida pelo baratron seja a desejada (*2mtorr*). O próximo passo consiste em setar a fonte de alimentação e ligá-la, dando início ao plasma. É realizado um pré-sputtering, onde o shutter é mantido fechado por cerca de 20 minutos, enquanto é estabilizado o processo de absorção do nitrogênio pelo alumínio e, seja eliminada toda a camada de óxido nativo da superfície do alvo de alumínio e contaminações existentes.

A porcentagem de nitrogênio admitido é calculada através da relação dos fluxos dos gases, segundo a relação

$$\%N_2 = \frac{100 \times FIN_2}{FIAr + FIN_2}, \quad (4.1)$$

onde  $FIAr$  e  $FIN_2$  são respectivamente o fluxo de *Ar* e *N<sub>2</sub>*. O aquecedor então é ligado e após atingir a temperatura desejada o shutter é aberto sobre o canhão. O crescimento do filme fino de AlN é controlado pelos motores de passo que, por sua vez, são programados a priori. O shutter seleciona qual alvo é exposto ao porta-substrato, e o tempo de exposição do substrato ao plasma nos permite o controle da espessura da camada, uma vez que a taxa de deposição para o alvo e conjuntos de parâmetros seja previamente determinada. Para a deposição do AlN o porta-substrato é mantido parado sobre o canhão, pois como descrito acima, para obtermos a estrutura desejada necessitamos de temperatura constante ( $200^\circ C$ ) durante todo o processo de deposição. A otimização do processo de deposição do AlN será discutido mais adiante.

#### 4.1.2 Materiais magnéticos

Para a deposição dos materiais magnéticos foi utilizado um sistema de indução magnética, que consiste de ímãs permanentes de  $Nd_2Fe_{14}B_1$ , com pólos nas faces maiores, (ver figura4.2). O campo magnético na posição do substrato é de aproximadamente  $1,5kOe$ , paralelo ao plano do substrato e perpendicular à direção do movimento do porta-substrato sobre os canhões. Quando a pressão de base é alcançada, admite-se fluxo de argônio (*Ar*) à câmara.

O pré-sputtering é realizado por alguns minutos, para a remoção da camada oxidada e de alguma sujeira sobre a superfície. Para o crescimento dos filmes magnéticos o porta-substrato move-se sobre o canhão, este movimento é controlado pelos motores de passo que, por sua vez, são programados a priori. O shutter seleciona qual alvo é exposto ao porta-substratos. E a velocidade com que o porta-substrato passa através da região aberta do shutter permite o controle da espessura da camada magnética, uma vez que a taxa de deposição para cada alvo e conjunto de parâmetros seja previamente determinada.

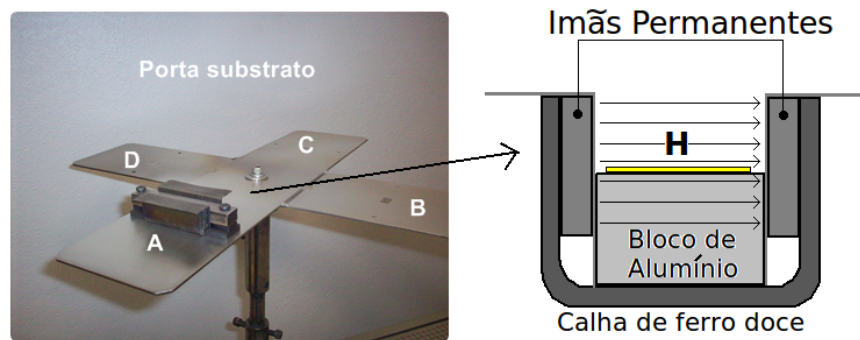


Figura 4.2: Porta-substrato em forma de cruz com o sistema de indução magnética acoplado.

## 4.2 Caracterização estrutural

### 4.2.1 Difração de raio-x, XRD

O equipamento disponível no LMMM (figura 4.3) trata-se de um difratômetro Bruker D8 Advance que possui goniômetro na geometria de Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ), tubo de raios-x com alvo de cobre e detector LinxEye de tiras de silício. Para selecionar apenas o comprimento de onda característico de uma transição eletrônica da camada L para a K de um átomo do alvo (emissão  $k_{\alpha}$  de cobre,  $\lambda=1,54056$ ), são utilizados filtros que absorvem o espectro contínuo e as outras emissões menos intensas características do cobre. O feixe ainda é colimado através da utilização de sollers e slits na saída do tubo e entrada do detector. Como a radiação é monocromática, um difratograma medido pelo equipamento nesta geometria constitui-se em uma varredura em ângulos da intensidade de radiação que chega ao detector. Como o porta-amostras é mantido fixo, o tubo e o detector são movidos por motores de passo de modo que o ângulo entre eles é sempre  $2\theta$ , conforme mostra a figura 4.3. Cada vez que o ângulo medido é tal que satisfaz a condição de interferência construtiva para raios refletidos por uma determinada famí-

lia de planos (hkl) do cristal, ou seja, para um determinado  $d$  e para o  $\lambda$  utilizado, a intensidade de radiação detectada aumenta e surge um pico de Bragg no difratograma.

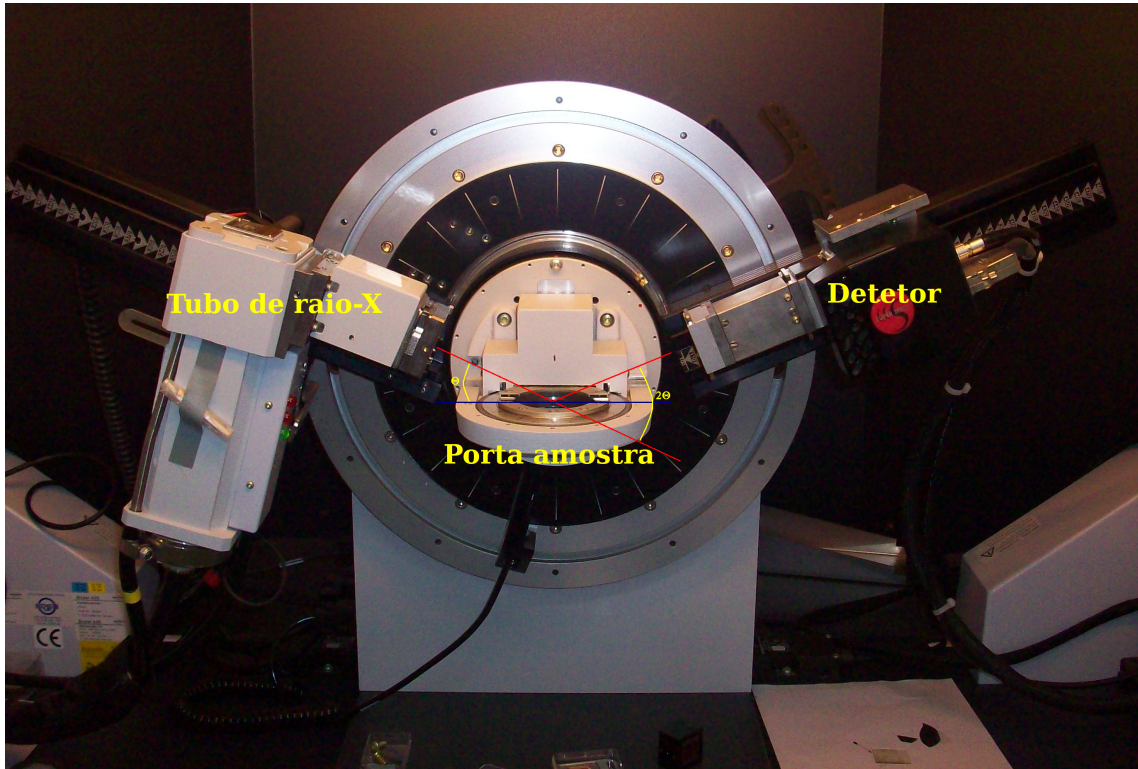


Figura 4.3: Difratograma Bruker, modelo D8 advance, na configuração  $\theta - 2$ .

Na formulação de Bragg para a difração de radiação por um cristal, considera-se que este seja formado por planos atômicos paralelos entre si e que sejam separados por uma distância  $d$  constante. Assim, para que um feixe seja refletido intensamente pelo cristal é necessário que um plano cristalino reflita parcialmente e especularmente a radiação incidente e que os raios refletidos por planos sucessivos interfiram construtivamente. A condição para que ocorra esta interferência construtiva é a famosa Lei de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4.2)$$

onde  $\theta$  é o ângulo de incidência do feixe,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação e  $n$  é um inteiro. Desta forma temos que, para que haja interferência construtiva entre raios refletidos por dois planos sucessivos, a diferença de caminho óptico percorrido entre os raios ( $2d\sin\theta$ ) deve ser igual à um número inteiro de comprimentos de onda. Esta lei é consequência direta da

periodicidade da rede cristalina e impõe uma correspondência estrita entre  $\theta$  e  $\lambda$ . Se incidirmos radiação branca sobre um cristal segundo um ângulo qualquer, ocorrerão feixes espalhados em ângulos bem definidos que correspondem às várias famílias de planos cristalinos com diferentes espaçamentos  $d$ . Por outro lado, se a radiação for monocromática e incidir segundo um ângulo qualquer, em geral não haverá feixe difratado.

O método de medição descrito acima é uma variação do conhecido como “Método do Pó ou de Debye-Scherrer”. Considerando que o cristal seja reduzido a um pó muito fino, cujos eixos cristalinos de cada um dos grãos são orientados aleatoriamente, a figura de difração produzida pelo pó é aquela que se obteria combinando todas as difrações possíveis para todas as orientações possíveis de um monocristal. Cada partícula do pó é um pequeno cristal orientado aleatoriamente com relação à direção do feixe incidente, de modo que cada família de planos (hkl) produzirá um pico de difração (um resultado idêntico é esperado para a figura de difração de um material policristalino). Assim, pela análise das posições angulares dos picos, é possível calcular os parâmetros de rede da célula unitária da estrutura cristalina. No entanto, a interpretação completa de um difratograma de pó depende também da análise da forma e intensidade dos picos difratados.

Dentre os fatores que determinam as amplitudes dos picos de Bragg estão o fator de forma atômico e o fator de estrutura geométrico. O primeiro é dado por um número que depende da densidade eletrônica dos átomos que constituem o cristal e de como tais elétrons são distribuídos no espaço. Em suma, o fator de forma atômico descreve a eficiência do espalhamento dos raios-x por um dado átomo numa certa direção e para uma determinada radiação, ou seja, depende do comprimento de onda da radiação incidente, do número atômico do átomo presente no cristal e do ângulo de espalhamento. Por sua vez, o fator de estrutura geométrico está relacionado ao espalhamento coerente por todos os átomos da estrutura, levando em conta os vários tipos de átomos presentes no cristal e também as posições que estes ocupam na célula unitária. Em certas estruturas cristalinas é possível, então, que algumas linhas de difração estejam muito atenuadas ou mesmo ausentes, embora permitidas pela condição geométrica de Bragg. Estes fatores permitem que dois difratogramas de compostos diferentes, embora que possuam células unitárias e parâmetros de rede semelhantes, sejam completamente distintos. Desta forma, conhecendo o padrão de difração de pó para uma determinada fase cristalina pode-se identificá-la em amostras desconhecidas e, analisando a intensidade relativa dos picos de difração em comparação com a ficha cristalográfica padrão, é possível perceber se existe alguma direção preferencial de crescimento em um policristal.

Considerando o difratograma de um material amorfo (sem organização estrutural de longo

alcance), como não há planos atômicos paralelos e separados por uma distância constante, então não deve ocorrer a presença de picos de Bragg. Por outro lado, a figura de difração de um cristal perfeito, se o equipamento de medição permitisse, deveria apresentar linhas de difração. Em outras palavras, os picos deveriam possuir a largura de uma função delta e a amplitude relacionada aos fatores discutidos acima. Em amostras reais os picos de difração sempre possuem uma certa largura. Considerando situações extremas, se a amostra for um monocristal, a largura dos picos só depende da resolução em ângulos do difratômetro; se a amostra possuir um caráter amorfo observa-se, em vez de um pico de Bragg, apenas um calombo de largura muito grande. Assim, pode-se relacionar a largura de um pico de difração ao comprimento de alcance da ordem cristalina de um material. Tal comprimento é chamado de tamanho de grão cristalino ( $L$ ) e pode ser estimado, em Ângstrons, pela fórmula de Debye-Scherrer:

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.3)$$

onde  $\beta$  é a largura à meia altura do pico de Bragg e  $\theta$  sua posição angular. Assim, um material amorfo possui tamanho de grão cristalino muito pequeno e um cristal perfeito possui tamanho de grão infinito.

#### 4.2.2 Refletividade de raio-x, XRR

O difratograma de raios-x obtido pela geometria de Bragg-Brentano é normalmente dividido em duas regiões, baixos ângulos ( $2\theta \leq 10^\circ$ ) e altos ângulos ( $2\theta \geq 10^\circ$ ). Para ângulos de incidência de poucos graus existe a influência do índice de refração e abaixo de um ângulo crítico  $\theta_c$  ocorre reflexão externa total. O índice de refração na sua forma complexa é,

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (4.4)$$

onde

$$\delta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 N_0 \rho \frac{\sum X_i (Z_i + f'_i)}{\sum X_i M_i} \quad (4.5)$$

e

$$\beta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 N_0 \rho \frac{\sum X_i f''_i}{\sum X_i M_i} \quad (4.6)$$

Nas equações  $r_e$  é o raio do elétron,  $N_0$  é a constante de avogadro,  $\rho$  é a densidade do



material,  $Z_i$ ,  $M_i$  e  $X_i$  são o número atômico, peso e raio respectivamente, e  $f'$  e  $f''$  são a parte real e imaginária da correção da dispersão anômala do fator de espalhamento atômico.

Para multicamadas o parâmetro  $\alpha$  possui o mesmo valor para as diferentes camadas do mesmo material. Já o parâmetro  $\beta$  possui o mesmo valor, para diferentes materiais, fixado através de cálculos com materiais bulk. Devido ao fato de  $\beta$  ser uma ou duas ordens de grandeza menor do que  $\alpha$ , seus efeitos são muito pequenos em fittings

Reflexão parcial dos raios-x ocorre na superfície da amostra para ângulos de incidência acima de  $\theta_c$ , onde a intensidade cai rapidamente com o ângulo  $\theta$ . Na verdade, reflexão total ou parcial ocorre na interface de quaisquer dois materiais que tenham diferentes índices de refração. O índice de refração varia proporcionalmente com a densidade do material e, através da equação 4.5 vê-se que é possível determinar a densidade do material através do ângulo crítico  $\theta_c$  pela equação

$$\theta_c \approx (2\alpha)^{\frac{1}{2}} \quad (4.7)$$

Para a determinação da espessura de um filme fino a análise pode ser realizada diretamente pela extensão da formulação de Laue do problema da difração em um cristal para a região de baixos ângulos de incidência. Equivalente à formulação de Bragg, a descrição de Max Von Laue mostra que a condição de interferência construtiva é satisfeita quando a variação do vetor de onda da radiação incidente for igual a um vetor da rede recíproca de um cristal, ou seja,

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{Q} \quad (4.8)$$

Na região de baixos ângulos, a interferência construtiva ocorre entre feixes refletidos nas superfícies e interfaces das camadas de filmes finos, portanto convém chamar  $\vec{Q}$  apenas de vetor de espalhamento. Isolando  $\vec{k}'$  e elevando os membros da equação 4.8 ao quadrado, obtemos

$$\vec{k}'^2 = (\vec{k} - \vec{Q})^2 = k^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{Q} + Q^2 \quad (4.9)$$

Como o espalhamento é elástico temos que  $\vec{k}'^2 = \vec{k}^2$  e assim

$$2\vec{k} \cdot \vec{Q} = Q^2 \quad (4.10)$$

que significa que o plano bissetriz a um certo vetor  $\vec{Q}$  é um plano da família de planos responsáveis pela difração na formulação de Bragg. Mostra-se isto facilmente observando que  $\vec{k}$  e  $\vec{k}'$

fazem o mesmo ângulo  $\theta$  com relação ao plano perpendicular a  $\vec{Q}$ . Desta forma, como o ângulo entre os vetores de onda e de espalhamento é  $\theta + 90^{\text{circ}}$ , podemos escrever

$$\vec{k} \cdot \vec{Q} = kQ \sin \theta \quad (4.11)$$

portanto das equações 4.10 e 4.11 chegamos a

$$kQ \sin \theta = \frac{Q^2}{2} \rightarrow Q = 2k \sin \theta \rightarrow Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (4.12)$$

onde usamos  $k = 2\pi/\lambda$ . Como a relação 4.12 é equivalente à Lei de Bragg ( $2d \sin \theta = n\lambda$ ), percebemos também que

$$Q = \left(\frac{2\pi}{d}n\right) \quad (4.13)$$

ou seja, a partir do coeficiente angular da curva de Q vs n é possível obter o espaçamento interplanar. Então, para determinar a espessura plota-se a refletância pelo módulo do vetor de espalhamento. Em seguida, atribui-se um índice n a cada franja de Kiessig presente na figura de difração e toma-se os valores de Q para o máximo de cada franja (interferência construtiva), podendo-se plotar Q vs n e então determinar a espessura d do filme.

O que se faz para determinar a espessura dos filmes fino no LMMM, é exatamente isto. A partir da medida de XRR, conforme podemos observar no gráfico 4.4. Atribui-se um índice n a cada franja de Kiessig presente na figura de difração e toma-se os valores de Q para o máximo de cada franja (interferência construtiva), de onde podemos plotar um gráfico de Q vs n (4.5), e então, através da inclinação da reta, determinar a espessura d do filme.

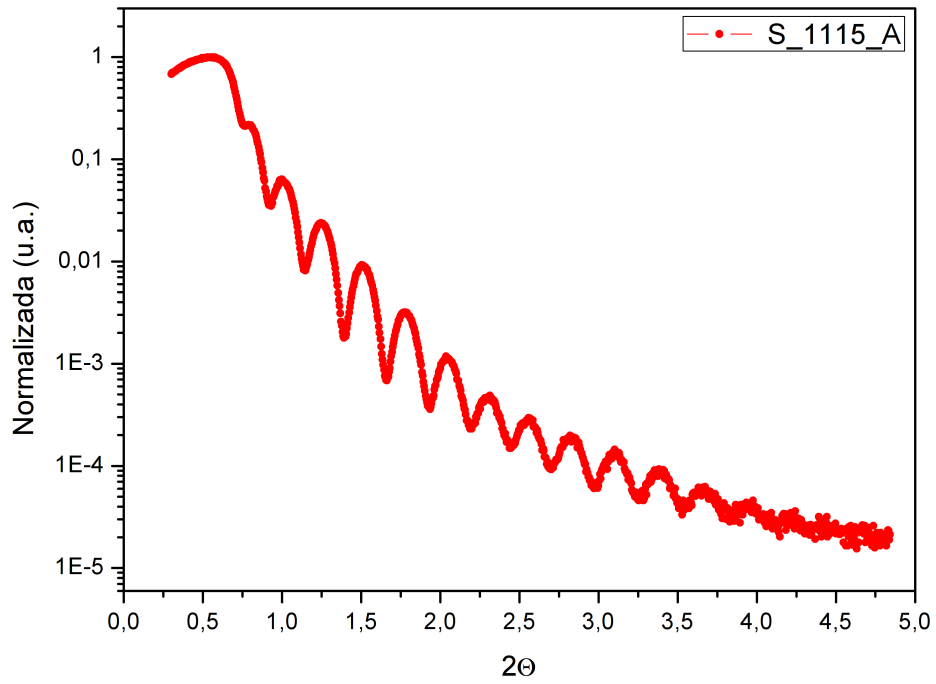


Figura 4.4: Exemplo de um medida a ângulos rasantes.

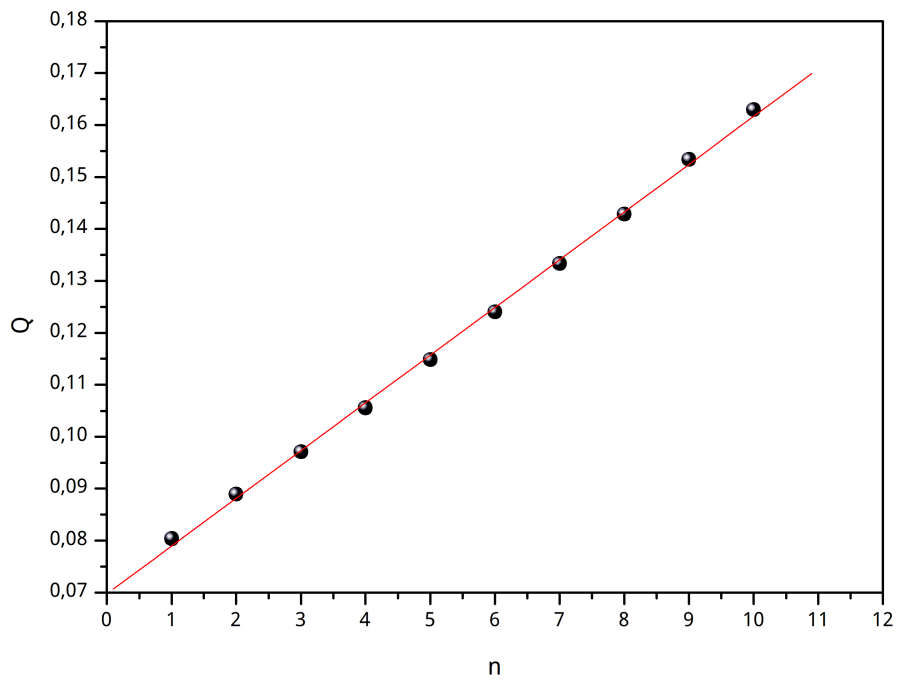


Figura 4.5: Vetor de espalhamento versus índice das franjas de Kiessing, sendo a linha sólida correspondente ao ajuste linear.

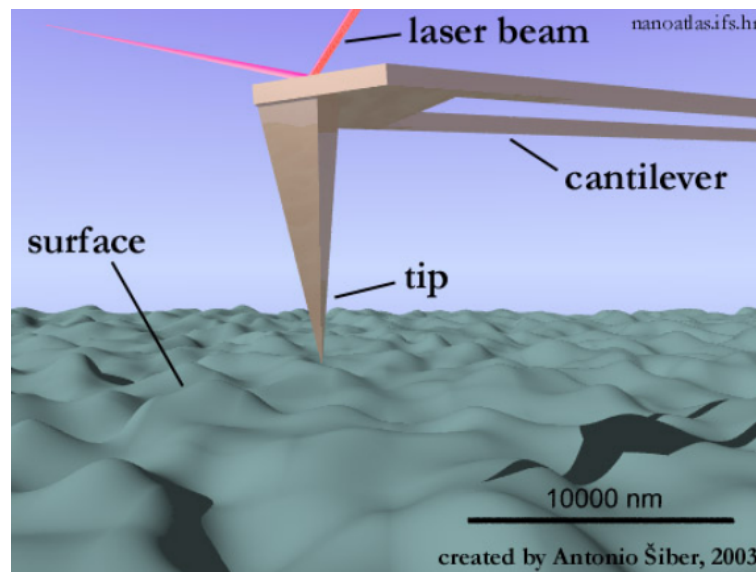


Figura 4.6: Imagem representativa do sistema de funcionamento AFM.

### 4.2.3 Microscopia de força atômica - AFM

A base do funcionamento do AFM está nas forças ponteira-amostra para traçar o mapa de uma superfície qualquer. Utilizando uma ponteira, que pode ser em forma de  $V$  ou retangular dependendo do tipo de análise, acoplada a um suporte (cantiléver), varre-se a superfície da amostra causando pequenas deflexões no cantiléver, como pode ser visto na figura 4.6.

A força exercida no cantiléver é dada pela lei de Hooke  $F = -kx$ , sendo  $x$  o deslocamento do cantiléver e  $k$  sua constante de restauração. A constante  $k$  do cantiléver é determinada pelas suas características de construção, tais como o material e geometria utilizada. São necessárias grandes deflexões para alcançar uma boa sensibilidade, portanto a mola deve ser tão macia quanto possível. Por outro lado, é necessário que o cantiléver (sistema massa + mola) apresente uma alta frequência de ressonância para inibir as vibrações mecânicas ao fazer a varredura. A frequência de ressonância de uma mola é dada por

$$\omega_0 = \left[ \frac{k}{m} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.14)$$

onde  $m$  é a massa da mola. Para um valor pequeno de  $k$  é possível alcançar uma alta frequência de ressonância mantendo a massa tão pequena quanto possível.

As deflexões do cantiléver podem ser medidas de três maneiras: detecção pela corrente de tunelamento, por capacitância ou óptica. A detecção por tunelamento usa uma segunda ponteira que monitora as deflexões do cantiléver, essa ponteira deve ser de um material condutor. Na detecção por capacitância, o sistema é sensível às pequenas mudanças na capacitância entre o

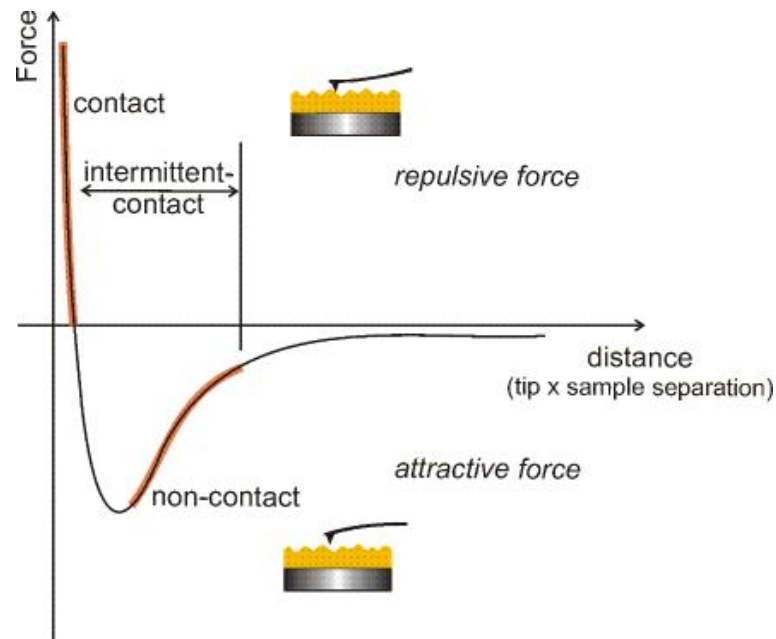


Figura 4.7: Forças entre a ponteira e a amostra em função da distância entre elas.

cantiléver e uma placa detectora. Já no caso da detecção óptica, utiliza-se um feixe de laser incidindo sobre o cantiléver e refletindo em fotodetectores.

A técnica de AFM possui duas componentes de forças, contato e não-contato. Quando a ponteira está no modo não-contato, ela está sendo atraída pela superfície da amostra, envergando o cantiléver na direção da mesma. Neste momento a separação ponteira-amostra é da ordem de 10-100 nm. As forças de atração são as forças de Van der Waals para amostras limpas e, capilares da camada de contaminação para amostras não limpas. Quando está no modo contato a ponteira está sendo repelida pela amostra, ou seja, o cantiléver está sendo deflexionado na direção oposta da superfície da amostra. A separação ponteira-amostra agora é da ordem de  $\text{\AA}$ , a repulsão ocorre pois quando os átomos da ponteira e da amostra estão muito próximos, seus orbitais eletrônicos começam a se repelir devido ao princípio de exclusão de Pauli. A representação da variação das forças com a distância ponteira-amostra está na figura 4.7.

Em condições ambientes deve-se considerar que existirá sempre uma camada de contaminação cobrindo a superfície da amostra. Assim, quando a ponteira se mover em direção à superfície da amostra ela será fortemente puxada para dentro da camada por atração de capilaridade. Portanto, as forças atrativas são maiores quando existe a camada de contaminação, e a capilaridade tende a segurar a ponteira mais fortemente. Esse é um dos aspectos que influencia o formato da ponteira utilizada. Uma ponteira fina terá uma área menor de interface com a camada de contaminação e, portanto sofrerá menor atração por capilaridade. A ponteira a ser utilizada depende muito também do modo de operação que o AFM trabalhará. Em geral são

utilizadas ponteiros de Si, SiO<sub>2</sub> e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Pode-se também classificar a medida AFM em dois modos de operação, modo Estático (DC) e modo Dinâmico (AC). No modo estático (DC) o cantiléver é deformado sob a ação de uma força  $F$ , que atua na ponta até que o equilíbrio estático seja alcançado. Dentro deste modo existe o modo deflexão constante, que regula a distância entre a ponteira e a amostra e, o modo deflexão variável, onde a posição da amostra é mantida constante enquanto a deflexão da mola é monitorada. Já no modo dinâmico (AC), o cantiléver oscila perto da sua frequência de ressonância, onde uma força  $F$  desloca a curva de ressonância.

#### 4.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão - TEM

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*) foi realizada em colaboração com o prof. Dr. André Avelino Pasa, no Laboratório Central de Microscopia eletrônica - LCME, da Universidade Federal De Santa Catarina - UFSC. Microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica na qual um feixe de elétrons é transmitido através de uma amostra ultra fina e a imagem formada é resultado da interação entre este feixe e a amostra. Após esta interação, através do uso de lentes magnéticas, a imagem é aumentada e focalizada numa tela fluorescente ou num filme fotográfico. Uma câmera CCD pode também ser utilizada.

Para pequenas magnificações o contraste nas imagens do microscópio eletrônico de transmissão é devido à absorção dos elétrons pelo material, que tem relação com a espessura do filme e com a composição do material. Para grandes magnificações complexas interações ondulatórias modulam a intensidade da imagem. O feixe primário de elétrons é produzido por emissão termiônica em um filamento, acelerado entre o cátodo e o ânodo, e colimado por lentes magnéticas (lentes convergentes) constituídas por bobinas de corrente contínua com núcleos de aço. A fonte de emissão pode ser um filamento de tungstênio, ou de LaB<sub>6</sub>. O interior do *TEM* é mostrado na figura 4.8

O ângulo de convergência do feixe de elétrons é controlado pela corrente que passa através das lentes, e este ângulo é que determina a magnificação do TEM. Tipicamente um TEM consiste de três estágios de lentes, sendo elas: condensadoras, objetivas e projetoras. As lentes condensadoras são responsáveis pela formação do feixe primário, enquanto as lentes objetivas focam o feixe depois que ele passou pela amostra. As lentes projetoras são usadas para expandir o feixe sobre o dispositivo que irá formar a imagem.

A resolução do TEM é dada teoricamente pela fórmula,  $r_{teórico} = 0,61\lambda/\beta$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda associado ao feixe de elétrons e  $\beta$  o semi-ângulo de captura dos elétrons que

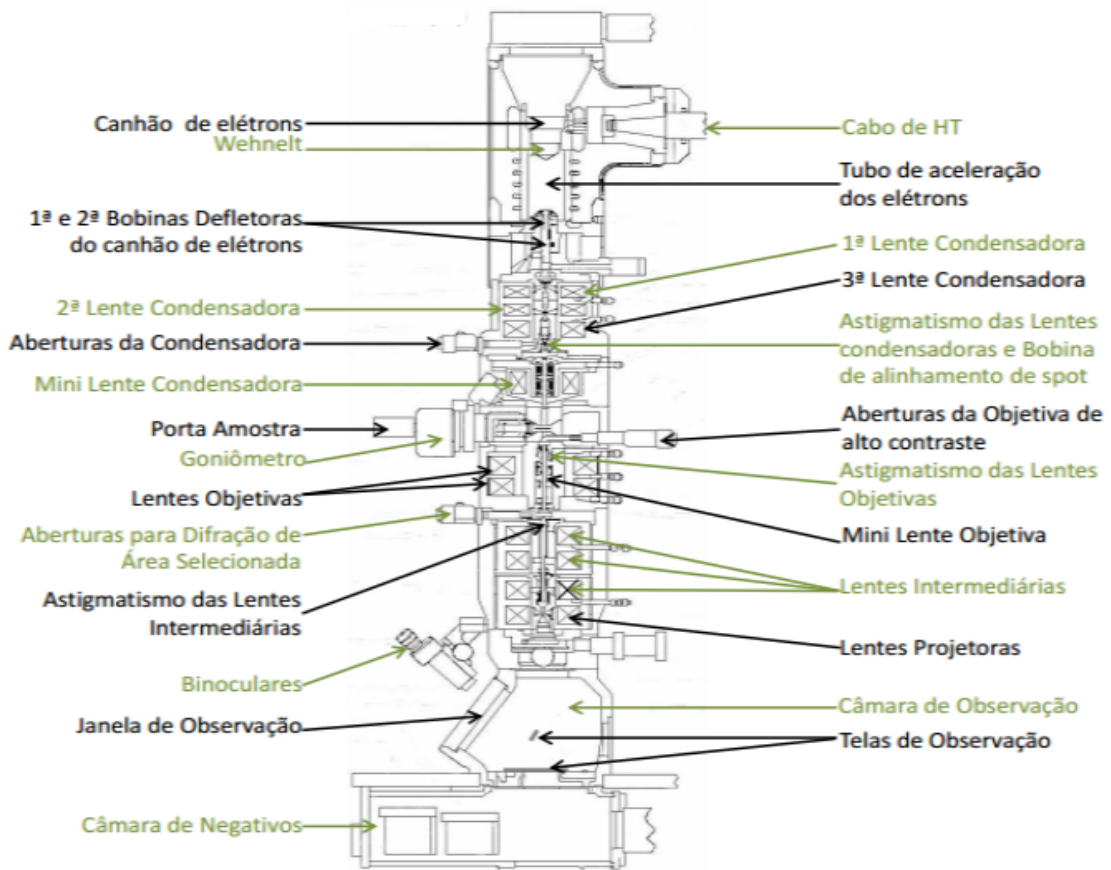


Figura 4.8: Microscópio eletrônico de transmissão - TEM.

irão formar a imagem. Porém esta resolução é limitada pelas aberrações das lentes e correções devem ser feitas ao valor teórico. Na prática a maioria dos microscópios opera com resolução entre  $0,25 - 0,3nm$ , os microscópios de alta resolução chegam a operar com resolução de  $0,15nm$ . As aberrações que podem ocorrer no MET estão listadas a baixo:

- Astigmatismo: Esta aberração é causada pela falta de uniformidade do campo magnético das lentes. Pode ser corrigida por pequenos octopolos que introduzem um campo “balanceador” minimizando as imperfeições.
- Aberração Esférica: Ocorre devido à força de Lorentz que age sobre os elétrons, para diminuir este efeito se utiliza lentes com uma distância focal menor.
- Aberração cromática: Está relacionada com a diferença de energia dos elétrons que formam o feixe, ela pode ser minimizada utilizando filtros de energia.

## Preparação das amostras

Existem diferentes técnicas de preparação de amostras para microscopia de transmissão, cada qual mais adequada a determinado tipo de amostra. No caso de filmes finos, depositados sobre substratos relativamente espessos, a técnica usual é a *cross – section*. As etapas em que a técnica de cross-section é dividida estão ilustradas na figura 4.9 e descritas a seguir:

- A amostra é cortada de modo a formar duas fatias, que então são coladas uma na outra. A estrutura formada é apresentada na figura 4.9 Esta estrutura é então colocada em um cilindro de latão, onde se encaixa perfeitamente.
- Com o uso de uma serra de disco de alta precisão, são cortados discos de  $500\mu m$  de espessura do cilindro, que então, são lixados até uma espessura de aproximadamente  $100\mu m$ .
- Posteriormente, no centro destes discos é formado um cone com o uso do equipamento chamado dimple, ao final desta etapa a parte central do disco tem espessura de  $30\mu m$ .
- A última etapa é o polimento iônico, realizado pelo equipamento denominado de *PrecisionIonPolishing*, este polimento irá então diminuir a espessura central de tal forma que possibilite a passagem dos elétrons pela amostra quando for realizada a microscopia de transmissão.

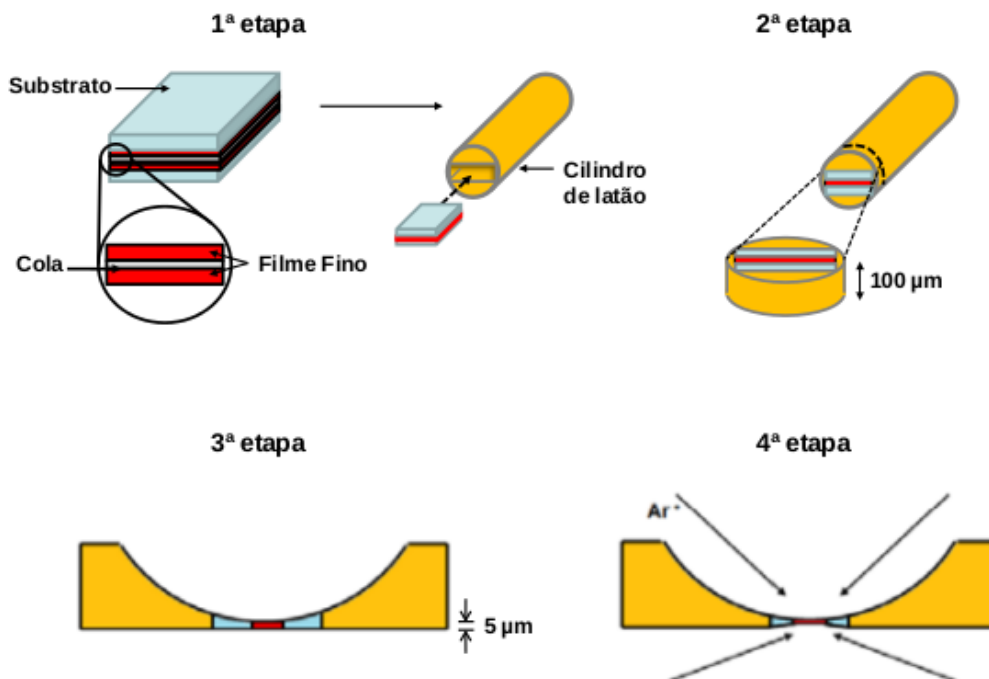


Figura 4.9: Descrição das etapas de preparação de amostra por cross-section para microscopia de transmissão.



## 4.3 Caracterização magnética

### 4.3.1 Magnetômetro de gradiente de campo alternado - AGFM

O primeiro magnetômetro de gradiente de campo alternado foi desenvolvido por Zijlstra [144], em 1970, e detectava a amplitude de vibração de uma amostra utilizando um microscópio óptico. Em 1972 Reeves detecta a vibração da amplitude utilizando um sensor piezoelétrico, mas o sensor piezo não fazia parte da haste de vibração [145]. Em 1988, Flanders, incorpora a haste de medida o sensor piezoelétrico. O AGFM do LMMM, utilizado para as medidas de magnetizações, apresentadas neste trabalho, foi montado como base no artigo de Flanders [146]. Na figura 4.10, podemos observar um esquema do sistema de medidas descrito no artigo de Flanders.

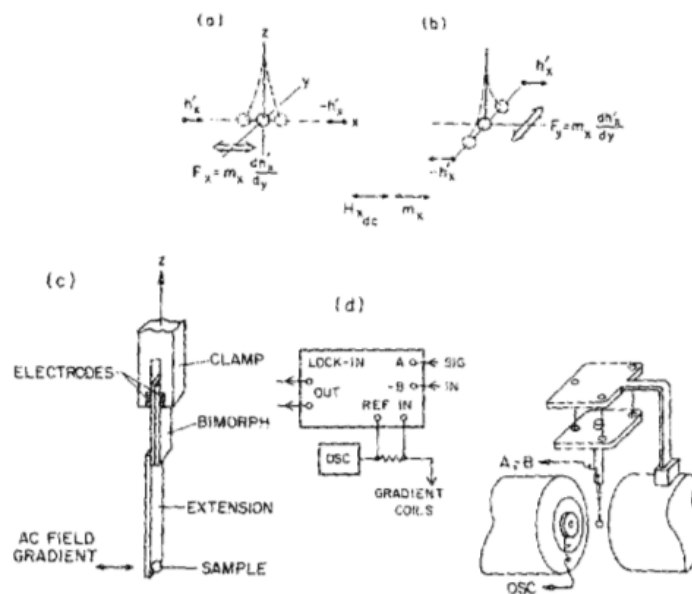


Figura 4.10: Configuração dos campos de magnetização e de gradiente (a,b); piezoelétrico, haste e amostra (c); visão geral do sistema (d), figura retira do artigo [146]

A amostra é fixa a uma haste de vidro e imersa a uma campo magnéticos alternado (AC), sendo este produzido por um conjunto de bobinas. Tanto a amostra quanto as bobinas ficam imersas em um campo magnético constante (DC), homogêneo no centro do eletroímã. O material magnético é submetido a uma força magnética alternada  $\vec{F}_m$ , proporcional ao momento magnético  $\vec{m}$  da amostra e ao gradiente de campo  $\nabla \vec{H}$ , dada por:

$$\vec{F}_m = \vec{m} \cdot \nabla \vec{H} \quad (4.15)$$

Como na configuração utilizada a força está na mesma direção do campo magnético aplicado, podemos considerar apenas a componente da força na direção x, assim:

$$F_{m_x} = m_x \frac{d}{d_x} H'_x \quad (4.16)$$

Mantendo o gradiente de campo constante na região da amostra, a força será função apenas do momento magnético. A amplitude de oscilação da haste com a amostra é proporcional à esta força produzida sobre a amostra. A extremidade superior da haste de vidro é presa à parte inferior de um cristal piezoelétrico e, por sua vez, a extremidade superior do piezoelétrico é presa firmemente a um grampo rígido. Assim, a força do gradiente de campo na amostra magnetizada produz uma tensão mecânica no cristal que, quando tensionado, faz surgir uma diferença de potencial entre seus dois eletrodos cuja amplitude é proporcional à tensão mecânica. Em resumo, a amplitude do sinal elétrico gerado nos eletrodos do piezoelétrico é proporcional à força magnética atuando na amostra, ou seja, ao seu momento magnético.

Tal sinal é detectado em sincronia com a frequência do gradiente de campo. Para melhorar a razão sinal-ruído de uma medida, a frequência utilizada é a mesma da ressonância mecânica do sistema formado pela amostra, haste de vidro e piezoelétrico. Desta forma, antes de realizar uma varredura do sinal elétrico pelo campo magnético DC aplicado pelo eletroímã, de modo a obter-se uma curva de histerese magnética, costuma-se medir uma curva do sinal elétrico pela frequência do gradiente com o objetivo de encontrar a frequência de ressonância do sistema.

O diagrama do magnetômetro AGFM utilizado no LMMM aparece na figura 4.11 O sinal elétrico proveniente do piezoelétrico é lido nas entradas *A – B* do amplificador lock-in, o gradiente de campo alternado é aplicado por um par de bobinas de gradiente cuja frequência e amplitude é controlado pelo sinal de saída do lock-in, e o campo magnético é lido por um gaussímetro e aplicado por um eletroímã alimentado por uma fonte de corrente controlado por uma saída auxiliar do lock-in. A amplitude do campo alternado é da ordem de  $0,50e/rms$ . Toda a rotina de uma medida é controlada pelo computador através de um software desenvolvido em plataforma HP VEE.

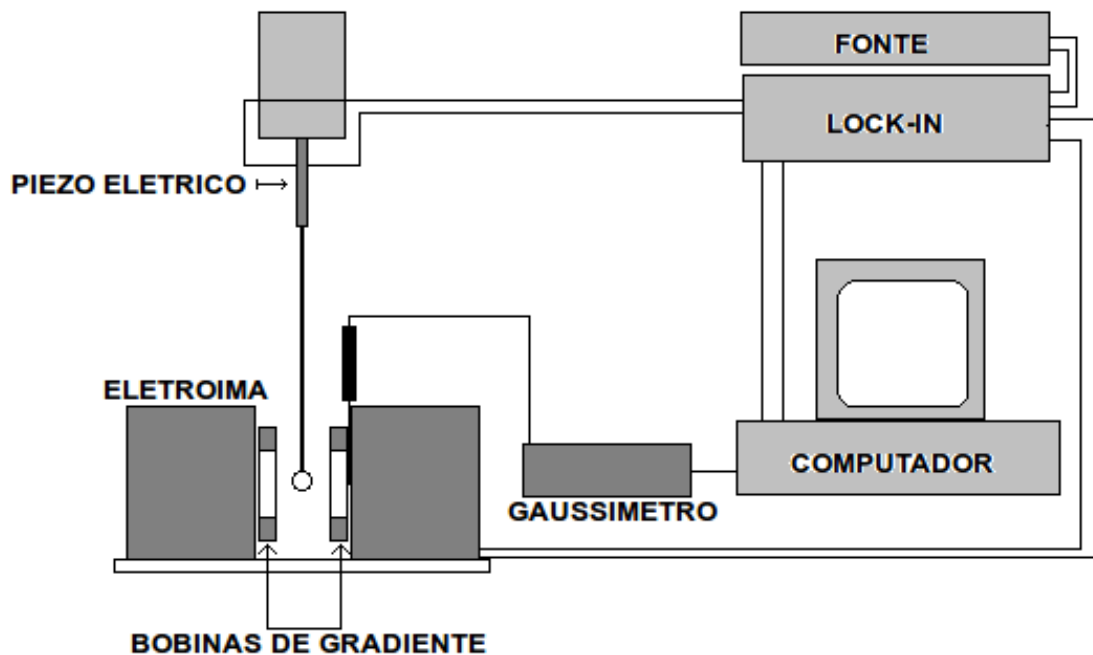


Figura 4.11: Diagrama de blocos do AGFM do LMMM.

## 4.4 Medidas de transporte eletrônico - $I_xV$ ; TMR

Para a análise das medidas de resistência e magnetorresistência túnel foi empregado o método de medidas 4 pontas, sendo a corrente aplicada a dois eletrodos e a tensão medida através de outros dois eletrodos, conforme figura 4.12.

### 4.4.1 Curvas $I_xV$

As curvas  $I_xV$  são obtidas através de medidas da diferença de potencial sobre a amostra. No LMMM, as medidas de transporte são realizadas utilizando-se uma fonte de corrente (Keithley) independente do voltímetro (Keithley). Com esta configuração, a corrente ( $I$ ) é forçada a passar através da amostra por meio de um conjunto de ponteiros, enquanto a diferença de potencial é medida por um segundo conjunto de ponteiros. Embora algum valor de corrente possa fluir pelas ponteiros sensoras, ele é normalmente muito pequeno (da ordem de  $pA$  ou menor) podendo ser ignorado. Como a queda de tensão nas ponteiros sensoras é negligenciável, a medida do voltímetro é essencialmente a diferença de potencial sobre a amostra.

O diagrama de blocos 4.12 mostra o sistema de medidas, utilizado para as medidas de resistência, sobre as junções túnel. Conforme podemos observar a corrente flui do eletrodo de baixo ( $1^{\circ}$  eletrodo) para o eletrodo de cima ( $2^{\circ}$  eletrodo), fazendo assim, com que a corrente

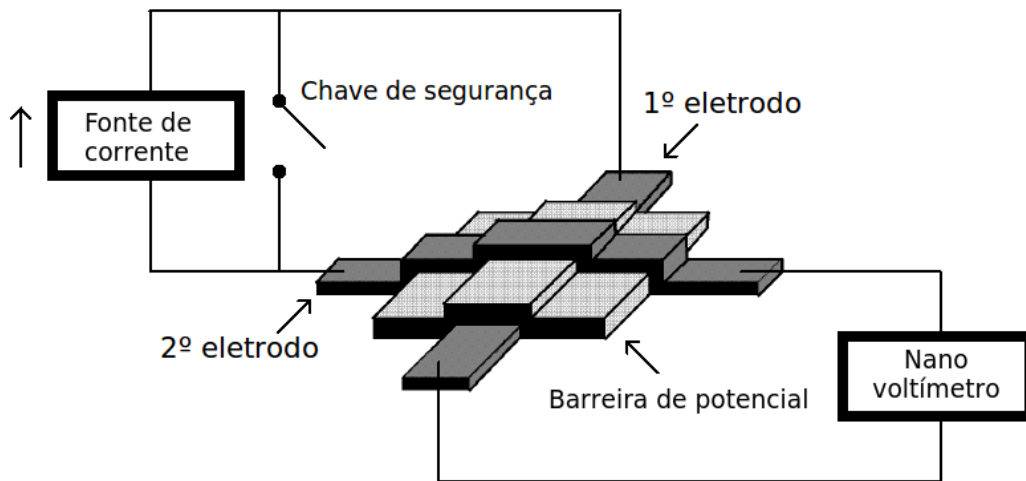


Figura 4.12: Diagrama do sistema de medida de transporte eletrônico (curva  $IxV$ ).

passa através do isolante (barreira de potencial). A fonte de corrente e o nano-voltímetro são conectados a um computador via interface *GPiB*. Para aquisição dos dados foi desenvolvido um software na plataforma *Hp - Vee*, onde é possível controlar a aplicação de corrente sobre a amostra, isto é, o passo com que a corrente é aplicada, o tempo de aplicação desta corrente e o número de pontos por medida.

#### 4.4.2 Ajuste do modelo às curvas $IxV$ experimentais

A rotina de ajuste foi efetuada utilizando o software origin, no qual utiliza o algoritmo de Levenberg-Marquardt (LM) e/ou simples tentativa aleatória, de forma a minimizar a função.

O algoritmo de LM utiliza o método de mínimos quadrados, tendo com objetivo encontrar o melhor ajuste para um dado conjunto de dados.

$$\chi^2 = \frac{S}{n-p} \quad (4.17)$$

com

$$S = \sum_i (f_i - y_i)^2 \quad (4.18)$$

onde  $f_i$  é o valor da corrente calculada,  $y_i$  o valor da corrente medida,  $n$  o número de pontos utilizados no ajuste e  $p$  número de parâmetros livres. Para uma primeira aproximação dos ajustes. Utilizamos o método da tentativa aleatória ou simplex, onde este modifica o conjunto de parâmetros de maneira aleatórios e compara os valores de  $\chi^2$  para ambos os conjuntos até um valor mínimo. Em seguida fazemos uso do método de LM, onde este analisa as derivas,

ao mesmo tempo que modifica dinamicamente o grau de variação dos parâmetros fazendo se aproximar de um mínimo. independente dos valores escolhidos para efetuar os ajustes, estes sempre levam aos mesmo parâmetros ótimos, para a mesma amostra.

#### 4.4.3 Medidas de magnetorresistência túnel - TRM

Curvas de magnetorresistência túnel (*TMR*) são obtidas através de medidas da resistência em função da variação do campo magnético aplicado. No LMMM, há um sistema de medidas, onde, a corrente é aplicada à amostra, através de uma fonte de corrente (Keithley), a tensão sobre a amostra é medida por um nanovoltímetro (Keithley). O campo magnético é aplicado através de uma bobina de *Helmholtz*, sendo esta alimentada por uma fonte de corrente kapco, controlada através look in. A leitura do campo magnético é realizada por um gaussímetro, conforme podemos observar na figura 4.13. As curvas de *TMR* são obtidas através das medidas de tensão sobre a amostras para uma corrente constante enquanto o campo magnético varia a uma taxa constante. O nano-voltímetro, o looking e o gaussímetro são conectados a um computador via interface *GPiB*. Para aquisição dos dados foi desenvolvido um software na plataforma *Hp – Vee*, onde é possível controlar o passo com que o campo magnético é aplicado, o intervalo de tempo entre um ponto de medida e outro,

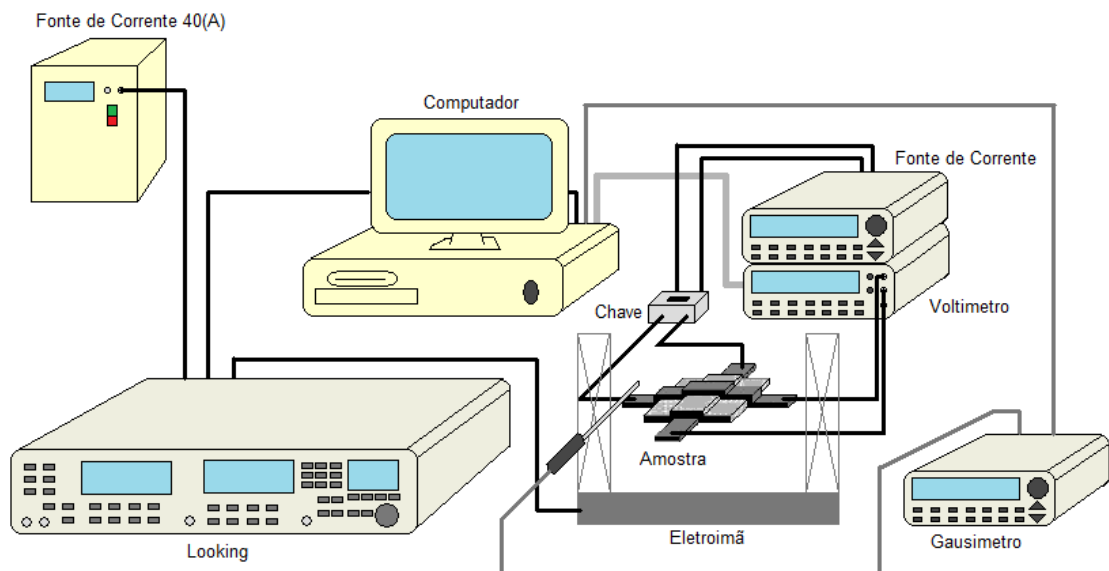


Figura 4.13: Diagrama do sistema de medida de magnetorresistência túnel (*TMR*).

# 5 Resultados e discussões

## 5.1 Introdução

Foram crescidas amostras na forma de filmes finos monocamadas, bicamadas, multicamadas e junções túnel. As monocamadas foram depositadas tanto para a calibração como para a determinação estrutural e morfológicas, pois propriedades como rugosidade superficial são muito importantes para a determinação das características das camadas subsequentes. Além deste, a otimização do crescimento do nitreto de alumínio (*AlN*) na direção cristalográfica do eixo-c, plano (002), estrutura hexagonal - wurtzite, conforme figura representativa 5.1, de suma importância para este trabalho, pois, nesta direção o AlN apresenta características piezo-elétricas.

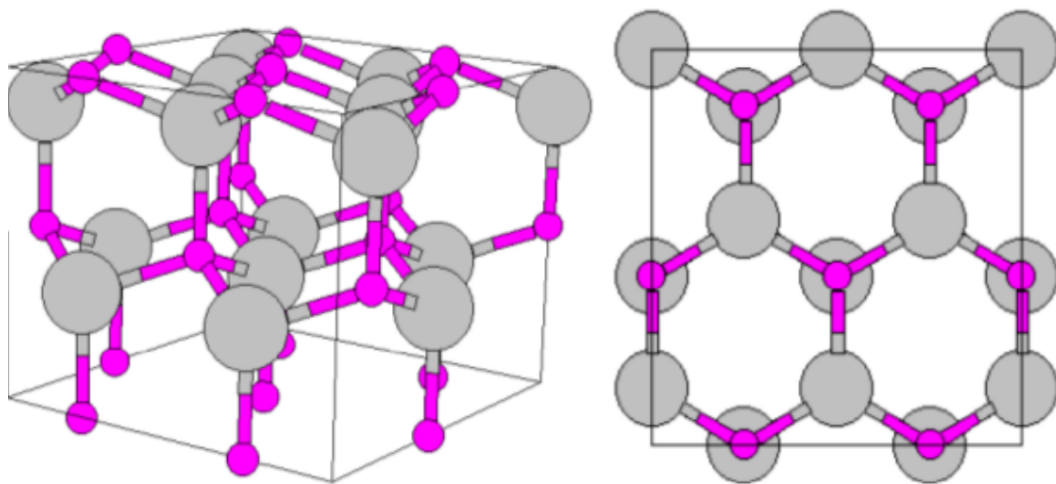


Figura 5.1: Estrutura wurtzita do AlN. Na imagem de esquerda temos uma perspectiva em 3-dimensões, com o eixo-c na vertical, com as camadas de Al em cinza e de N em roxo. Na imagem a direita temos a imagem vista de cima, ao longo do eixo-c. A deposição do AlN com propriedades piezoelétricos requer o crescimento do cristal nesta direção

Após a otimização do AlN, foram depositadas amostras na forma de bicamadas, nestas foram investigadas o crescimento do AlN sobre e sob diferentes materiais, como: ferro, cobalto, irídio-manganês, ouro, prata, alumínio e algumas ligas magnéticas (sendo algumas destas magnetostrictoras). As multicamadas foram feitas para a análise da estrutura cristalina do AlN em função da sua espessura e para análise magnética dos eletrodos. Após o entendimento detalhado do efeito dos parâmetros no processo de deposição sobre a qualidade das estruturas foram, crescidas as junções túnel, magnéticas como não magnéticas, onde foi estudado o transporte eletrônico através do AlN.

## 5.2 Caracterização estrutural

Um dos objetivos deste trabalho foi a otimização do crescimento do AlN, com estrutura hexagonal, na direção do eixo c cristalográfico, de forma a fazer uso das características piezoe-létricas. Para caracterização estrutural foram utilizadas as técnicas de difração de raio-x (XRD), microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), tanto no modo de imagem como no modo de difração de elétrons.

### 5.2.1 Otimização dos filmes finos de nitreto de alumínio - AlN

A partir de um alvo comercial de Al, foram produzidas amostras de AlN, no LMMM, pela técnica de magnetron sputtering em atmosfera reativa de Ar e N<sub>2</sub>, utilizando fonte de potência RF. Através desta foi obtida uma pequena evolução, na estrutura do AlN, devido aos limites da câmara de deposição do LMMM. Após este processo, o estudo passou a ser realizado em colaboração com o prof. Dr. Antônio Marcos Helgueira de Andrade do Laboratório de Con-formação Nanométrica - LCM da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. As características da câmara de deposição da UFRGS, permitem a utilização de potências mais elevadas, um controle automatizado dos fluxos e pressão de gases e vazão de bombeamento, sendo todos estes parâmetros de suma importância para a reprodutibilidade das amostras, e ainda pressões de base mais baixas, isto é, menor grau de contaminação das amostras. Tudo isto permitiu a obtenção de amostras com excelente estruturas cristalográficas e reprodutíveis. Contudo, como o AlN, seria utilizado, para fabricação de junções túneis, passamos a otimização deste na UFSM, utilizando fonte de potência DC pois, esta nos permite um aumento da potência nos canhões, sem ocorrer um super aquecimento destes, possibilitando a fabricação do AlN na UFSM. Após algumas tentativas na otimização do AlN no sistema de deposição do LMMM, também foram obtidas amostras com uma excelente estrutura cristalina. Para um melhor enten-

dimento no processo de otimização do AlN, este texto foi dividido em duas partes, deposição por potência RF e deposição por potência DC.

## 5.2.2 Deposição por potência RF

As primeiras tentativa de produção de um filme de AlN com estequiometria desejada ( e estrutura hexagonal, eixo c perpendicular ao substrato), foi utilizando um alvo comercial de AlN (cujo o difratograma esta apresentado na figura 5.2), da UFRN, em parceria com o prof. Dr. Márcio Corrêa. Os filmes foram crescidos por magnetron sputtering RF. Várias tentativas foram efetuadas, mas com pouco sucesso na tentativa de encontrar a orientação (002) desejada para o AlN. Este estudo está detalhado na tese de doutorado de Thiago Mori - LMMM/UFSM - 2014, [152].

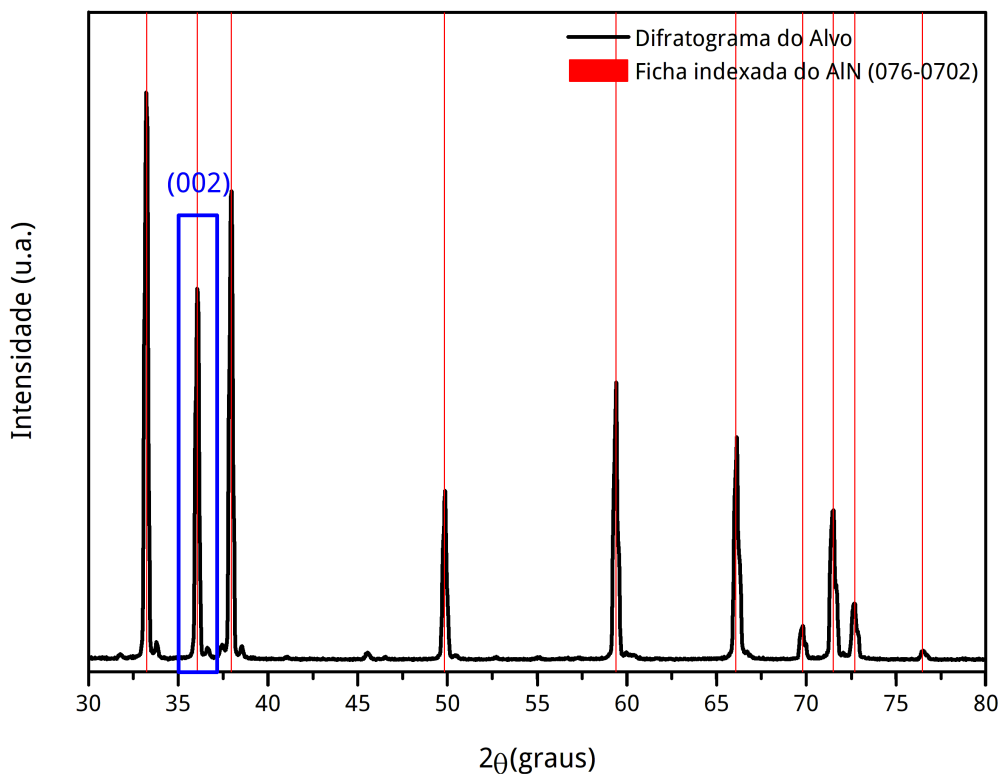


Figura 5.2: Difratograma do alvo comercial de AlN da UFRN, as linhas em vermelho correspondem a ficha do banco de dados PDF - Power Diffraction File. Destacado em azul o pico correspondem a o plano (002), desejado.

Após, todas as tentativas utilizando alvo de AlN, a investigação da produção do AlN passou para a produção por magnetron sputtering reativo a partir de um alvo metálico de Al em atmosfera reativa de Ar e N<sub>2</sub>. A figura 5.3 mostra os difratogramas de algumas amostras produzidas



no sistema de deposição da UFSM - LMMM. As porcentagens indicam a razão entre a pressão parcial de  $N_2$  e a pressão total. As amostras crescidas à temperatura ambiente apresentam vários picos não indexados e, entre eles, alguns indexados, tais como,  $2\theta = 33,2^\circ$  e  $2\theta = 36,1^\circ$  referentes aos planos (100) e (002) do AlN. Estes picos aparecem com mais intensidade para pressões parciais de  $N_2$  maiores. Entretanto, as amostras depositadas com temperaturas maiores não apresentam picos de Bragg no difratograma nem mesmo para as amostras depositadas com maior potência.

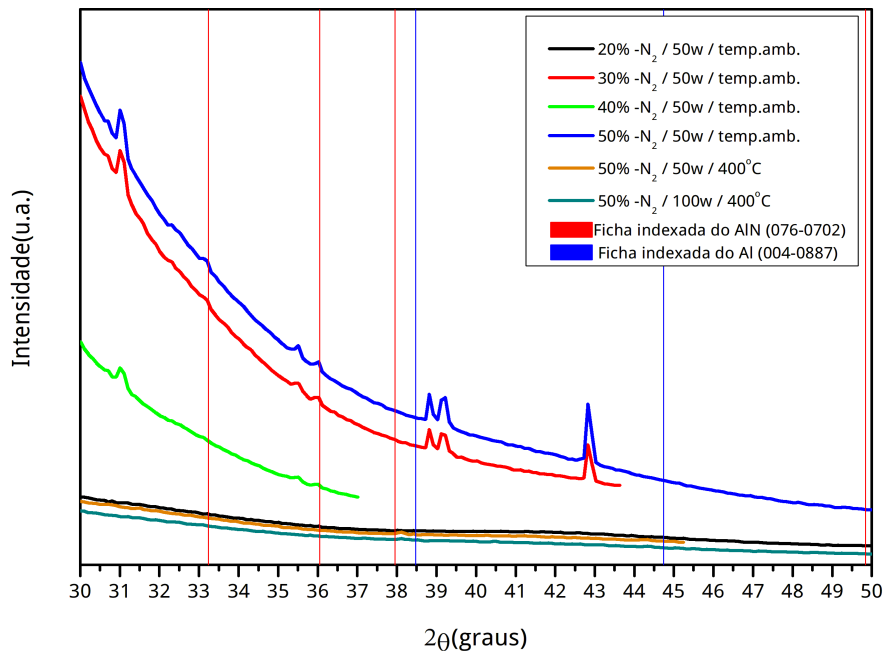


Figura 5.3: Difratogramas de amostras de AlN crescidas sobre substrato de Si(111) com diferentes pressões parciais de nitrogênio ( $N_2$ ) à temperatura ambiente e temperatura de  $400^\circ\text{C}$ , mas potências de deposições diferentes.

Com base nestes resultados podemos dizer que não foi possível texturizar os filmes de AlN na direção (002) do eixo  $c$  perpendicular ao plano do substrato, devido, a pouca energia para o arranjo dos átomos de Al e N sobre superfície dos substratos, pois os canhões do sistema de deposição do LMMM/UFSM não suportam uma potência RF muito elevada, tendo como limite máximo  $100\text{W} - RF$ , para um pequeno intervalo de deposição, devido ao super aquecimento. Devido a estes problemas passamos as próximas deposições para o sistema de deposição da UFRGS, em colaboração com o Prof. Dr. Antônio Marcos Helgueira de Andrade.

Conforme podemos observar, na figura 5.4, os difratogramas das amostras produzidas no sistema de deposição da UFRGS, pela técnica de magnetron sputtering reativo, resultaram na estrutura desejada. Foram produzidos filmes com potência maior,  $250\text{W} - RF$ , e temperaturas elevadas ( $400^\circ\text{C}$ ), dando assim, mais energia para o arranjo dos átomos sobre os substratos.

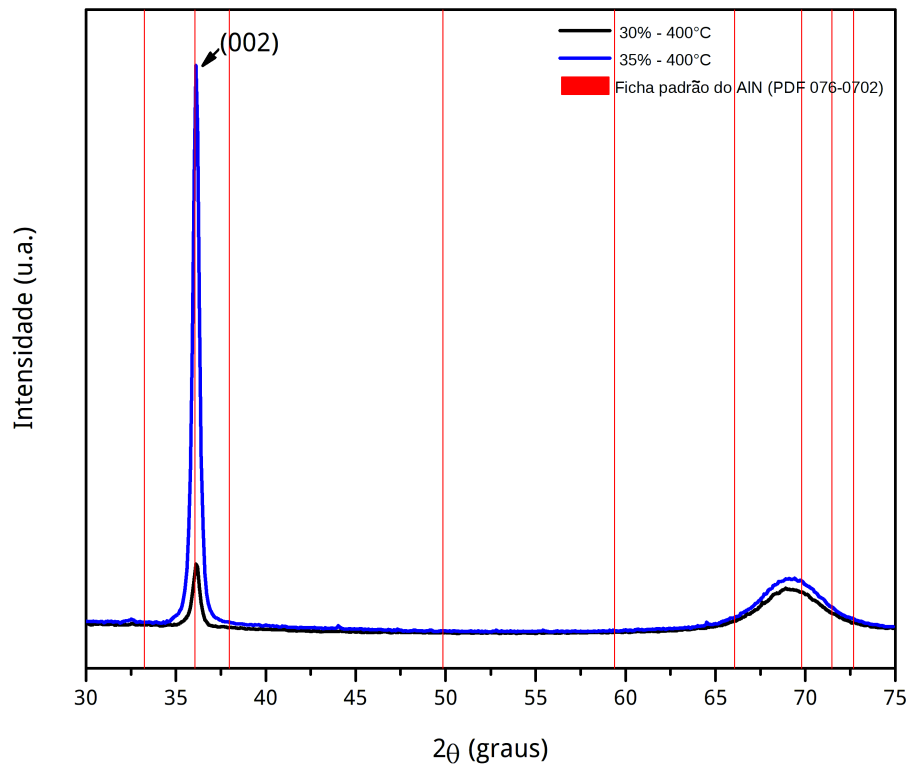


Figura 5.4: Difratomogramas de amostras de AlN crescidas com potencia elevada de 250W – RF, elevada temperatura de 400°C e pressões parciais de N<sub>2</sub> diferentes, 30% curva em preto e 35% curva azul, as linhas em vermelho representam a ficha padrão do AlN.

Foram produzidas amostras com diferentes pressões parciais de N<sub>2</sub>, 30% e/ou 35%. A melhor amostra foi obtida com pressão parcial de N<sub>2</sub> de 35%. Como percebe-se no difratograma em azul na figura 5.4, a presença de um único pico em  $2\theta = 36,1^\circ$  indica um alto grau de texturização do AlN com o eixo c cristalográfico na direção perpendicular ao plano do substrato.

### 5.2.3 Deposição por potência - DC

Para um primeiro passo na deposição dos filmes de AlN, foi utilizado uma potência elevada DC de 200W e temperaturas de deposição elevada de 300, 250 e 200°C. Como visto para a deposição por RF, para que o AlN cresça com a estrutura desejada é necessário o fornecimento de uma grande quantidade de energia, que neste caso foi a utilização de uma elevada potência de deposição e temperatura.

Podemos observar no gráfico 5.5, os difratogramas de algumas amostras de AlN depositados sobre Si(111) para diferentes temperaturas de deposição. O difratograma em preto, mostra a presença de vários picos indexados do AlN, em destaque temos  $2\theta = 32,98^\circ$  referente ao plano

(100),  $2\theta = 35,85^\circ$  e  $2\theta = 76,3^\circ$  referentes aos planos (002) e seu corresponde (004). Para a temperatura de  $250^\circ\text{C}$ , o pico em  $2\theta = 32,98^\circ$  some, deixando em maior evidência o plano (002) do AlN, e alguns outro picos como,  $2\theta = 30,9^\circ$  não indexado e  $2\theta = 49,6^\circ$  referente ao plano (110) entre outros. Isto mostra que o filme é policristalino. Também podemos observar um leve deslocamento dos picos para a esquerda, isto indica alguma deformação na célula unitária. Para temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , a intensidade do pico para o plano (002) diminui em relação há outros picos presentes, chegando a um limite da temperatura de deposição para o AlN com textura na direção  $\langle 002 \rangle$  pretendida.

Mantendo a temperatura de  $200^\circ\text{C}$  e aumentando a potência de deposição para  $250\text{W} - \text{DC}$ , foi possível texturizar o AlN em uma única direção. Na figura 5.5, o difratograma em azul mostra a presença de um pico único em  $2\theta = 35,92^\circ$ , que o implica em um filme de AlN altamente texturizado, com o eixo-c cristalográfico na direção  $\langle 002 \rangle$  perpendicular ao plano do substrato.

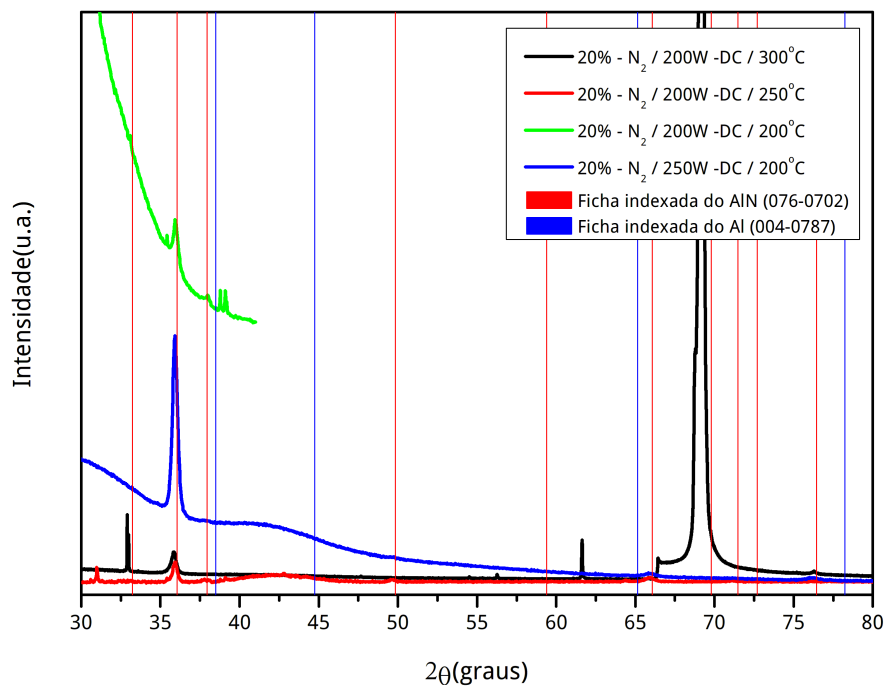


Figura 5.5: Difratogramas para as amostras de AlN sobre substrato de Si(111) para diferentes temperaturas de deposição e diferente potencia de deposição. As linhas em vermelho e azul reference as fichas padrões para o AlN e o Al.

Como a otimização do AlN, variamos novamente a temperatura para 400, 300 e  $200^\circ\text{C}$ , no intuito de melhorar, ainda mais, a qualidade cristalina do AlN. A figura 5.6 mostra os difratogramas das amostras em função da temperatura de deposição, à medida que aumentamos a temperatura de deposição, a intensidade relativa do pico (002) do AlN diminui. No "insert" é

possível observar um leve deslocamento dos picos (002) para a esquerda, o que significa que algum dos parâmetros da rede do AlN é maior que o padrão do pó. Para o filme crescido a 400°C, há o surgimento de um outro plano cristalográfico em  $2\theta = 58^\circ$ , deixando de ter uma única textura preferencial de crescimento, isto denota que, quando aumentamos muito a temperatura (energia), há uma troca de planos do (002) para o plano (110), deteriorando da textura do AlN na direção  $\langle 002 \rangle$  do eixo-c cristalográfico perpendicular ao plano do substrato.

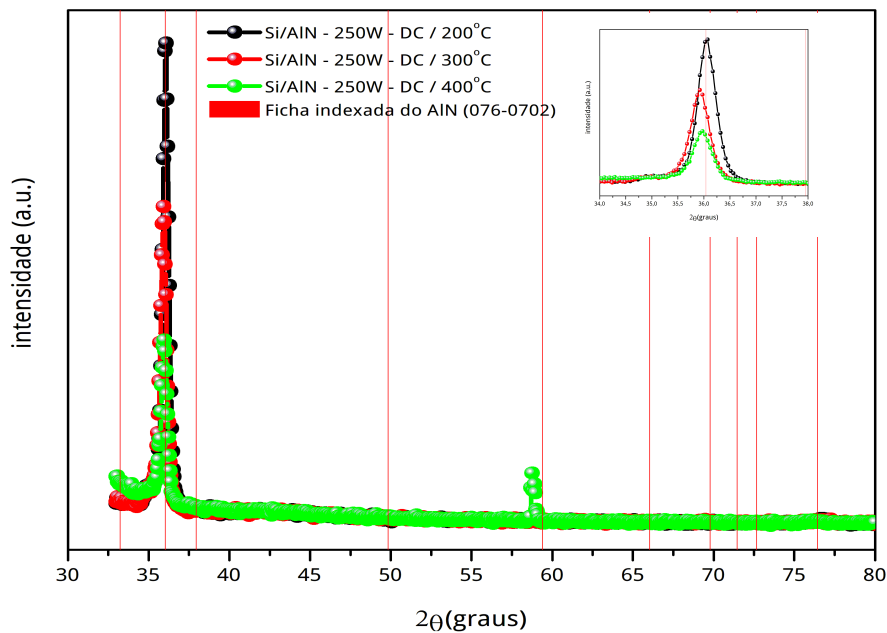


Figura 5.6: Difratogramas dos filmes de AlN, após otimização para potencia DC, onde foi variada a temperatura de deposição na tentativa de melhorar a cristalinidade do material.

## 5.2.4 Monocamadas

As amostras na forma de monocamadas foram produzidas na UFRGS e UFSM. Na figura 5.7, apresentamos os difratogramas das monocamadas depositadas, por: potência RF (UFRGS), sobre substrato de Si(100) e temperatura de deposição de 400°; potência DC (UFSM), sobre substrato de Si(111) e vidro e temperatura de deposição 200°. Estes difratogramas mostram apenas um pico, em  $2\theta = 36,1^\circ$ , direção do eixo c cristalográfico do AlN, plano (002) da fase hexagonal. A importância desta estrutura onde se observa somente a direção  $\langle 002 \rangle$  no eixo c cristalográfico perpendicular ao substrato, nos possibilita observar piezoelectricidade neste material, pois, a direção  $\langle 002 \rangle$  possui o maior valor para o coeficiente piezoelétrico( $d_{33}$ ).

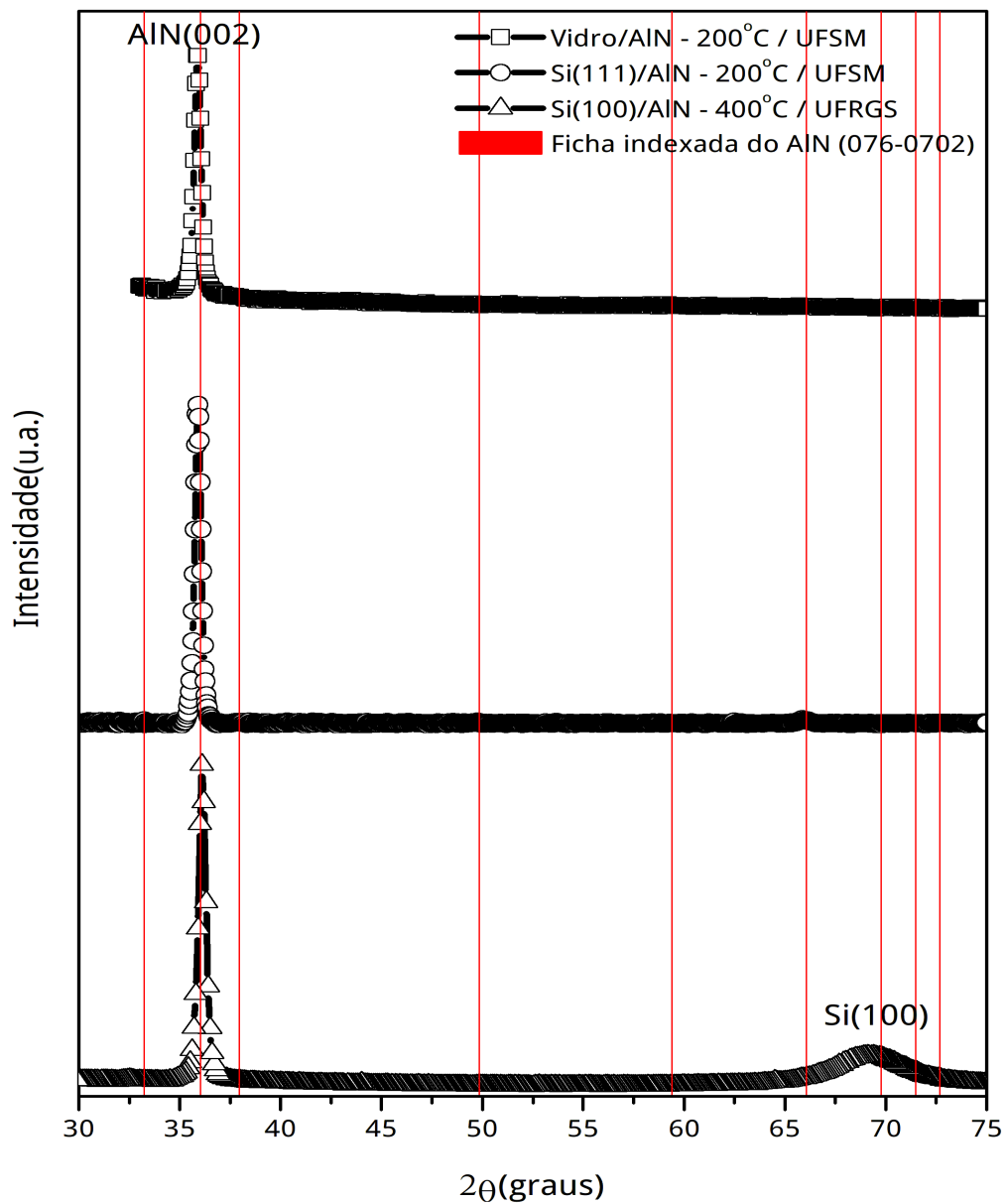


Figura 5.7: Difratogramas dos filmes de AlN otimizados para os sistemas de deposição da UFRGS e UFSM.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de baixa e alta resolução e difração de elétrons, foram realizadas na UFSC, em colaboração com o Prof. Dr. André Pasa. Nas figuras 5.8(a), 5.9(a, b), são observadas estruturas policristalinas, altamente texturizadas, para filmes crescidos sobre diferentes tipos de substratos (Si(100), Si(111) e vidro) e diferentes sistemas de deposição (UFRGS e UFSM). É possível observar a estrutura colunar, altamente alinhada e uniforme para o AlN.

Na figura 5.8(a), a imagem no espaço real da estrutura do AlN sobre Si(100), produzido na

UFRGS, nota-se a presença de uma faixa mais clara na interface substrato/amostra. Esta faixa corresponde a um óxido nativo do substrato ( $SiO_2$ ). Também é possível observar a presença de alguns grãos escuros na interface filme/substrato. Acredita-se que estes grãos correspondam a uma nitretação do substrato de Si, através de falhas no óxido nativo de  $SiO_2$ , nos instantes prévios à deposição do AlN, sendo neste momento o substrato é exposto a um atmosfera de  $N_2$ . Na figura 5.8b), podemos observar uma imagem de alta resolução correspondem a um destes grãos. Ela mostra uma "provável" nitretação do substrato pois, ao lado do grão é possível observar há presença do óxido nativo entre substrato/filme. Para os filmes depositados a  $200^\circ C$  e potencia de  $250W - DC$  (ver figura 5.9(a)), é visível a presença de um óxido nativo no substrato, mas não é visível a presença de grãos mais escuros correspondentes a uma "provável" nitretação do substrato. Para termos certeza de que os grãos na interface entre substrato/filme correspondam há uma nitretação do substrato é necessário a utilização de outras técnicas de caracterização.

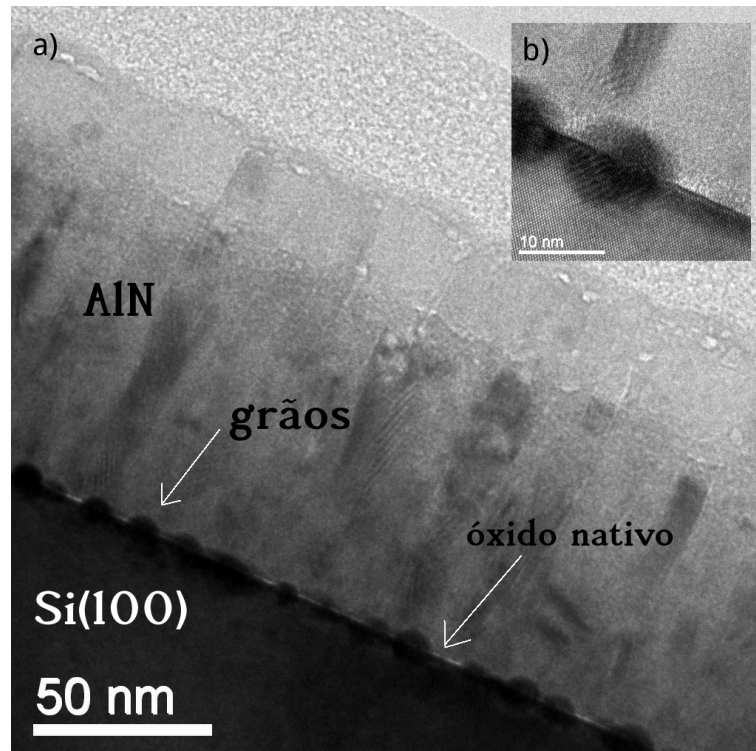


Figura 5.8: Em a) temos uma imagem de baixa resolução de TEM para o filme de AlN sobre si(100) depositado no sistema de deposição da UFRGS, em b) uma imagem de HRTEM da estrutura de um dos grãos escuros na interface substrato/filme.

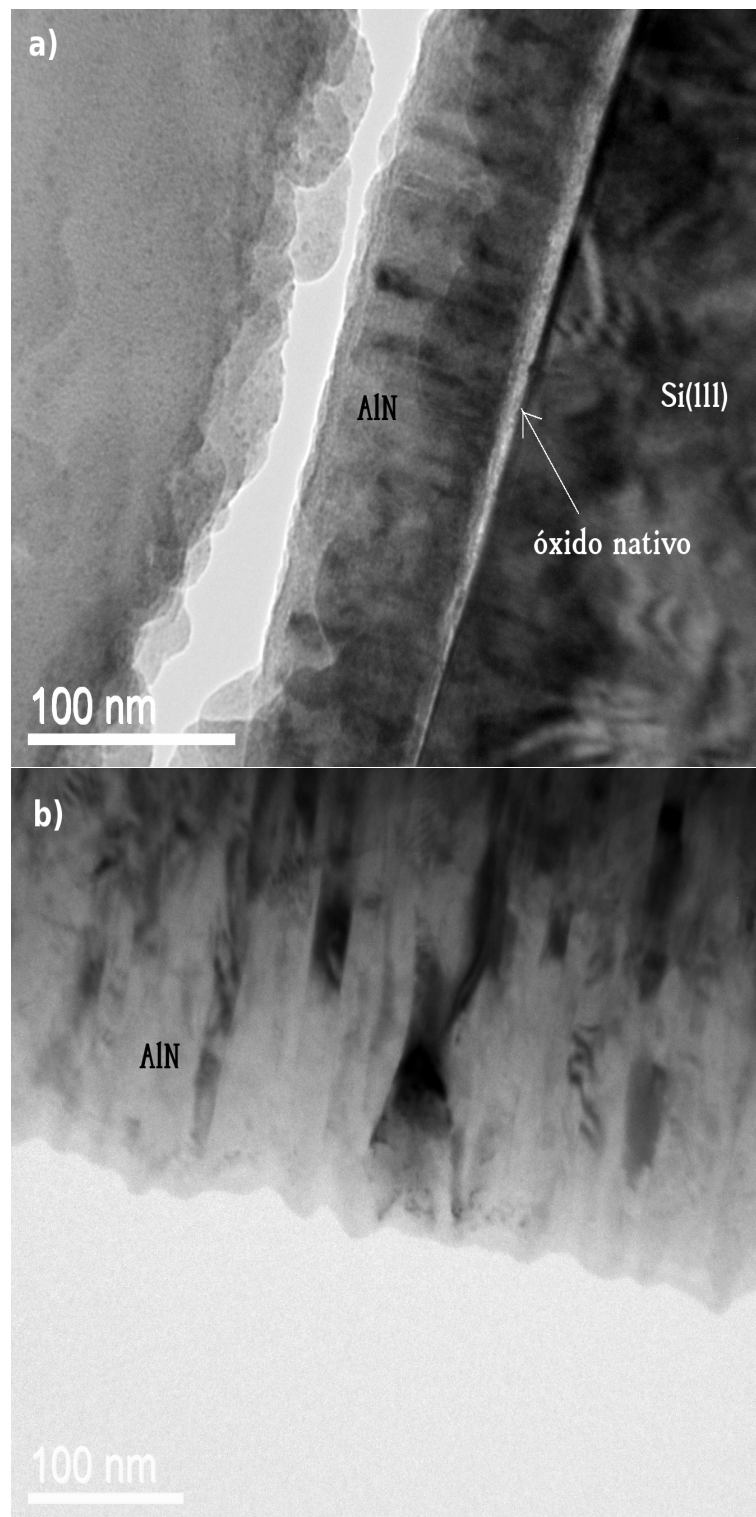


Figura 5.9: Imagens de baixa resolução de TEM para filmes de AlN crescidos sobre substratos a) Si(111) e b) vidro, no sistema de deposição da UFSM.

O padrão de difração de elétrons está diretamente relacionado com a estrutura do material sob análise. A figura 5.10, mostra o padrão de difração de elétrons para materiais amorfos, policristalinos e cristalinos.

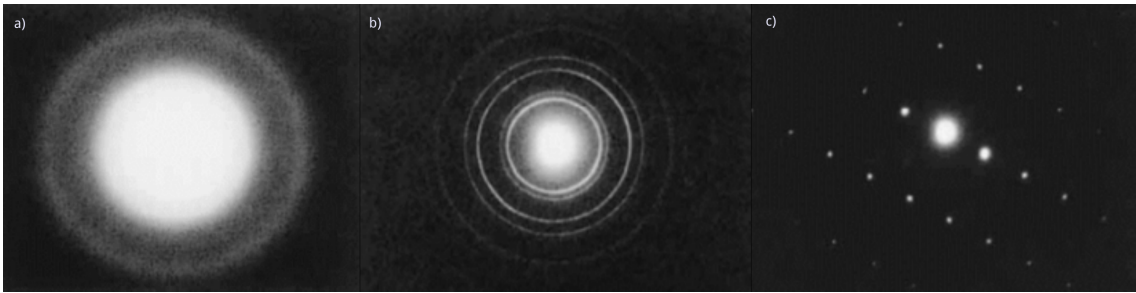


Figura 5.10: Padrão de difração de elétrons para materiais amorfos a), policristalinos b) e cristalinos c).

Nas figuras 5.11, 5.12 e 5.13, temos os padrões de difrações para amostras depositadas sobre Si(100) - potência RF, Si(111) e vidro - potencia DC. Os padrões de difração nas áreas selecionadas (círculos em branco mostram aproximadamente a área onde foram realizadas as medidas) mostram para todos os casos uma orientação preferencial na direção  $\langle 002 \rangle$  do eixo  $c$  cristalográfico do AlN, ortogonal ao plano do substrato. Isto significa que o plano (100) está paralelo à superfície do substrato, e, conseqüentemente, paralelo à superfície do filme. Isto explica a presença de apenas um único pico de Bragg nos DRX (ver figura 5.7), mesmo que todas as amostras sejam policristalinas.

Na figura 5.11 (a) apresentamos uma imagem no espaço real do filme de AlN sobre Si(100). Os círculos em branco, DIF01, DIF02 e DIF03, delimitam as regiões onde foram efetuadas as medidas de difração de elétrons para esta amostra. Em DIF01, é possível observar a presença de uma mancha esbranquiçada, próximo ao centro da imagem. Esta mancha refere-se ao padrão de difração para materiais amorfos, neste caso, a cola de preparação de amostra para TEM. Também é possível observar alguns "spots" referentes há planos cristalográficos do AlN. Estes "spots", tentem a formar círculos, que são o padrão de difração para amostras policristalinas. Isto fica particularmente evidente para o padrão de difração DIF02. Cada círculo corresponde a um plano cristalográfico do material, estes foram destacados com círculos brancos. Os planos em evidência são o (002) e o (100). Em DIF03, apresentamos o padrão de difração para o substrato Si(100), um monocristal.

Para a amostra Si(111)/AlN (ver figura 5.12), temos em (a) a imagem direta da amostra, onde novamente os círculos em branco delimitam as regiões onde foram efetuadas as medidas de difrações de elétrons. A difração da região DIF01 inclui o padrões de difração para o substrato, além do padrão da amostra. Para DIF02 apresentamos o padrão de difração somente para a amostra, evidenciando um material policristalino com uma textura bem definida.

Na figura 5.13 (a) observamos a imagem direta do filme de AlN sobre substrato de vidro. Em DIF01 podemos ver o padrão de difração de elétrons sobre um grão do AlN, sendo possível



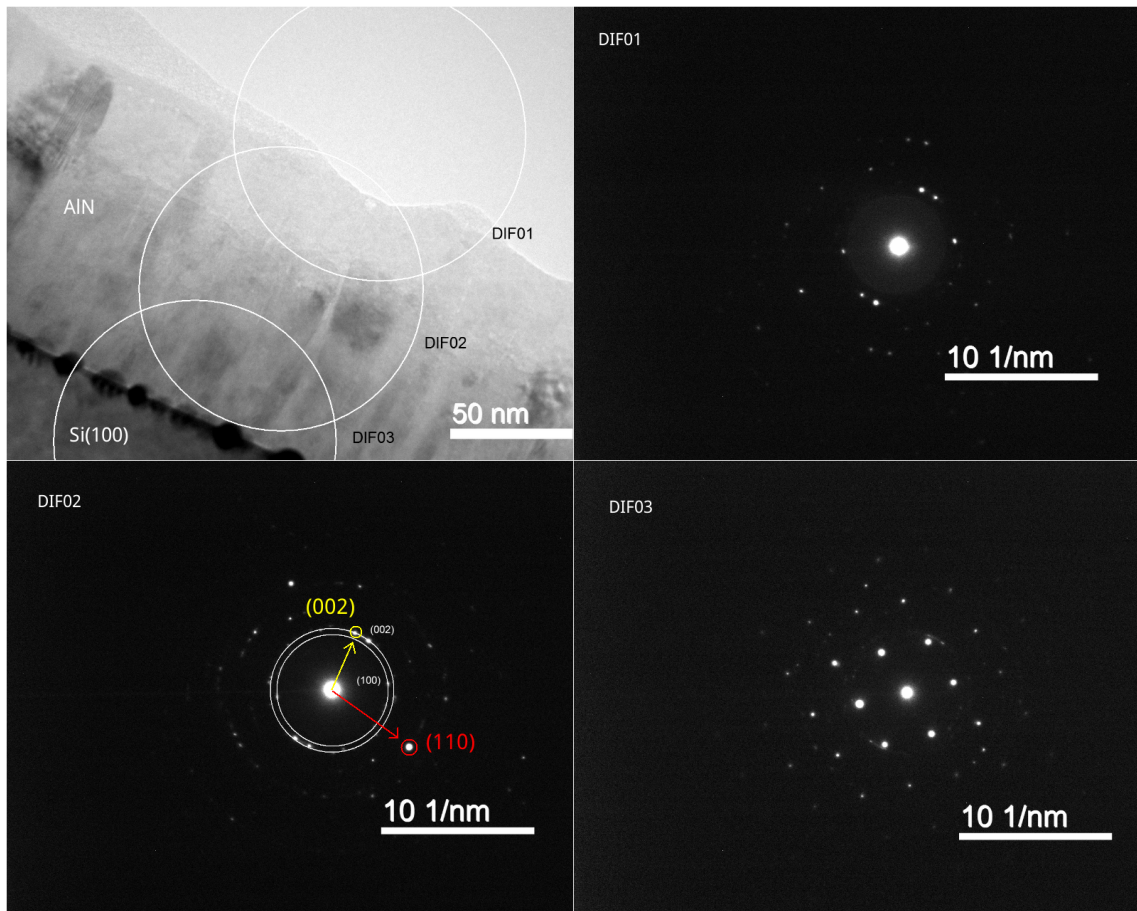


Figura 5.11: Padrão de difração para os filmes de AlN crescidos sobre substrato de Si(100), por potencia RF - 400°C / UFRGS. Em a) apresentamos a imagem no espaço real, b) padrão de difração para a região Dif01, c) padrão de difração somente da amostra e d) padrão de difração do substrato (Si(100)).

a observação de um padrão de difração de elétrons para um monocristal. Junto com um padrão do cristal, temos o padrão para um policristal, referente a outros grãos, pois o feixe de elétrons não é suficientemente colimado para focar somente em um grão.

Fazendo uma comparação entre os padrões de difração de elétrons para as amostras, é possível constatar um alto grau de cristalinidade existente em todas as amostras, independente do sistema de deposição utilizado. Nota-se também pontos brilhantes para todas as amostras. Estes aparecem em destaque em amarelo para o plano basal (002) do AlN, perpendicular ao plano do substrato, em vermelho para o plano (100) paralelo ao substrato. Ao analisar os padrões de difração das amostras percebe-se não somente a presença do plano (100) paralelo ao plano do substrato, mas também o plano (110), indicado em vermelho na figura 5.12c). Isto mostra que os cristais de AlN giram em torno do eixo c (002). Este efeito também é observado nas imagens de espaço real, pela diferença de contraste existente entre as colunas, deixando evidente que há realmente uma rotação em torno do eixo-c (002).

A estrutura do AlN também foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão de

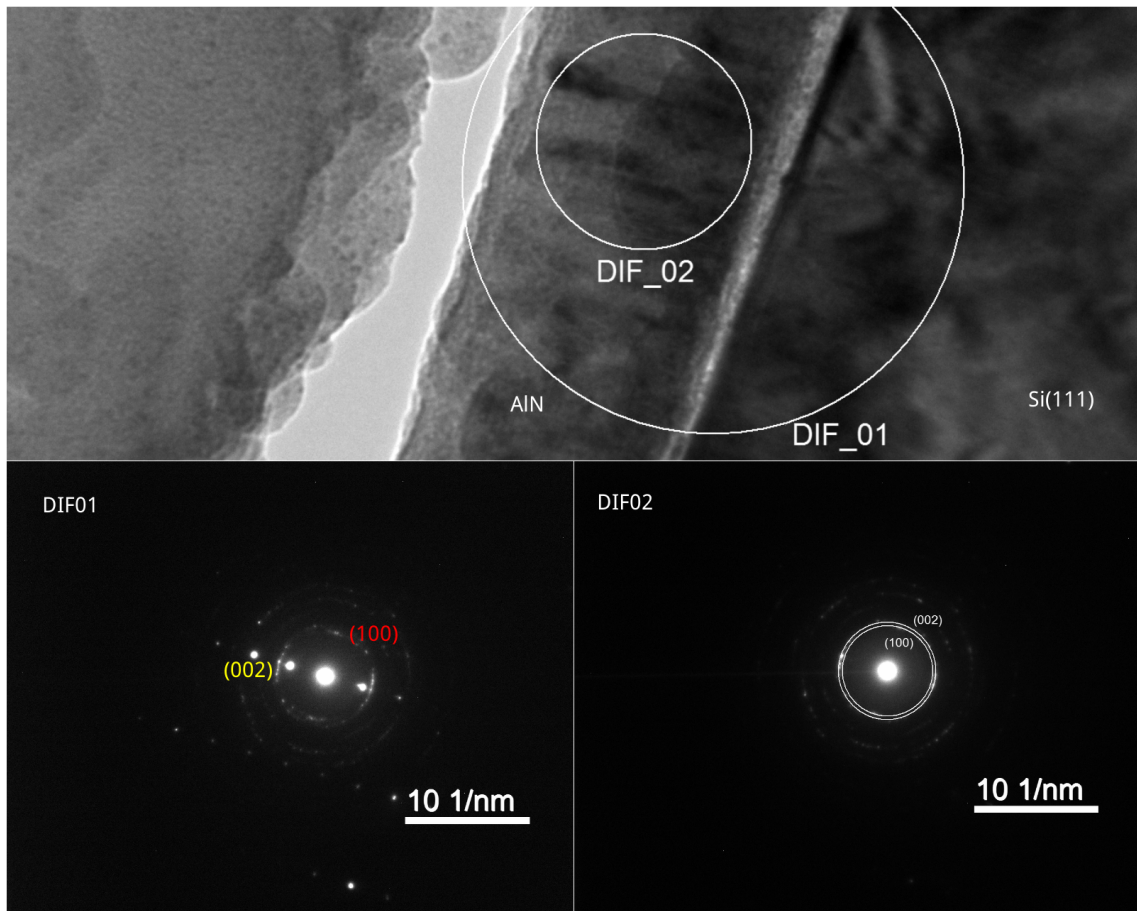


Figura 5.12: Padrão de difração para os filmes de AlN crescidos sobre substrato de Si(111), por potencia DC - 200°C / UFSM. Em a) apresentamos a imagem no espaço real, b) padrão de difração para a região Dif01, c) padrão de difração somente da amostra(Si(111)).

alta resolução (HRTEM) no espaço direto. O foco de tal investigação foi observar a qualidade da estrutura cristalina das amostras.

A figura 5.14(a), mostra a imagem direta para a amostra de AlN depositada sobre substrato de Si(100) com potencia RF. A seta em vermelho indica a direção do plano (002) do AlN. Em (b) visualizamos uma imagem em HRTEM desta amostra, onde é possível identificar vários planos cristalográficos. Na imagem da figura 5.14(c), temos um zoom da estrutura em destaque na figura (b), sendo possível observar a estrutura atômica do AlN, e determinar através de software da Gatan as distâncias entre seus planos, que para o plano (002) foi de 2,49Å, concordando exatamente com a distância indexada na ficha padrão de raio-x para o AlN. Para a figura (d), temos a transformada de Fourier (FFT) da região em destaque na figura b), nela, estão em destaque os spots correspondentes aos planos cristalográficos (002), (100), (102) e (101) para o AlN. Note que a direção <002> está perpendicular ao plano substrato e a direção <100> paralela ao plano substrato, estando em acordo com os difratogramas apresentados anteriormente.

Para as amostras sobre substratos de Si(111) e de vidro (figuras 5.15 e 5.16), crescidas

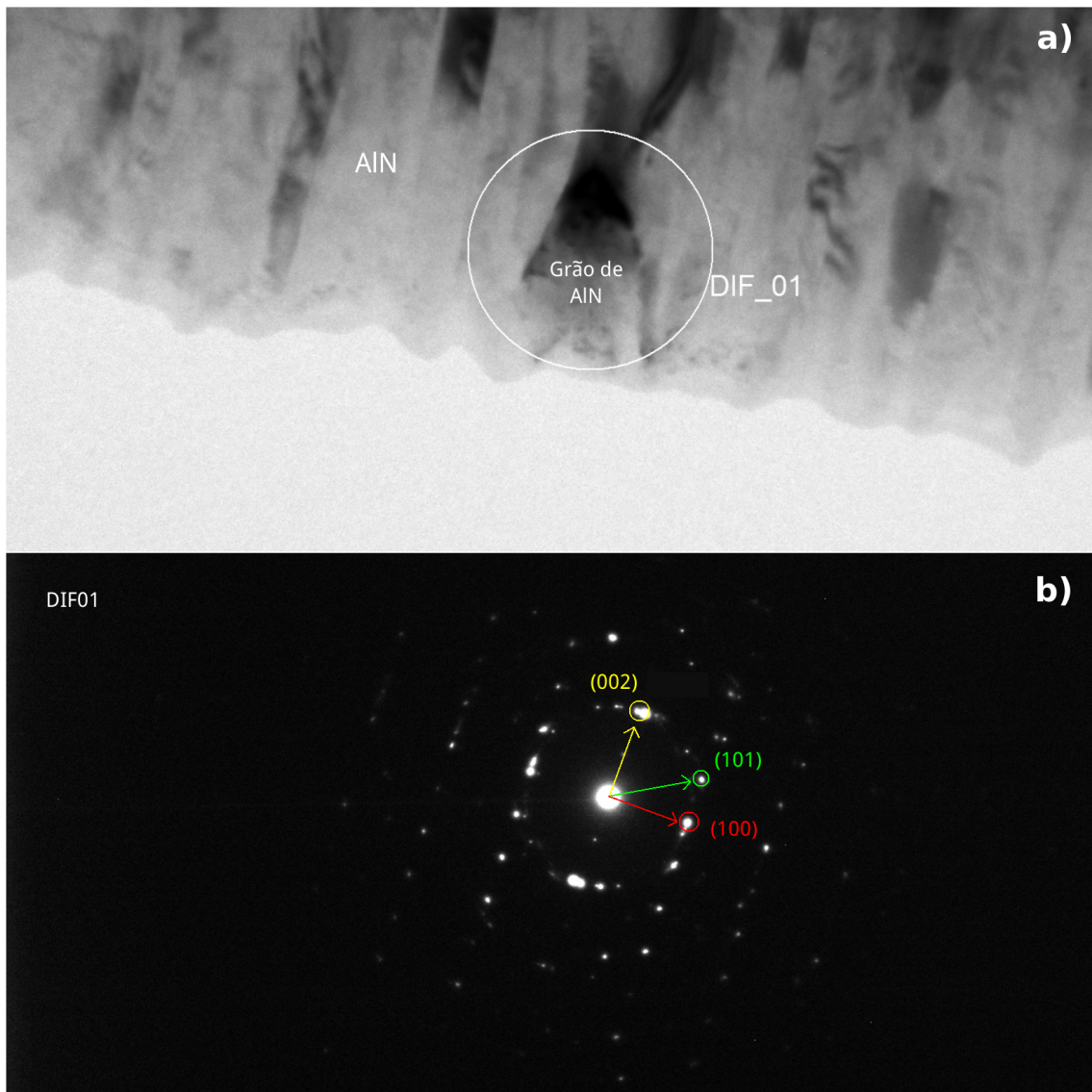


Figura 5.13: Padrão de difração para os filmes de AlN crescidos sobre substrato de vidro, por potencia DC - 200°C / UFSM. Em a) temos a imagem direta da amostra, b) o padrão de difração da região Dif01, onde foi possível visualizar o padrão de difração para um único grão.

com potência DC, também é possível observar um alto grau de ordenamento cristalográfico. Independente da região onde aplicamos a FFT, sempre encontramos spots correspondentes aos planos dos cristais do AlN, ficando sempre em evidência o plano (002) do AlN na direção perpendicular ao substrato.

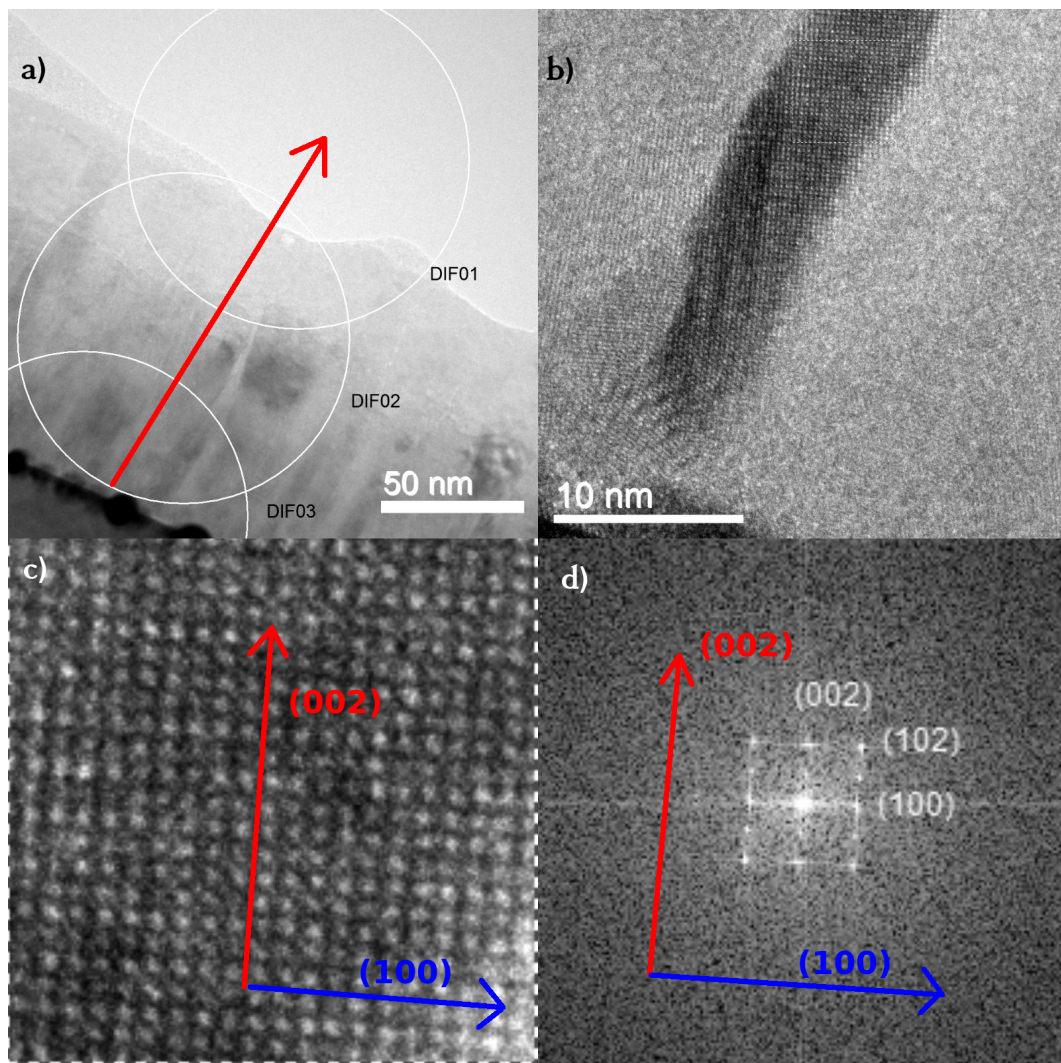


Figura 5.14: Imagem de HRTEM para amostra de ALN - 400°C / UFRGS. Em a) apresentamos uma imagem no espaço real, b) uma imagem de HRTEM no espaço real, sendo possível identificar vários planos cristalográficos, c) temos um zoom da região em destaque, onde é possível visualizar a estrutura atômica do ALN e em d) apresentamos o espaço recíproco referente a região em destaque em c. As setas em vermelho indicam a direção do plano (002) e em azul o plano (100)

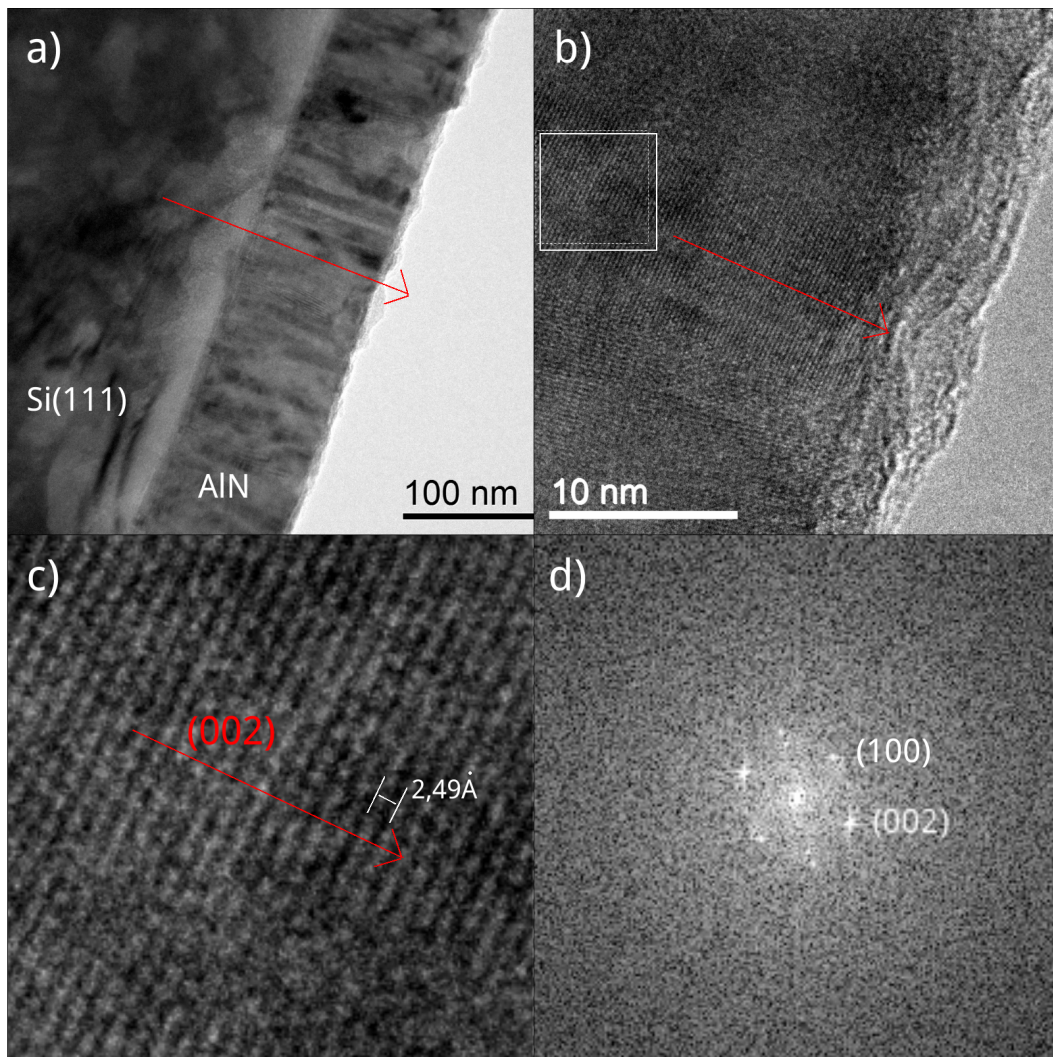


Figura 5.15: Imagem de HRTEM para amostra de ALN - 200°C / UFSM. Em a) apresentamos uma imagem no espaço real, b) uma imagem de HRTEM no espaço real, sendo possível identificar vários planos cristalográficos, c) temos um zoom da região em destaque, onde é possível visualizar a estrutura atômica do ALN e em d) apresentamos o espaço recíproco referente a região em destaque em c. As setas em vermelho indicam a direção do plano (002) e em azul o plano (100)

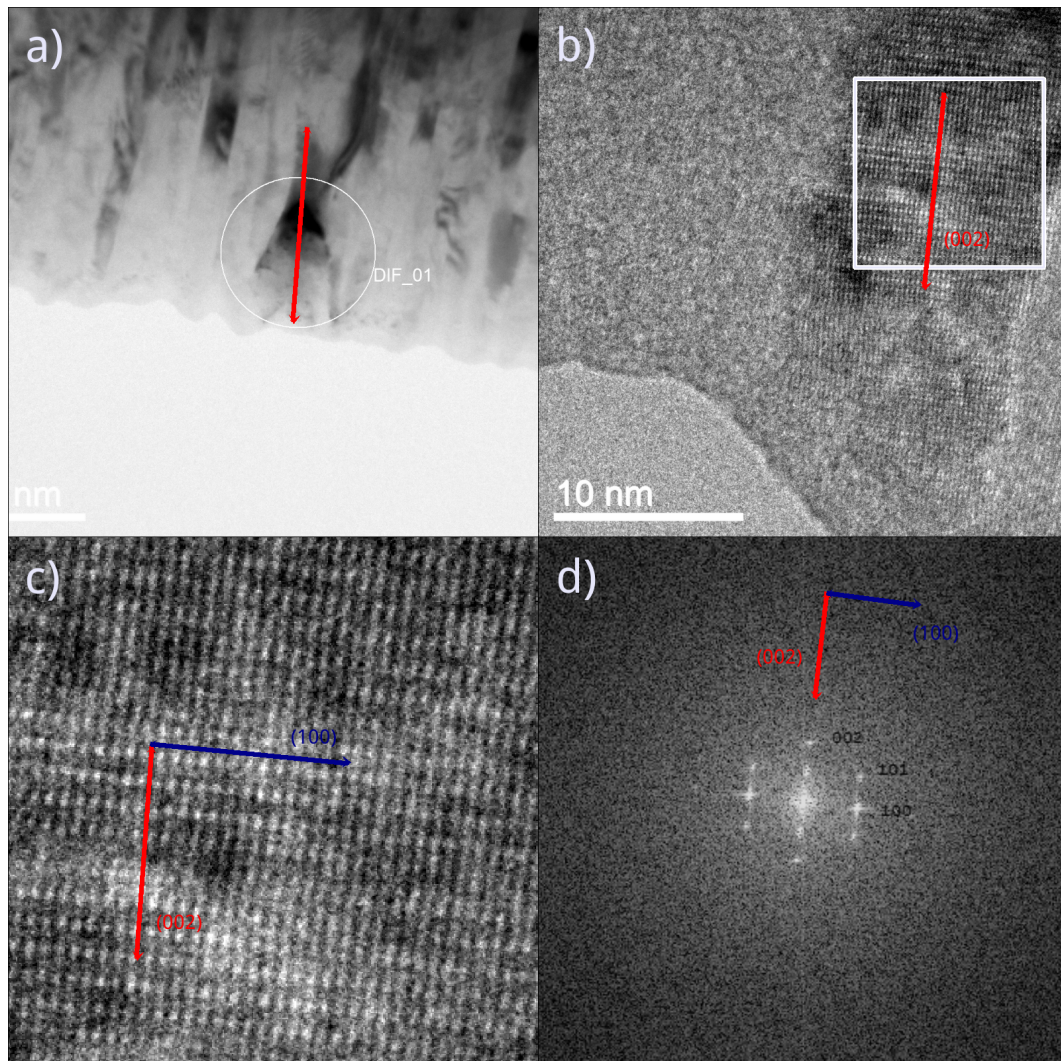
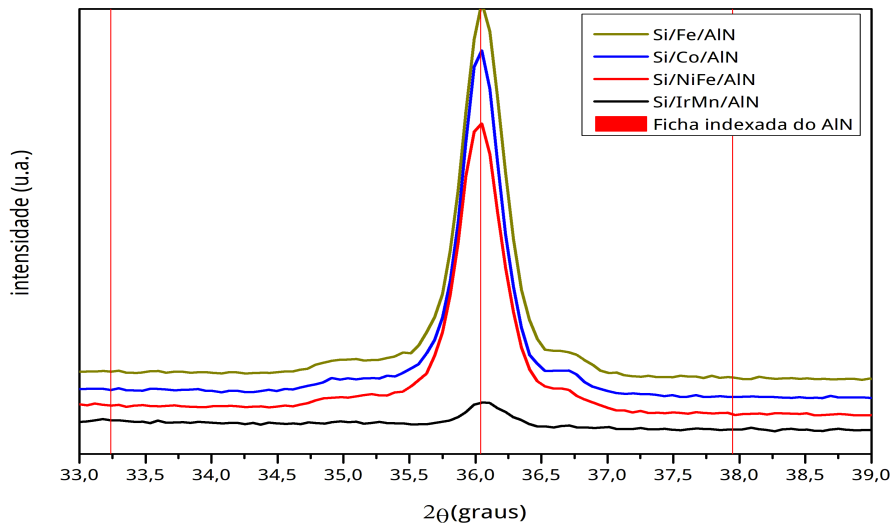


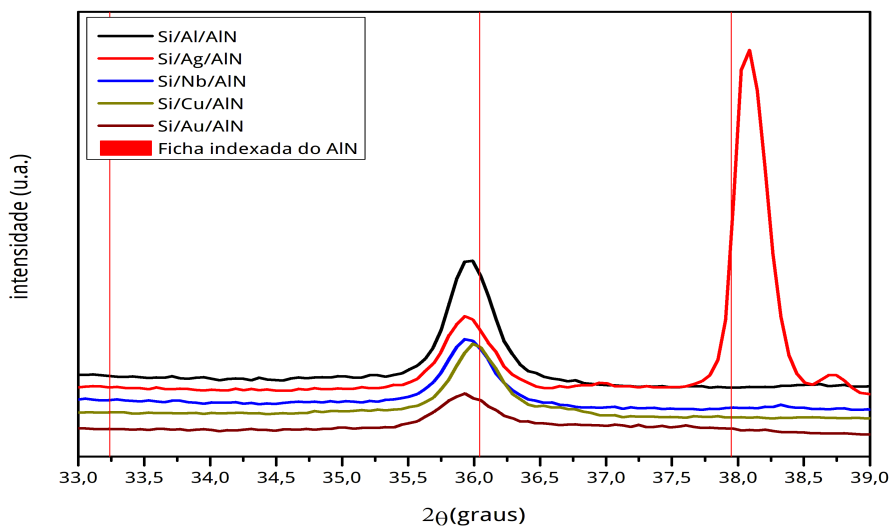
Figura 5.16: Imagem de HRTEM para amostra de ALN - 200°C / UFSM. Em a) apresentamos uma imagem no espaço real, b) uma imagem de HRTEM no espaço real, sendo possível identificar vários planos cristalográficos, c) temos um zoom da região em destaque, onde é possível visualizar a estrutura atômica do ALN e em d) apresentamos o espaço recíproco referente a região em destaque em c. As setas em vermelho indicam a direção do plano (002) e em azul o plano (100)

## 5.2.5 Bicamadas

Após a caracterização estrutural dos filmes finos na forma de monocamadas, passamos a produção das amostras na forma de bicamadas. Filmes finos de nitreto de alumínio foram crescidos sobre diversos tipos de camada buffer's, tais como: Au, Ag Nb e Cu, Co, Fe, NiFe, e IrMn. Sobre estes buffer's foram crescidos 120nm de AlN, com potência RF, a 400°C. Este conjunto de amostras, foi crescida no intuito de verificar a direção de crescimento do AlN sobre diferentes materiais. Nas figuras 5.17(a ,b), observamos os difratogramas das amostras em questão.



a)



b)

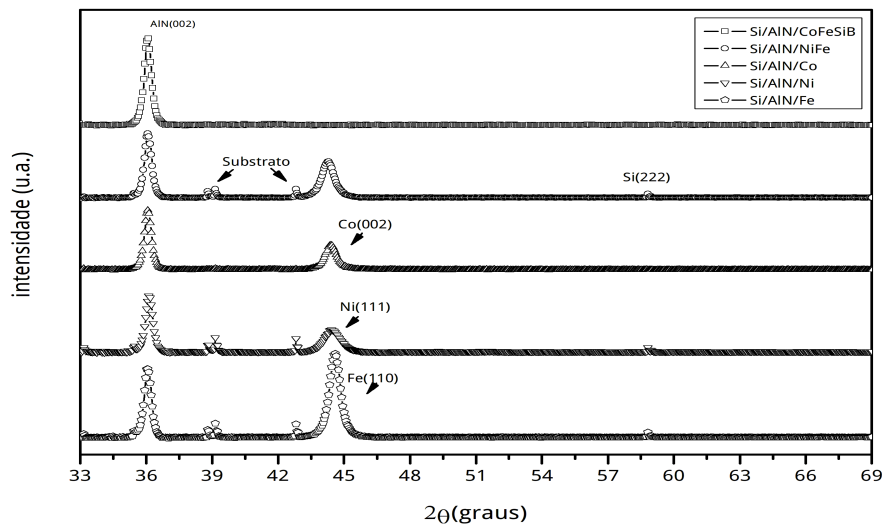
Figura 5.17: Difratogramas para as amostras tipo bicamadas crescidas sobre diferente buffer's, 400°C / UFRGS. Em (a), temos os buffer's ferromagnéticos ou anti-ferromagnéticos em (b) os materiais não magnético.

Independente do tipo de buffer utilizado, o pico correspondente a direção  $\langle 002 \rangle$  eixo  $c$  perpendicular ao substrato, está presente em todas as amostras, deixando claro que a orientação preferencial é determinada principalmente pela temperatura e alta potencia de deposição.

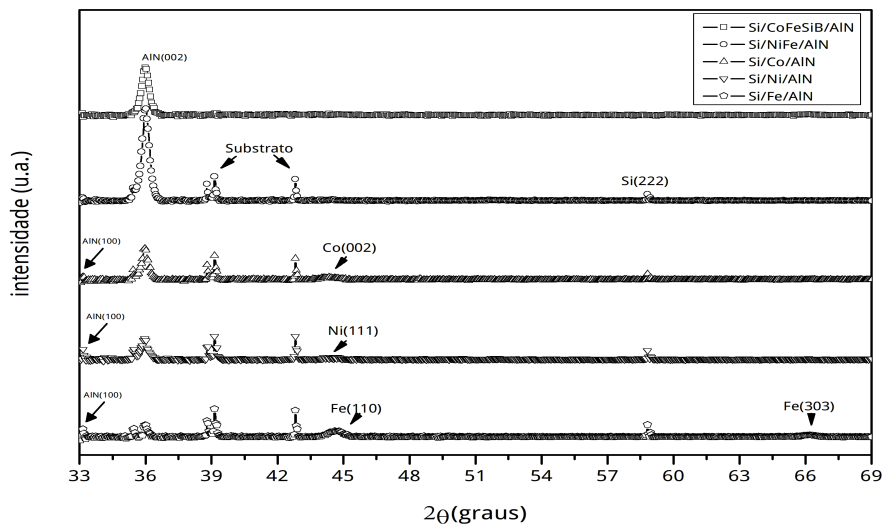
As figuras 5.18 (a) e (b), mostram os difratogramas para as bicamadas produzidas por magnetron sputtering reativo DC. Podemos observar, que para todas as amostras, o pico, mais intenso, é o do plano (002), mostrando que os filmes de AlN cresceram com a orientação cristalina desejada. Fazendo uma comparação entre as amostras de AlN crescidas sobre diferentes buffer's e sob diferentes cap's, podemos afirmar que quando o AlN cresce diretamente sobre o substrato o pico corresponde ao plano (002) do AlN é nitidamente mais intenso do que o AlN crescido sobre os buffer's. Também é possível afirmar para as camadas buffer's, que há uma deterioração da suas estruturas cristalinas ficando bastante nítido na camada buffer de NiFe. De fato, como é possível observar na figura 5.18(a), o filme de NiFe depositado sobre a camada de AlN cresce com um caráter cristalino e orientação preferencial (111) da estrutura cúbica de fase centrada. Já para a figura 5.18(b) este caráter cristalino do *NiFe* desaparece, por completo, ficando com uma estrutura basicamente amorfa. Através deste resultado podemos inferir que a chegada dos átomos da camada superior de AlN, que são altamente energéticos, devido à alta potencia DC utilizada e a elevada temperatura de  $200^{\circ}\text{C}$  durante a deposição da camada de nitreto, afetou gravemente a estrutura cristalina da camada de *NiFe* (camada buffer).

Os difratogramas das amostras onde as camadas ferromagnéticas (Co, Ni ou Fe) foram crescidas sobre o AlN (figura 5.18(a)) mostram o alta grau de texturização destes materiais com orientações preferenciais bem definidas. O filme de Co cresce com orientação preferencial na direção  $\langle 002 \rangle$  da estrutura hexagonal, o Ni na direção  $\langle 111 \rangle$  da estrutura cúbica de face centrada, e o filme de Fe na direção  $\langle 110 \rangle$  da estrutura cúbica  $\alpha - \text{Fe}$ . Já quando os filme ferromagnéticos (Co, Ni ou Fe) são utilizados com camada buffer's há deterioração das estruturas cristalográfica das camadas de Co, Ni e Fe, durante a deposição do AlN (figura 5.18(b)). Para os filmes com Co e Ni ocorreram há redução da intensidade dos picos, mas mantiveram a orientação cristalográfica preferencial como os filmes depositados com camadas cap's (figura 5.18(a)). Já o filme de Fe perdeu a textura preferencial de crescimento, o que pode ser visto pela presença de outro pico, correspondente a direção  $\langle 303 \rangle$  da fase cúbica do Fe.





a)



b)

Figura 5.18: Difractogramas das bicamadas crescidas por potencia DC - UFSM. Em a) apresentamos as bicamadas com materiais magnéticos com cap's e b) com buffer's.

Em relação à estrutura do AlN, quando crescido sobre o Fe, Ni ou Co, (figura 5.18(b)), ocorreu uma deteriorização de sua estrutura. Além do pico correspondente ao plano (002), podemos constatar a presença do pico correspondente ao plano (100) para a estrutura hexagonal do AlN.

Já para os filmes de AlN (figura 5.18(a e b)), onde foi utilizado a liga magnetostrictiva de CoFeSiB como camada buffer e cap, os difractogramas mostram uma textura bem definida com orientação preferencial de crescimento, uma vez que apenas o pico (002) está presente. Isto possibilita a produção de estruturas nanoestruturadas composta multiferróicas [12, 18, 19, 20, 21]. Para este tipo de estrutura o AlN deve estar devidamente acoplado, conectado a um material

magnetoestrutivo, fazendo assim, com que a estrutura apresente o efeito magneto elétrico (ME). Recentemente, alguns grupos relataram sensores de campo magnético baseado em filmes finos de nitreto de alumínio [22, 23].

## 5.2.6 Tamanhos de grão e tensões residuais

A partir dos difratogramas-DRX, foram calculados, os tamanhos de grãos (equação de Debye-Scherrer), e verificado o parâmetro de rede  $c$  utilizando o software EVA DIFRAC PLUS, para todos os filmes depositados. Através do parâmetro de rede  $c$ , foi calculado a deformação mecânica (strain) biaxial dos filmes, utilizando a equação

$$\varepsilon = \frac{(C_{film} - C_{th})}{C_{th}}, \quad (5.1)$$

onde  $C_{film}$  e  $C_{th}$  são os parâmetros de rede experimental e teórico, respectivamente. Utilizando os parâmetros da rigidez elástica,  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{13}$  e  $c_{33}$  calculados por cálculos de primeiros princípios [147], calculamos as tensões residuais ( $\sigma$ ) dos filmes de AlN, utilizando a seguinte equação [148]

$$\sigma = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{2C_{13}} \varepsilon. \quad (5.2)$$

Estes resultados, foram divididos em filmes crescidos por potencia de deposição por RF (UFRGS) e DC (UFMS), e estão apresentados na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Resultados obtidos a partir dos difratogramas em monocamadas e bicamadas. Parte desde resultados estão publicados no artigo [153].

Amostras	Parâm. de rede $c(\text{Å})$	Tam. de grão(nm)	Tensão residual(GPa)
UFRGS			
<i>Si/AlN</i>	4,991	21,89	1,361
<i>Si/IrMn/AlN</i>	4,997	29,95	0,371
<i>Si/Fe/AlN</i>	4,978	23,98	0,247
<i>Si/Co/AlN</i>	4,979	25,85	0,124
<i>Si/NiFe/AlN</i>	4,981	23,18	-0,124
<i>Si/Cu/AlN</i>	4,989	22,01	-1,113
<i>Si/Al/AlN</i>	4,989	22,07	-1,113

<i>Si/Nb/AlN</i>	4,991	21,72	-1,361
<i>Si/Au/AlN</i>	4,992	18,82	-1,484
UFSM			
<i>Si(100)/AlN – 200°C</i>	4,999	18,52	-1,289
<i>Si(100)/AlN – 300°C</i>	5,000	20,18	-2,375
<i>Si(100)/AlN – 400°C</i>	4,992	20,43	-1,521
<i>Si(111)/AlN – 200°C</i>	4,978	22,96	0,188
<i>Si(111)/AlN – 300°C</i>	4,996	21,48	-1,962
<i>Si(111)/AlN – 400°C</i>	4,988	22,09	-0,910
<i>Si/Fe/AlN</i>	4,977	25,15	0,351
<i>Si/Co/AlN</i>	4,968	24,38	1,467
<i>Si/Ni/AlN</i>	4,976	25,51	0,470
<i>Si/NiFe/AlN</i>	4,975	25,01	0,601
<i>Si/CoFeSiB/AlN</i>	4,976	24,72	0,472
<i>Si/AlN/Fe</i>	4,987	52,24*	-0,819
<i>Si/AlN/Co</i>	4,990	32,89*	-1,229
<i>Si/AlN/Ni</i>	4,989	28,89*	-1,153
<i>Si/AlN/NiFe</i>	4,984	24,23	-0,519
<i>Si/AlN/CoFeSiB</i>	4,984	23,72	-0,519

A figura 5.19 apresenta a relação de tamanho de grão em função da tensão residual da tabela 5.1 para os filmes crescidos por potência RF(400°). Nota-se que os menores valores de tensões residuais ocorrem para os filmes depositados sobre buffer's ferromagnéticos ou antiferromagnéticos. Outro resultado importante, é quanto maior o tamanho de grão, maior é a tensão têsnil das amostras. Sugere-se que tal comportamento é relacionado à tensão (stress field) gerada pelo excesso de volume nas fronteiras de grão, conforme descrito na referência [149]. Defeitos estruturais como desordem em fronteiras de grão, junto com seus vínculos geométricos, dão origem à noção de excesso de volume livre [150]. Este excesso de volume livre pode resultar em um campo de deslocamento radial devido à deslocamentos dos átomos vizinhos no sentido das vacâncias. Conforme os grãos tornam-se maiores, uma pressão radial que gera perturbações de curto alcance (que diminuem com  $1/r^2$ , onde  $r$  é a distância do defeito) atua dando origem à tensão têsnil e à contração do parâmetro de rede [151]. Parte destes resultados estão publicados no artigo referencia [153], trabalho realizado em cooperação com Thiago Mori [152].

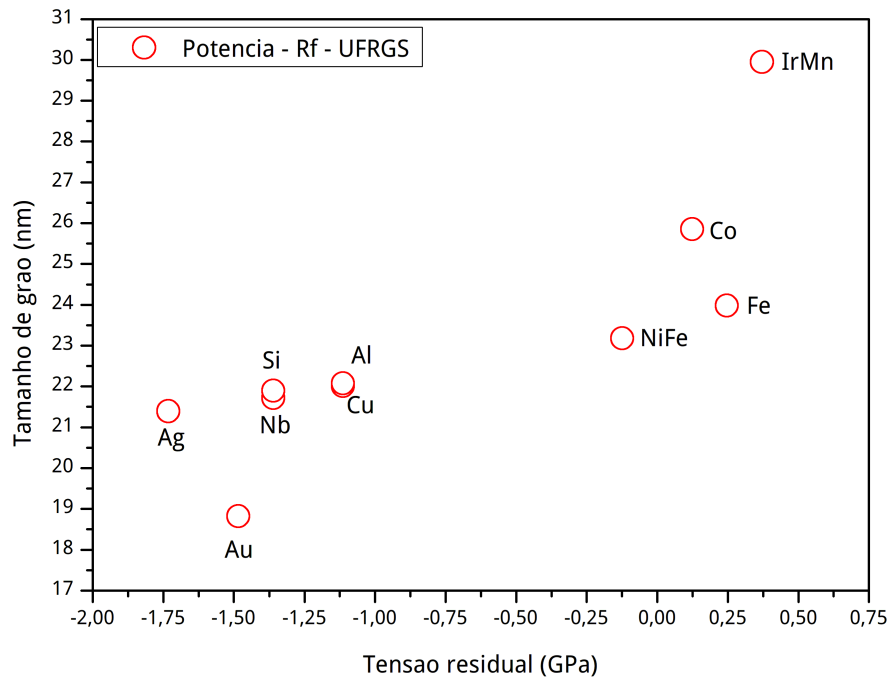


Figura 5.19: Relação entre tamanho de grão e tensão residual - amostras produzidas por potência RF - 400°C / UFRGS. Adaptado do artigo [153]

No gráfico 5.20, temos a relação do tamanho de grão com a tensão residual para os filmes crescidos por potência DC (200°C). Para o AlN depositado diretamente sobre o substrato o caráter compressivo da tensão é observado, já para o AlN depositado sobre estruturas buffer's temos uma tensão tensil. Novamente o tamanho de grão é maior quando temos uma tensão tensil sobre as amostras. Reforçando o que foi dito anteriormente para as amostras crescidas por potência RF.

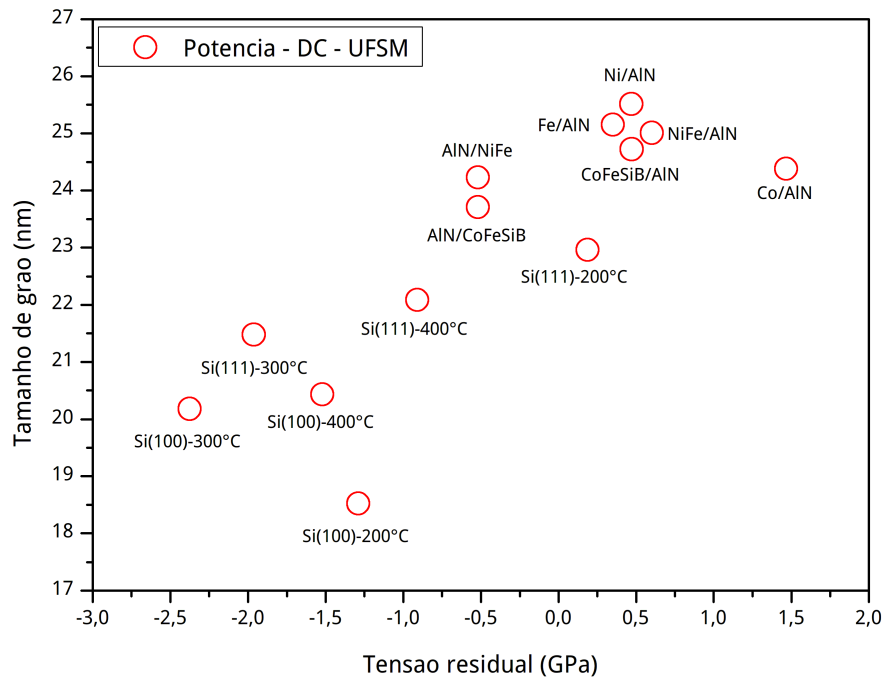


Figura 5.20: Relação entre tamanho de grão e tensão residual - amostras produzidas por potencia RF - 200°C / UFSM. Partes destes resultados também estão presentes na tese de doutorado referencia [152]

### 5.2.7 Multicamadas e junções túnel

Multicamadas consistem na deposição sucessivas de camadas(filmes finos) de diferentes materiais (dois ou mais), alternadamente, conforme figura ilustrativa 5.21. As amostras na forma de multicamadas foram utilizadas para a verificação de estrutura cristalográfica do AlN, quando crescido em espessura inferior a 10nm.

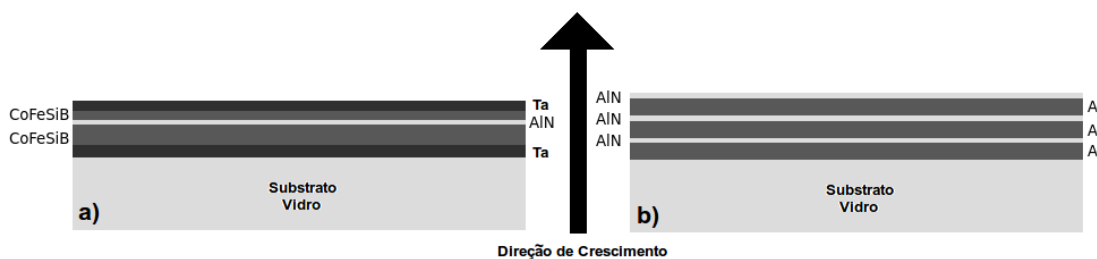


Figura 5.21: Figura ilustrativa para o crescimento da a) junções túnel magnéticas e multicamadas e b) multicamadas

O difratograma 5.22, mostra uma medida para uma multicamada  $Vidro/\{Al(10nm)/AlN(10nm)\}_{x20}$ , conforme ilustrada na figura 5.21(b). É possível averiguar que apenas os picos do AlN em  $2\theta = 35,9^\circ$  da direção  $\langle 002 \rangle$ , e o pico do Al em  $2\theta = 38,55^\circ$  estão presentes. Através

deste difratograma podemos garantir que o AlN cresce texturizado, mesmo quando é muito fino. Sendo assim, pelo mesmo princípio, viável a utilização deste material como um piezoelétrico, tanto em multicamadas como em junções túnel magnéticas.

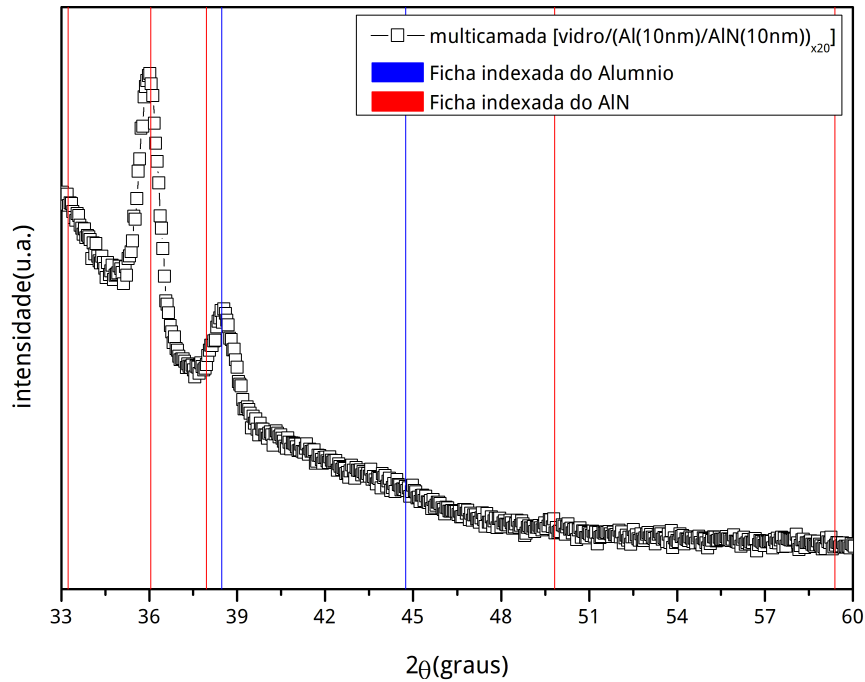


Figura 5.22: Difratograma de uma multicamada de  $\{Al(10nm)/AlN(10nm)\}_{x20}$ , mostrando apenas os picos correspondentes do Al e do AlN.

Na figura 5.23 apresentamos uma imagens de baixa resolução de TEM, correspondente a uma multicamada ou MTJ com barreira de AlN (piezoelétrica). Nesta imagens podemos diferenciar nitidamente o substrato de Si(111), a camada buffer de Ta, o primeiro eletrodo de CoFeSiB (espessura aproximada de  $30nm$ ), a barreira isolante de AlN(espessura aproximada de  $6nm$ ), o segundo eletrodo de CoFeSiB (espessura  $20nm$ ) e a camada cap de Ta. É importante enfatizar o processo da produção das multicamadas e das junções túneis. Tanto as multicamadas como as junções, seguem o mesmo processo de produção, uma deposição sucessiva de diferentes materiais alternadamente, com uma pequena diferença para as junções túnel. Para as junções túnel foram utilizadas máscaras de sombreamento, conforme figura 5.24, posicionadas manualmente sobre o substrato.

Para todas as amostras produzidas foi depositado uma camada buffer de Ta, cuja diferença de tensão superficial permite "molhar" a superfície do subtrato, garantindo assim uma melhor qualidade estrutural. O buffer de Ta e o primeiro eletrodo foram depositados através da máscara mostrada da figura 5.24(a), a barreira isolante através da máscara da figura 5.24(b) e o segundo

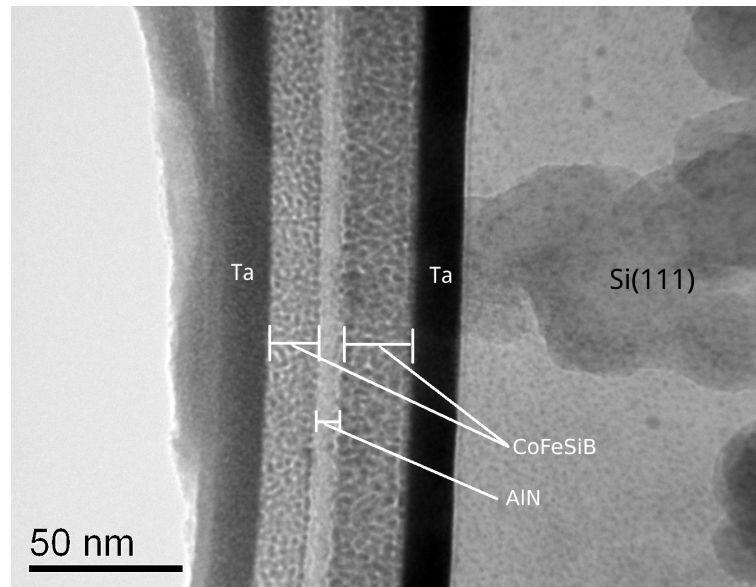


Figura 5.23: Imagem do espaço real para uma multicamada correspondente a uma MTJ.

eletrodo mais a camada cap de Ta através da máscara 5.24(c). Para efetuar a troca de máscaras, o vácuo foi quebrado, e o tempo para a troca cronometrado, deixando o filme exposto a atmosfera cerca de 2 min. Este processo foi repetido, também para as amostras na forma de multicamadas, afim de garantir o mesmo tipo de amostra para utilização em TEM, pois, como as junções são fabricadas utilizando máscaras de sombreamento, e a intersecção entre os dois eletrodos apresentam uma área física relativamente pequena de  $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ , sendo inviável a utilização destas amostras para a realização de TEM e muito difícil, também, a verificação através de raio-x.

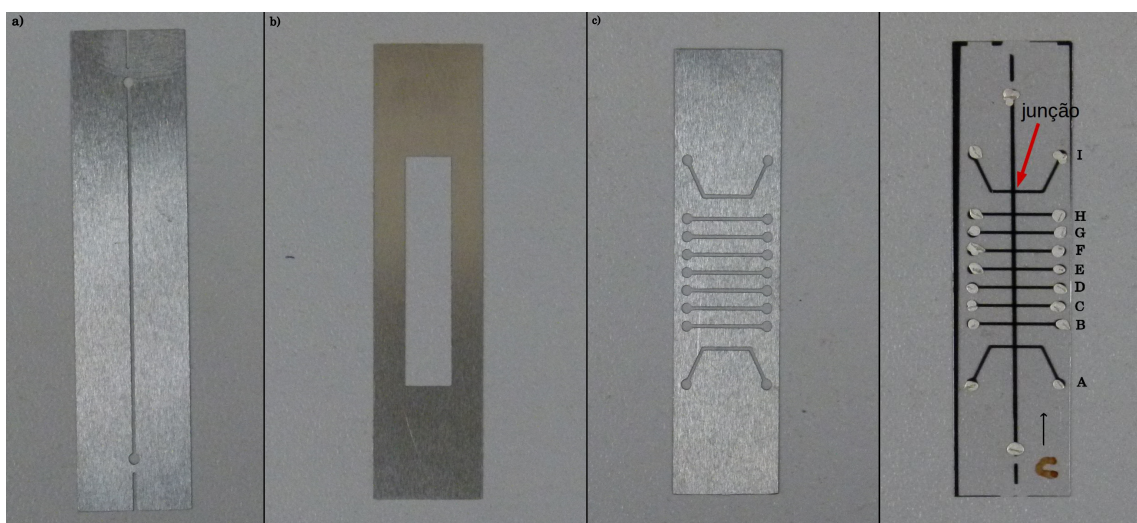


Figura 5.24: Foto das máscaras de sombreamento utilizadas para a produção das junções túnel, (a) primeiro eletrodo, (b) barreira túnel, (c) segundo eletrodo e (d) junções túnel após a deposição.

Assim, a imagens 5.23, corresponde exatamente a estrutura de uma junção túnel. É possível

identificar nitidamente que a 1<sup>o</sup> interface eletrodo/barreira isolante é mais rugosa do que a 2<sup>o</sup> interface da barreira/eletrodo. Esta maior rugosidade na 1<sup>a</sup> interface pode ser explicada através:

- Durante a deposição do AlN, o 1<sup>o</sup> eletrodo é submetido a uma temperatura elevada de 200°C durante uns 15 min, ocasionando, talvez, um processo de interdifusão e, por consequência desestruturando a 1<sup>a</sup> interface.
- Uma segunda hipótese e mais plausível é a alta taxa de deposição do AlN de  $\approx 6\text{Å/s}$ , devido a uma potência de deposição elevada (250W – DC), os átomos de Al e N chegam com uma alta energia ao substrato (eletrodo) fazendo com que ocorra uma desestruturação na interface do eletrodo.

Esta rugosidade é melhor vista em imagens em HRTEM apresentada na figura 5.25. Na figura o contorno em branco foi colocado através de software para tratamento de imagens, para melhor mostrar a rugosidade nas duas interfaces, deixando claro a maior rugosidade na primeira interface.

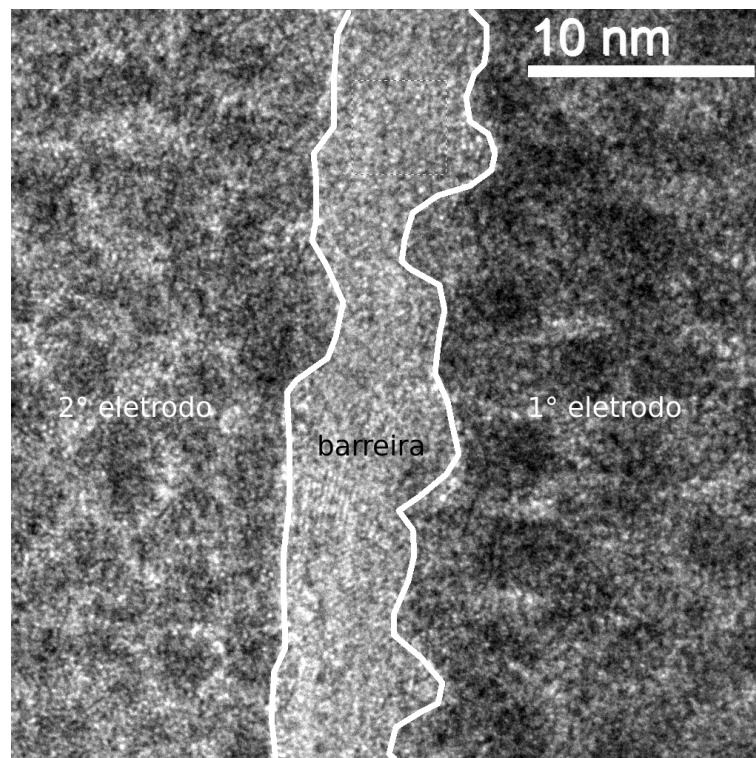


Figura 5.25: Imagem em HRTEM para uma multicamada e/ou junção túnel, mostrando o padrão de rugosidade presente nas duas interfaces.

Na figura 5.26 mostramos uma imagem em HRTEM para uma multicamada de *Si/Ta/CoFeSiB(30nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(20nm)/Ta*. É possível notar a presença de uma estrutura cristalina na barreira isolante de AlN. Em 5.26(a), a seta em vermelho mostra a direção de



crescimento do plano (002) do AlN. Um outro plano é também visível, mas não uma identificação em termos de direções cristalográficas. Para a figura 5.26(b), temos a ampliação da estrutura mostrando melhor os planos cristalográficos. No item (c) é apresentada a transformada de Fourier da parte onde foi realizada a ampliação da imagem. É clara a presença de spots, mostrando que a barreira é cristalina. Através da FFT, mais uma vez, é possível identificar que o plano cristalográfico responsável pelos spots é direção <002> do AlN.

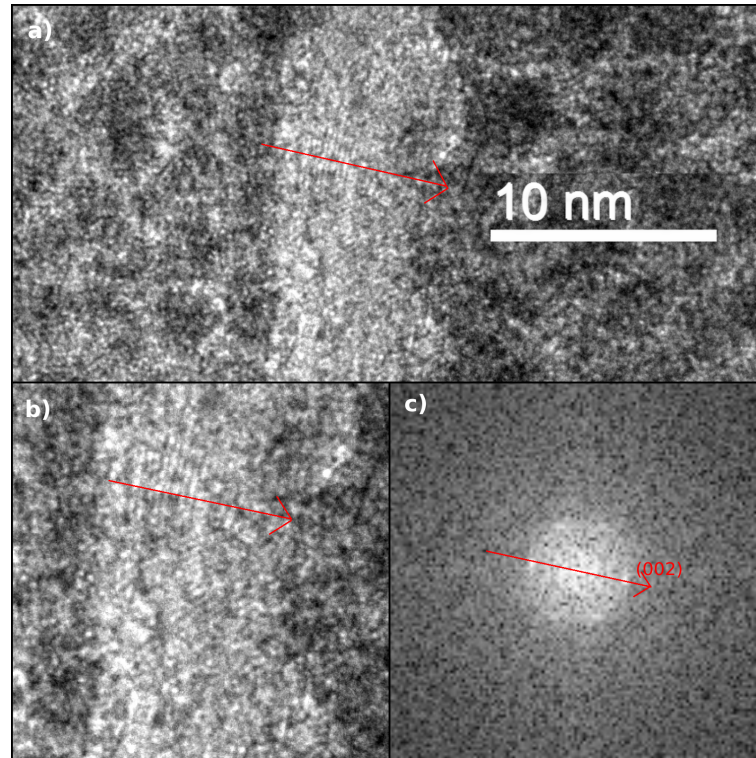


Figura 5.26: Imagem de HRTEM para uma multicamada e/ou MTJ. Em a) temos a imagem no espaço real, b) um zoom da estrutura da barreira isolante de AlN, onde é visível os planos cristalográficos na barreira e c) a FFT desta estrutura estando presente os spots correspondentes ao plano (002).

Fazendo uma comparação entre o difratograma 5.22 para multicamada de *Vidro*/ $\{Al(10nm)/AlN(10nm)\}_{x20}$  e a imagem em HRTEM para uma multicamada *Si/Ta/CoFeSiB(30nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(20nm)/Ta* é possível garantir que, pelo menos, até uma espessura de 6nm o AlN esta praticamente texturizada na direção <002> perpendicular ao plano do substrato (eletrodo).

## 5.3 Caracterização morfológica

### 5.3.1 AlN - RF

A figura 5.27 apresenta imagens dos filmes de AlN depositados sobre camadas buffer's de materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos, tais como: Fe, Co, NiFe e IrMn. Na parte inferior da figura 5.27, temos as imagens das camadas buffer's para os materiais citados acima. A camada de AlN sobre os buffer's de NiFe e Co, apresentam estruturas morfológica superficiais semelhantes, com tamanhos de grãos pequenos e alguns grãos maiores distribuídos sobre as superfícies. Também podemos constatar que a estrutura do AlN segue o padrão da camada buffer's, isto também esta presente para a camada de IrMn. Já para a amostra de AlN crescida sobre Fe a estrutura superficial é totalmente diferente da camada buffer, conforme podemos averiguar na figura 5.28, onde a escala maior.

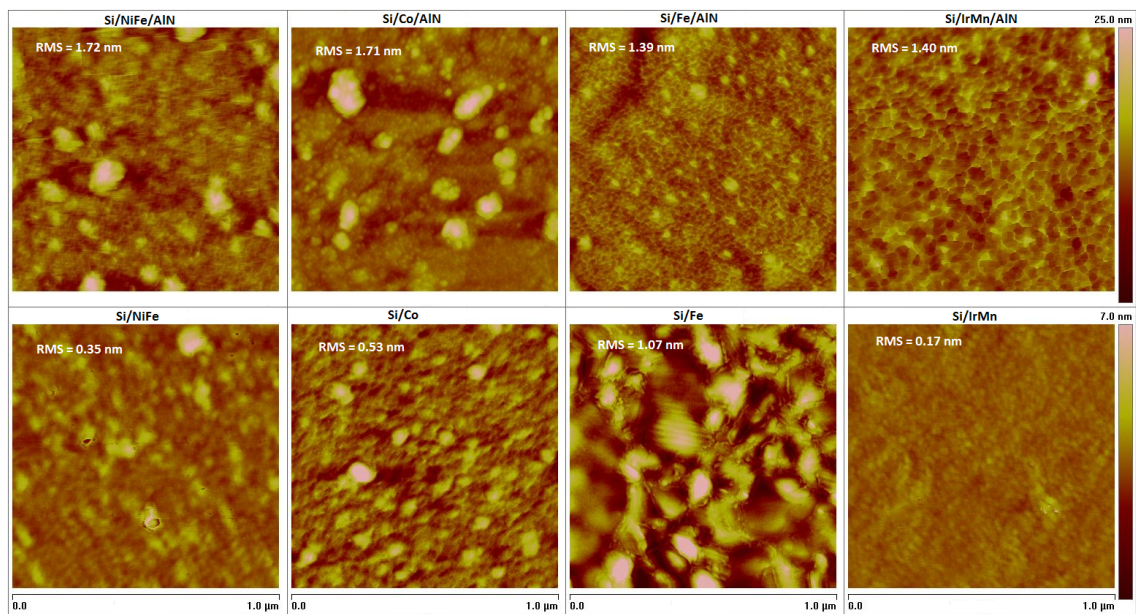


Figura 5.27: Imagens topográficas obtidas por AFM em modo intermitente (tapping mode). Valores RMS para as áreas de  $1,0\mu\text{m}^2$  são indicados em cada imagem. (Linha superior) filmes de AlN crescidos sobre camadas semente de NiFe, Co, Fe ou IrMn à  $400^\circ\text{C}$ . (Linha inferior) superfícies das camadas de NiFe, Co, Fe ou IrMn antes da deposição de AlN. Imagem adaptada do artigo [153].

Para a camada de Fe, a presença de grandes platos, indicando que a rugosidade mais acentuada da camada buffer do Fe prejudica a coalescência dos grãos que formam a camada de AlN. O valor RMS calculado para a oscilação característica da rugosidade da superfície de AlN se manteve constante para as camadas buffer's de NiFe, Co e Fe. Já para a amostra crescida sobre IrMn apresentou uma rugosidade bem inferior as demais, mostradas na figura 5.28, como discutido anteriormente, seguiu o padrão da camada buffer.

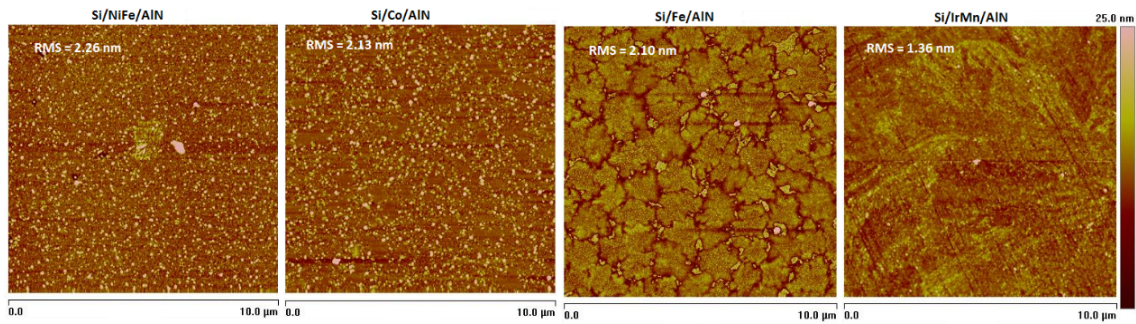


Figura 5.28: Imagens topográficas obtidas por AFM em modo intermitente (tapping mode). Valores RMS para as áreas de  $1,0\mu\text{m}^2$  são indicados em cada imagem. (Linha superior) filmes de AlN crescidos sobre camadas semente de NiFe ou Co à  $400^\circ\text{C}$ . (Linha inferior) filmes de AlN depositados sobre camadas semente de Fe ou IrMn à  $400^\circ\text{C}$ . Imagem adaptada do artigo [153].

A figura 5.29 apresenta imagens de AFM obtidas de amostras crescidas sobre as camadas buffers de Nb e Au muito pouco rugosas. Os filmes de AlN seguem a estrutura do buffer, e também apresentam superfícies muito pouco rugosa formadas por pequenos grãos.

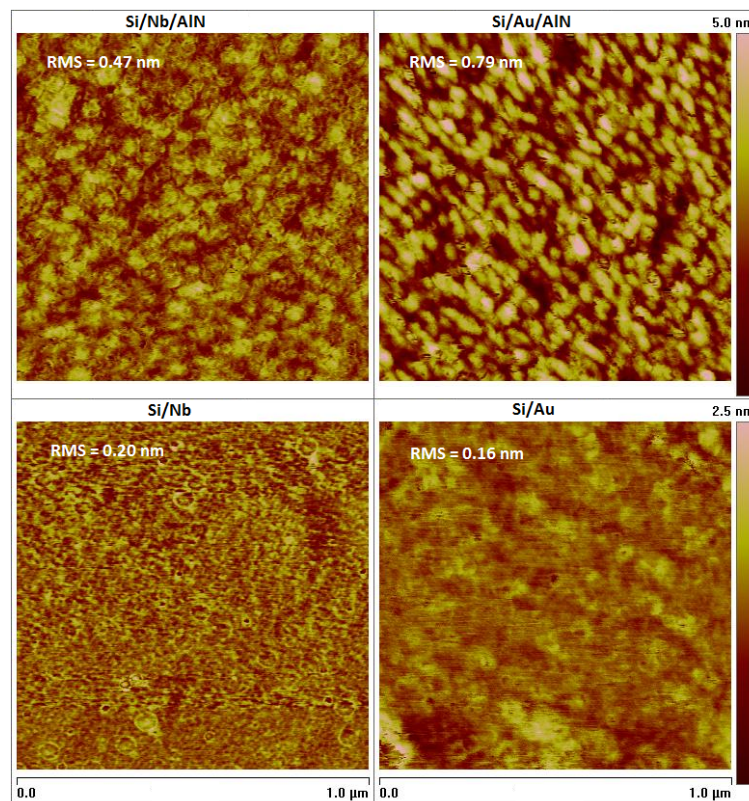


Figura 5.29: Imagens topográficas obtidas por AFM em modo intermitente (tapping mode). Valores RMS para as áreas de  $1,0\mu\text{m}^2$  são indicados em cada imagem. (Linha superior) filmes de AlN crescidos sobre camadas semente de Nb ou Cu à  $400^\circ\text{C}$ . (Linha inferior) superfícies das camadas de Nb ou Cu antes da deposição de AlN. Imagem adaptada do artigo [153].

A figura 5.30 mostram imagens do filmes de AlN depositados sobre Cu e Ag, sendo estes os que apresentam maiores rugosidades. O filme sobre Cu apresenta grãos muito grandes o que acarreta em uma superfície muito irregular. A amostra sobre Ag exhibe um mosaico regular

formado por grãos enormes e, conseqüentemente, uma topografia mais rugosa. Para a camada de Ag é possível conectar a superfície do AlN ao perfil topográfico da camada buffer. Como podemos notar, os filmes de AlN, de um modo geral seguem a estrutura das camadas buffer's.

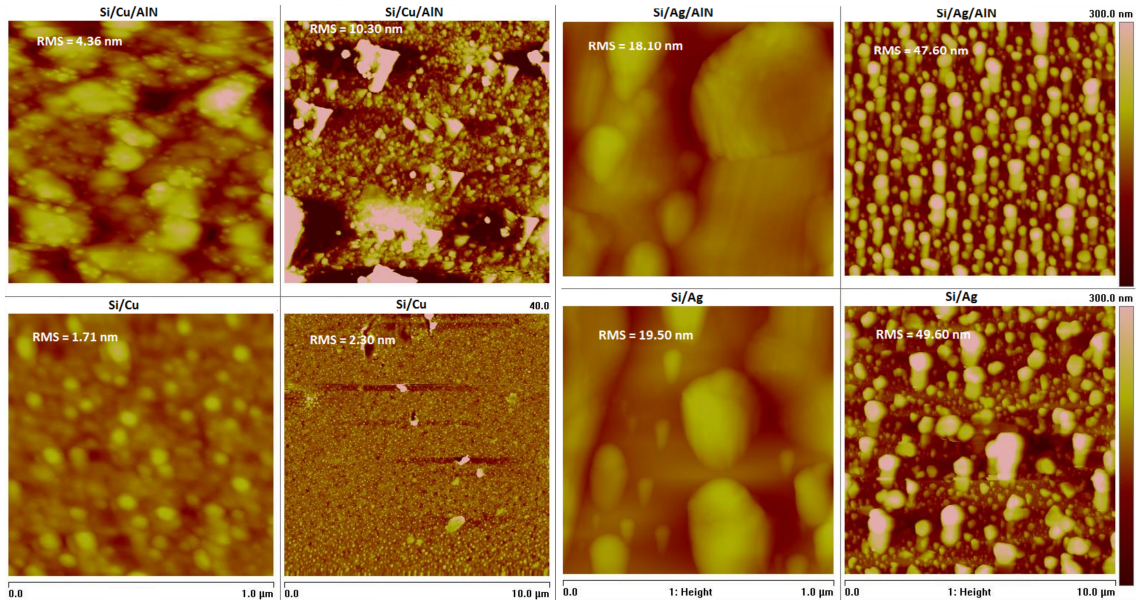


Figura 5.30: Imagens topográficas obtidas por AFM em modo intermitente (tapping mode). Valores RMS para as áreas de (esquerda)  $1,0\mu m^2$  e (direita)  $10,0\mu m^2$  são indicados em cada imagem. (a) (Linha superior) filme de AlN crescido sobre camada semente de Cu à  $400^\circ C$ . (Linha inferior) superfície da camada Cu antes da deposição de AlN. (b) (Linha superior) filme de AlN crescido sobre camada semente de Ag à  $400^\circ C$ . (Linha inferior) superfície da camada Ag antes da deposição de AlN. Imagem adaptada do artigo [153].

Parte destes resultados estão publicados no artigo "Growth of c-axis-oriented aluminum nitride thin films onto different substrates and buffer layers", trabalho em conjunto com Thiago Mori [152].

### 5.3.2 AlN - DC

A figura 5.31 apresenta imagens das superfícies de filmes de AlN crescidos sobre buffer's de materiais magnéticos (Co, Ni, NiFe e CoFeSiB), para uma temperatura de  $200^\circ C$ . As amostras de AlN crescidas sobre as camadas de Co, Ni e CoFeSiB apresentam superfícies bastantes similares, com tamanhos de grãos relativamente pequenos e baixa rugosidade superficial. Já para o filme de AlN crescido sobre a camada de NiFe, mesmo com tamanho de grão similar aos demais filmes depositados a sua rugosidade é aproximadamente duas vezes maior que os filmes crescidos sobre as outras camadas buffer's. Como podemos constatar na imagens com camada buffers de NiFe a presença de grandes crateras, no tamanho aproximado de  $0,5\mu m$ , acarretando em uma superfície muito irregular.

Para a figura 5.32, apresentamos algumas imagens de materiais magnéticos crescidos sobre

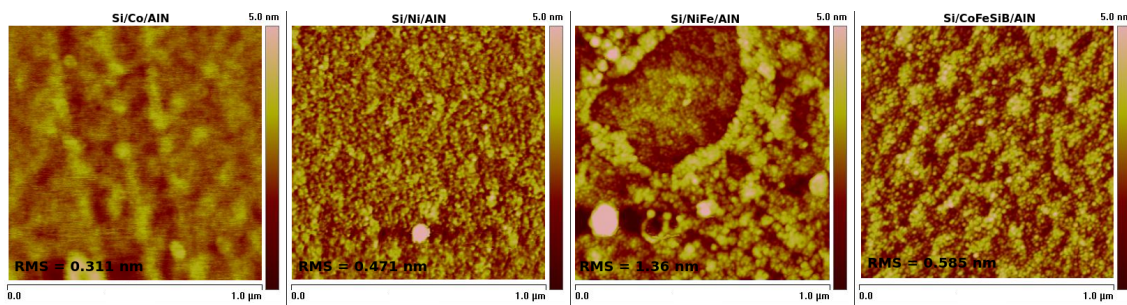


Figura 5.31: Imagens topográficas obtidas por AFM, em modo intermitente (tapping mode), para filmes de AlN crescidos sobre Co, Ni, NiFe e CoFeSiB. Valores RMS para as áreas de  $1,0\mu\text{m}^2$  são indicados em cada imagem.

uma camada de AlN. Nota-se que para todos os filmes magnéticos crescidos sobre o AlN há uma distribuição homogênea dos grãos sobre a superfície. Nas imagens onde temos, as camadas de Fe e NiFe apresentam superfícies bastante semelhantes, com tamanhos de grãos no plano menores que os demais, isto nos leva a uma superfície menos rugosa, como é possível constatar para os valores em RMS calculados. Já para a superfície do Ni que mostra tamanho de grão no plano maior, a rugosidade é relativamente maior. Para a camada de Co temos um tamanho de grão no plano semelhante as camadas de Fe e NiFe, mas um tamanho de grão relativamente maior perpendicular ao plano do substrato, levando a uma maior rugosidade RMS.

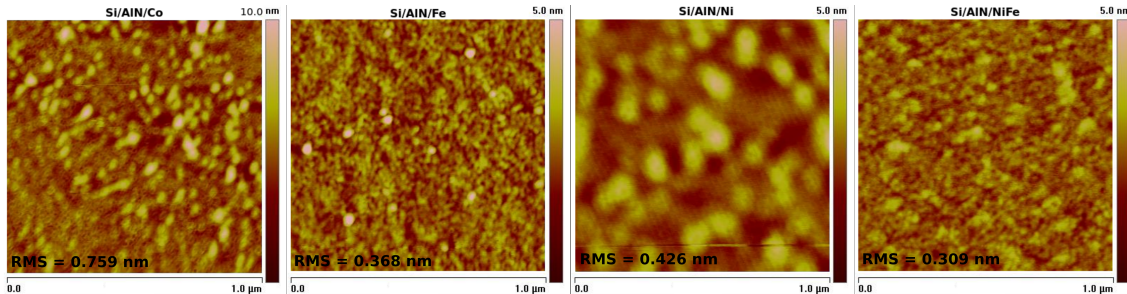


Figura 5.32: Imagens topográficas obtidas por AFM, em modo intermitente (tapping mode), para filme de AlN crescido sobre substrato de Si (111), e filmes de Co, Ni, Fe e NiFe crescidos sobre o AlN, da esquerda para a direita, nesta ordem.

Fazendo uma comparação entre os filmes crescidos por fontes de potência RF e DC, de modo geral, as amostras produzidas por sputtering DC sobre Si(111), apresentam superfícies menos rugosas e mais uniformes que as depositadas com fontes RF sobre Si(100). Com exceção dos filmes sobre NiFe que apresenta uma rugosidade semelhante aos filmes crescidos por fonte RF, todos os outros filmes crescidos sobre materiais magnéticos mostram valores RMS menores que 0,6 nm para a escala micrométrica. Todas, inclusive a amostra de AlN sobre NiFe (cujo valor RMS é pouco maior que 1,3 nm), apresentam distribuições mais homogêneas de grãos no plano quando comparadas com as amostras produzidas por RF.

Partes destes resultados estão presentes na tese de doutorado de Thiago Mori - LMMM/UFMSM

- 2014 [152], pela razão do trabalho ser realizado em cooperação.

## 5.4 Caracterização magnética

As caracterizações magnéticas em bicamadas de AlN com materiais ferromagnéticos, tais como: Ni, Fe, NiFe, Co e CoFeSiB (este último um material magnetostrictor), mostram alguns problemas em relação as anisotropias magnéticas, tanto sobre como sob a camada de AlN. As curvas de magnetização foram medidas com o campo magnético externo aplicado em duas direções ortogonais, sendo uma a direção de fácil magnetização ( $00^\circ$ ) e a outra a de difícil magnetização ( $90^\circ$ ). Como discutido anteriormente a deposição é feita por magnetron sputtering, assim os canhões apresentam ímãs permanentes, e estes ímãs apresentam um campo magnético próximo a amostra em deposição, de aproximadamente  $80Oe$ . A combinação do campo magnético do canhão com o movimento do substrato durante a deposição, acaba por induzir um eixo preferencia de magnetização nos filmes ferromagnéticos, sendo esta direção perpendicular ao movimento do porta amostra. Também forma depositados filmes utilizando o sistema de indução magnética descrito anteriormente.

As figura 5.33, 5.34, 5.35, 5.36 e 5.37 mostram as curva de magnetização para as bicamadas, onde é possível ver que a anisotropia foi induzida na maioria das amostras.

Na figura 5.33, observamos uma anisotropia uniaxial bem definida tanto para a camada de Co crescida como "buffer" como para a camada crescida como cap. Apresentando uma pequena diferença na coercividade entre as bicamadas. Da mesma forma que as bicamadas de Co, as bicamadas de Fe também apresentam uma anisotropia magnética bem definida (ver figura 5.34), mas o aumento no campo coercivo para a camada com Fe sob o AlN é quase três vezes maior do que a camada com Fe sobre o AlN.

Para as bicamadas de Ni, figura 5.35, apresenta uma anisotropia bem definida para a camada de Ni depositado sobre o AlN e um pouco prejudicada quando depositada antes do AlN. Já para as camadas de NiFe, figura 5.36, a mudança nas curvas de magnetização é muito mais drásticas, de uma anisotropia bem definida para o NiFe depositado sobre a camada de AlN, para um sistema totalmente isotrópico quando o AlN é crescido depois do NiFe.

Estes resultados podem ser explicados devido ao caráter cristalográfico dos materiais magnéticos. Enquanto as camadas ferromagnéticas crescidas sobre a camada de AlN apresentam um grau de texturização bem definido, (figura 5.18(a)), as crescidas como camadas "buffer's" mostram um caráter menos cristalino (figura 5.18(b))

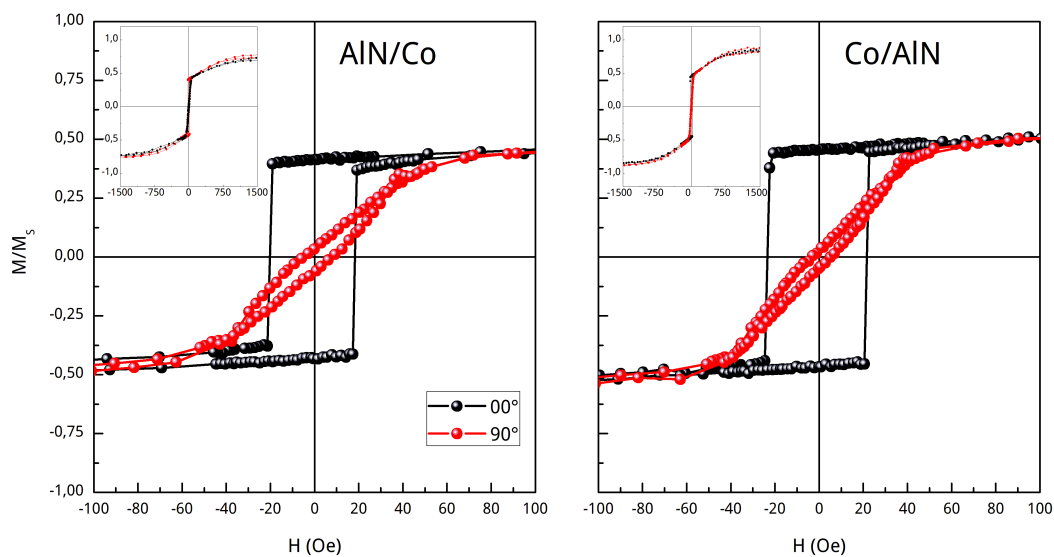


Figura 5.33: Curvas de magnetização das bicamadas de *AlN/Co* e *Co/AlN* crescidas sobre substrato de Si(111).

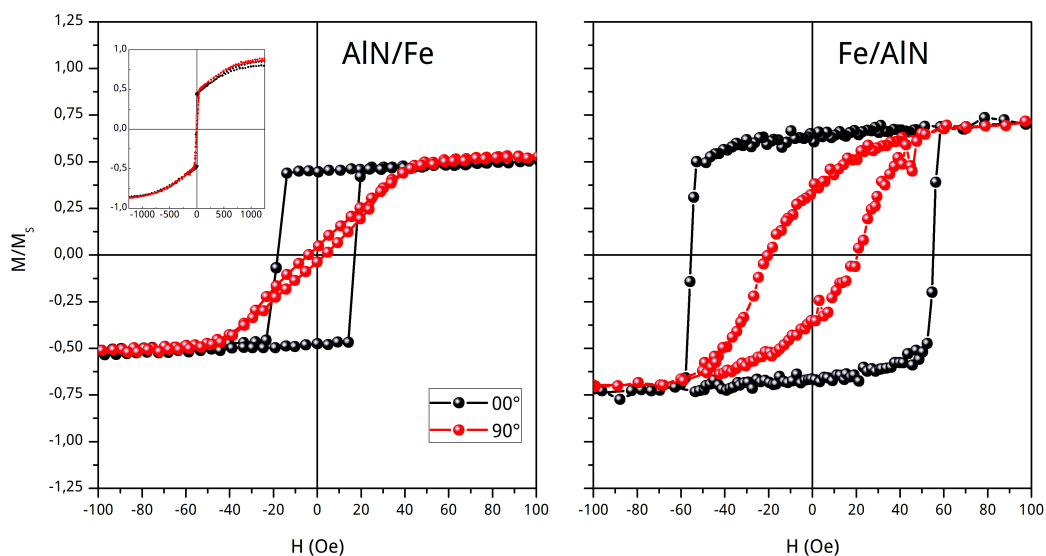


Figura 5.34: Curvas de magnetização das bicamadas de *AlN/Fe* e *Fe/AlN* crescidas sobre substrato de Si(111).

Pelo efeito magnetostrictivo inverso, o armazenamento de tensões internas pode gerar anisotropias locais, em direções aleatórias, inclusive com componentes significativas fora do plano. Isto pode explicar o fato de mesmo os filmes magnéticos cristalinos crescidos sobre o nitreto alcançarem a saturação magnética apenas em campos muito elevados, insets nas figura 5.33, 5.34, 5.35, 5.36. Além das condições durante a deposição, a falta de compatibilidade (mis-

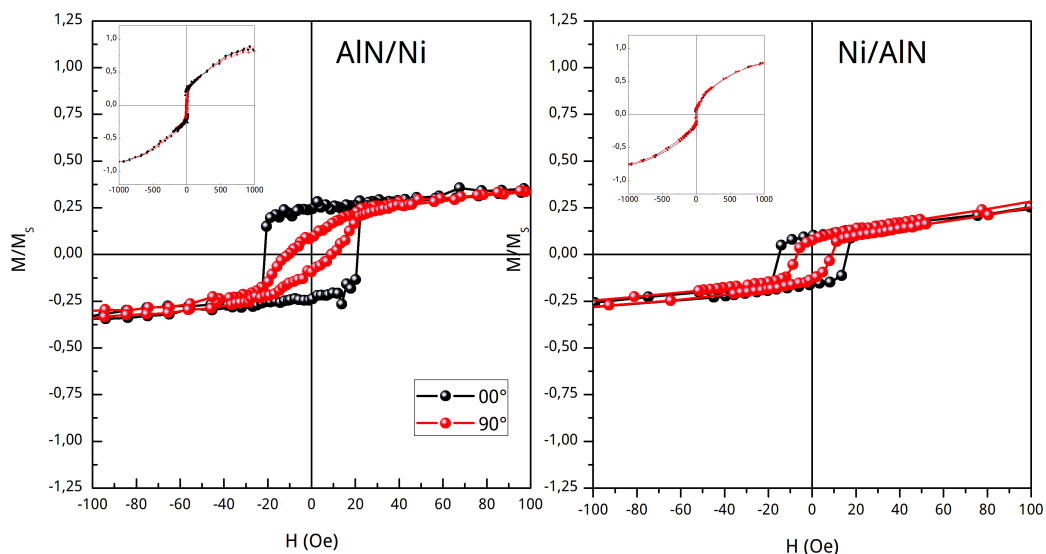


Figura 5.35: Curvas de magnetização das bicamadas de  $AlN/Ni$  e  $Ni/AlN$  crescidas sobre substrato de  $Si(111)$ .

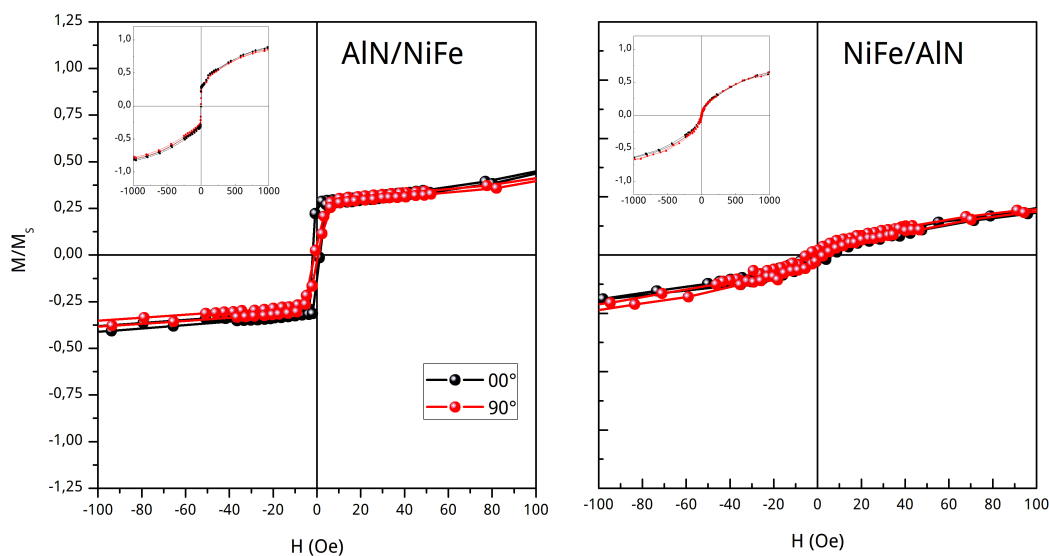


Figura 5.36: Curvas de magnetização das bicamadas de  $AlN/NiFe$  e  $NiFe/AlN$  crescidas sobre substrato de  $Si(111)$

match) entre as células unitárias das camadas adjacentes pode contribuir para gerar tensões internas consideráveis em filmes finos ferromagnéticos cuja espessura é apenas 30 nm.

As bicamadas com  $CoFeSiB$ , figura 5.37, mostram uma anisotropia bem definida tanto para a camada buffer como para a camada cap, diferentes da demais, não apresentando mudanças na



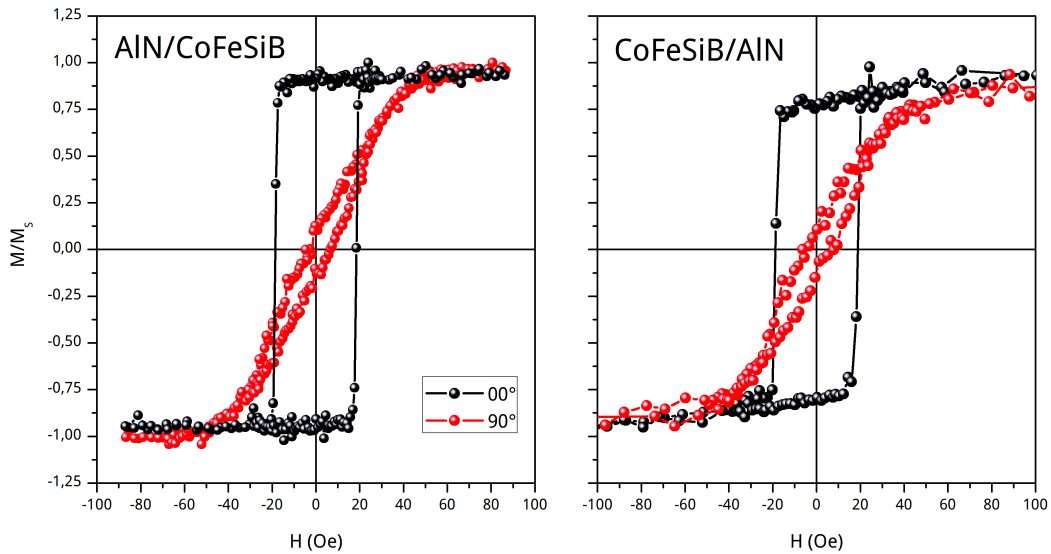


Figura 5.37: Curvas de magnetização das bicamadas de  $AlN/CoFeSiB$  e  $CoFeSiB/AlN$  crescidas sobre substrato de  $Si(111)$

anisotropia magnética e campo coercivo. Sugerindo que ligas amorfas são uma boa escolha para utilização em nanoestruturas magnetoelétricas com  $AlN$ .

Após a definição de qual material magnético apresenta uma melhor anisotropia magnética quando crescido sobre ou sob a camada de  $AlN$ , passamos ao crescimento das multicamadas, conforme figura ilustrativa 5.21a), sendo variada a espessura da camada superior de  $CoFeSiB[xnm]$  ( $x = 5, 10, 15, 20$  e  $30$ ). Para medidas de  $TMR$  em junções túnel magnéticas é importante que os campos coercivos dos eletrodos sejam diferentes, para que a partir da aplicação de um campo magnético externo, seja possível obter uma situação onde os momentos magnéticos dos eletrodos aponte em sentidos contrários, isto é, que haja diferença de campo coercivo entre os dois eletrodos.

Para as multicamadas de 5, 10 e 15nm nas figuras 5.38, 5.39, não há uma anisotropia uniaxial bem definida. A partir da espessura de 20nm figura 5.39, já é possível dizer que há uma anisotropia uniaxial bem definida, com um eixo de fácil magnetização e outro de difícil magnetização. Outro detalhe a ser observado para as espessuras de 5 e 10nm é a não visualização da inversão dos momentos magnéticos da primeira camadas ferromagnética de  $CoFeSiB$ , campo coercivo menor, em relação a segunda camada ferromagnética, campo coercivo maior, para as curva medida na direção  $00^\circ$ , isto não significa que não haja esta inversão, só não esta visível devido a espessura dos materiais, pois para as curvas na direção  $90^{circ}$  é visível.

A partir da espessura de 15nm figura 5.39, a inversão do momentos magnéticos referente

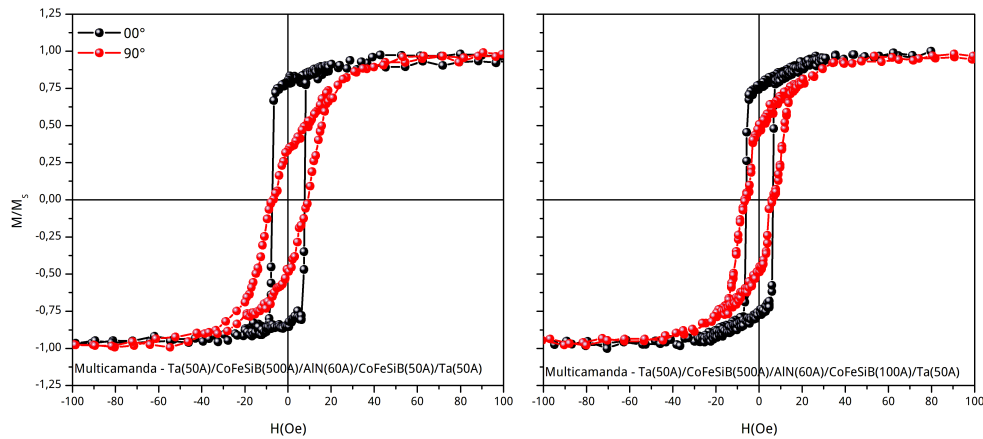


Figura 5.38: Curvas de magnetização para as multicamadas de  $Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(5nm)/T(5nm)a$  e  $Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(10nm)/Ta(5nm)$  crescidas sobre substrato de vidro.

aos dois eletrodos é bem definida, isto é melhor observado nas espessuras de 20 e 30nm nas figuras 5.39 e 5.40.

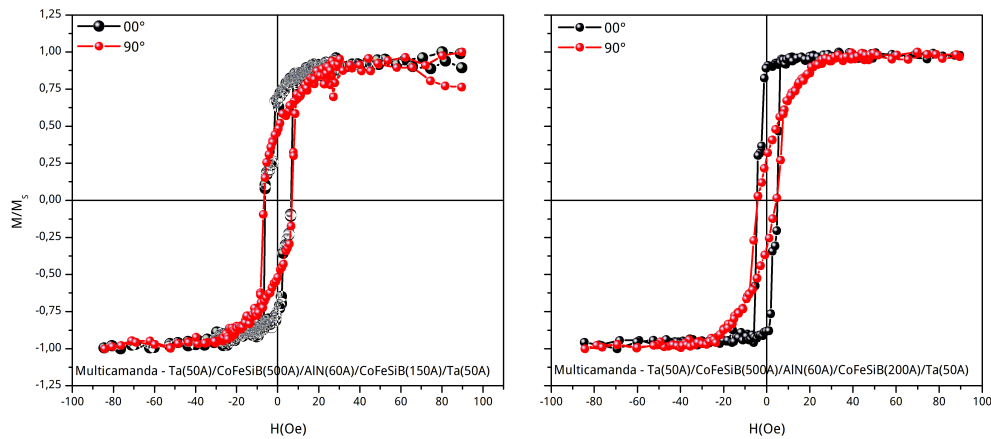


Figura 5.39: Curvas de magnetização para as multicamadas de  $Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(15nm)/Ta(5nm)$  e  $Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(20nm)/T(5nm)a$  crescidas sobre substrato de vidro.

Para passarmos a deposição das junções túneis, foi investigado a caracterização magnética em relação a um eletrodo crescido utilizando máscara de sombreamento, pois estudos anteriores no grupo de magnetismo e materiais magnéticos da UFSM, mostraram que a utilização de máscaras de sombreamento para a deposição de materiais magnéticos prejudica a anisotropia magnética. Quando crescemos materiais magnéticos utilizando máscaras a maior parte do material cresce sobre a máscara, fazendo assim com que o campo de indução magnética prefira

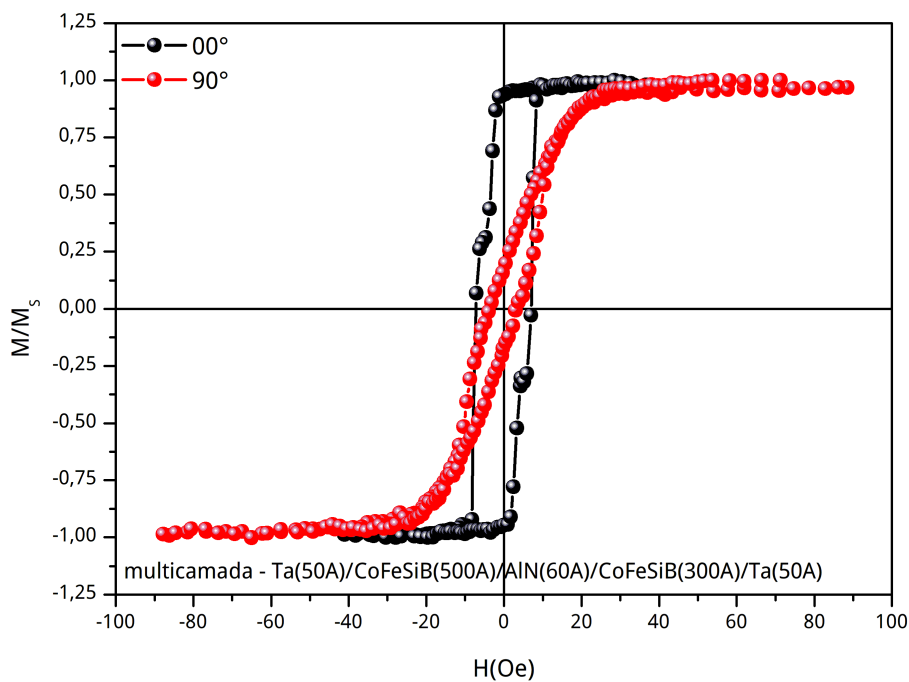


Figura 5.40: Curvas de magnetização para a multicamada de  $Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(30nm)/T(5nm)$  crescida sobre substrato de vidro.

cruzar pelo filme crescida sobre máscara. Na figura 5.41 apresentamos uma curva de magnetização de um eletrodo de  $Ta/CoFeSiB$ , onde é visível a presença de uma anisotropia uniaxial bem definida. Assim, passamos a produção das junções túneis magnéticas.

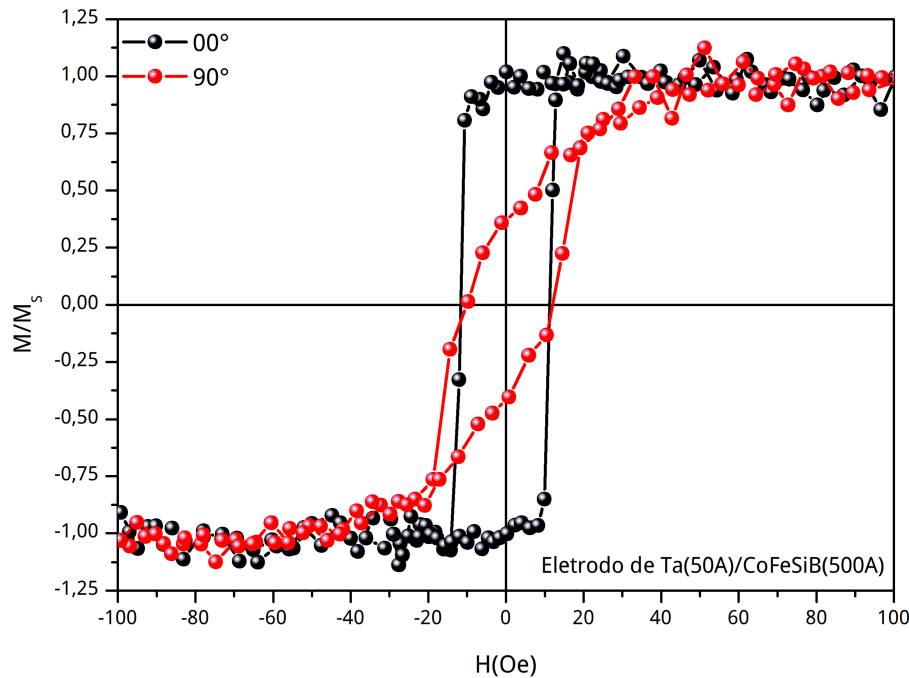


Figura 5.41: Curvas de magnetização para um eletrodo da junção de  $Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)$  crescido sobre substrato de vidro, utilizando máscara de sombreamento.

Partes destes resultados estão presentes na tese de doutorado de Thiago Mori - LMMM/UFSM - 2014 [152], pela razão do trabalho ser realizado em cooperação.

## 5.5 Medidas de transporte

Todas as medidas de transporte foram realizadas no Laboratório de magnetismo e materiais magnéticos - LMMM. Foram realizadas diferentes formas de medidas: curva I versus V (temperatura ambiente e a baixas temperaturas); TMR com corrente DC. Para todas as medidas foi utilizado o esquema padrão de medidas quatro pontas, onde a corrente ( $I(A)$ ) é aplicada através de dois eletrodos e a diferença de potencial ( $V(V)$ ) medida através de outros dois eletrodos, conforme figura 5.42.

Para as medidas das curvas  $I \times V$ , no momento da conexão da amostra com os equipamentos de medidas, estas podem ser submetidas a algum transiente, como por exemplo, o acionamento dos equipamentos, a tensão eletrostática existente entre o experimento e o experimentador, sendo que qualquer um destes pode ocasionar a queima da junção, pois, a tensão de breakdown para as junções está em torno de 2 Volts. Para que isto não ocorra, devemos tomar alguns cuidados. Durante todo o processo de manipulação da amostra junto ao sistema de medida, os eletrodos

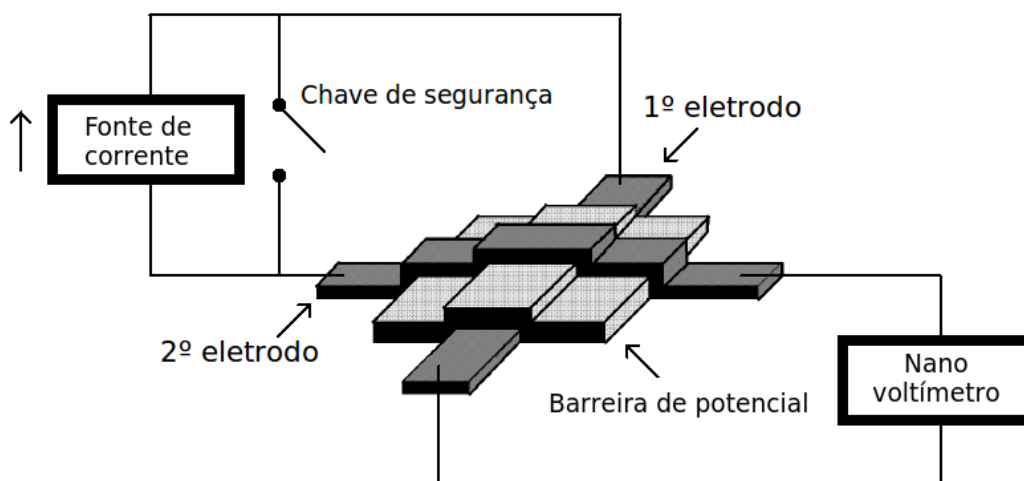


Figura 5.42: Esquema padrão de medidas 4 pontas, para junções túnel.

são mantidos em curto, sendo a amostra conectada ao sistema de medida somente na hora da medida.

### 5.5.1 Curvas $IxV$

As curvas  $IxV$  são obtidas através de medidas de diferença de potencial entre os eletrodos, enquanto a corrente é variada a uma taxa constante. Foram efetuadas medidas  $IxV$  em amostras com eletrodo de alumínio e eletrodos de CoFeSiB, cuja as características aparecem resumidas na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Estruturas das amostras tipo junção túnel - não magnéticas e magnéticas. As junções não magnéticas foram modificadas as espessuras da barreira isolante, e as junções magnéticas foi mantido fixo a espessura do primeiro eletrodo e variado a espessura da barreira isolante e a espessura do segundo eletrodo, um de cada vez.

<b>Amostras</b>	<b>Estruturas das junções túnel</b>
<b>Não magnéticas</b>	
S1354	<i>Vidro/Ta(5nm)/Al(30nm)/AlN(8nm)/Al(30nm)/Ta(5nm)</i>
S1355	<i>Vidro/Ta(5nm)/Al(30nm)/AlN(6nm)/Al(30nm)/Ta(5nm)</i>
S156	<i>Vidro/Ta(5nm)/Al(30nm)/AlN(4nm)/Al(30nm)/Ta(5nm)</i>
S1357	<i>Vidro/Ta(5nm)/Al(30nm)/AlN(2nm)/Al(30nm)/Ta(5nm)</i>
<b>Magnéticas</b>	
S1486	<i>Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(8nm)/CoFeSiB(30nm)/Ta(5nm)</i>
S1487	<i>Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(30nm)/Ta(5nm)</i>
S1488	<i>Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(4nm)/CoFeSiB(30nm)/Ta(5nm)</i>
S1489A	<i>Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(8nm)/CoFeSiB(30nm)/Ta(5nm)</i>
S1489B	<i>Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(30nm)/Ta(5nm)</i>
S1489C	<i>Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(4nm)/CoFeSiB(30nm)/Ta(5nm)</i>
S1511A	<i>Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(5nm)/Ta(5nm)</i>
S1511B	<i>Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(10nm)/Ta(5nm)</i>
S1511C	<i>Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(15nm)/Ta(5nm)</i>
S1511D	<i>Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(20nm)/Ta(5nm)</i>
S1512A	<i>Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(5nm)/Ta(5nm)</i>
S1512B	<i>Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(10nm)/Ta(5nm)</i>
S1512C	<i>Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(15nm)/Ta(5nm)</i>
S1512D	<i>Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(20nm)/Ta(5nm)</i>

### 5.5.2 Ajustes das curvas IxV

Os ajustes das curvas IxV foram realizados utilizando a equação de Simmons para barreira simétrica [110]. Este modelo calcula a densidade de corrente túnel através da aproximação Wentzel-Kramers-Brillouin (WKR) para uma probabilidade de tunelamento, dada por

$$P(E_x) = \exp[-A\Delta S(\bar{\phi}(V) + E_F - E_x)^{1/2}], \quad (5.3)$$

sendo

$$\bar{\phi}(V) = \frac{1}{\Delta S} \int_{S_1}^{S_2} \phi(x, V) dx \quad (5.4)$$

a quantidade que representa a altura média da barreira de potencial,  $\Delta S$  é a largura da barreira no nível de energia de Fermi com  $S_1$  e  $S_2$  designando os limites de integração da barreira no nível de energia de Fermi e  $A$  uma constante.

A equação geral para a densidade de corrente túnel, para eletrodos similares, segundo a teoria de Simmons, é dada por

$$J(V, 0) = j_0 \left( \bar{\phi} \exp \left[ -A \bar{\phi}^{1/2} \right] - (\bar{\phi} + eV) \exp \left[ -A (\bar{\phi} + eV)^{1/2} \right] \right), \quad (5.5)$$

onde,  $j_0 = \frac{e}{2\pi h (\beta \Delta S)^2}$ ,  $A = \frac{4\pi \beta \Delta S}{h} (2m)^{1/2}$  e  $\beta$  que representa um fator de correção usualmente adotado como valor 1.

A equação 5.5, tem a vantagem de poder ser aplicada a qualquer tipo de barreira de potencial, desde que  $\bar{\phi}$  seja conhecido, ou que a curva IxV seja conhecida para a determinação de altura da barreira de potencial. Ela também pode ser interpretada como a densidade de corrente  $j_0 \bar{\phi} \exp \left[ -A \bar{\phi}^{1/2} \right]$  fluindo de eletrodo 1 para o eletrodo 2 e a densidade de corrente  $j_0 (\bar{\phi} + eV) \exp \left[ -A (\bar{\phi} + eV)^{1/2} \right]$  fluindo de eletrodo 2 para o eletrodo 1 (ver figura 5.43). Assim se  $V = 0$ , podemos considerar um estado de equilíbrio dinâmico, onde a densidade de corrente com magnitude  $j_0 \bar{\phi} \exp \left[ -A \bar{\phi}^{1/2} \right]$  flui em ambos os sentidos, sendo válida para temperatura igual a zero e para eletrodos com função trabalho tanto iguais como diferentes [110].

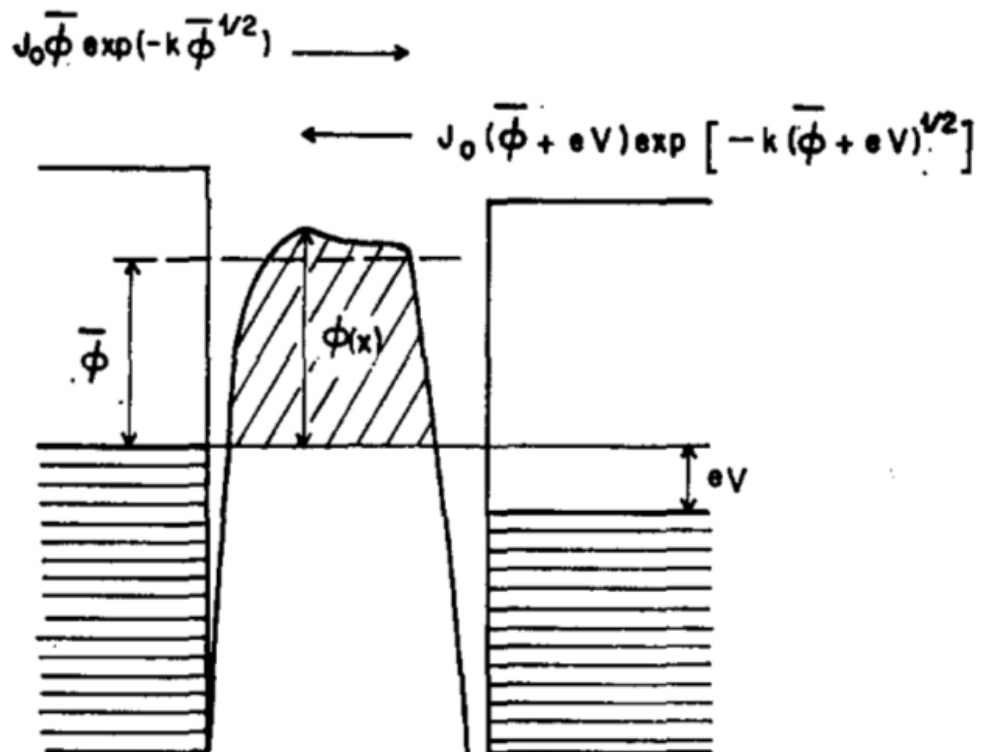


Figura 5.43: Figura de ilustração da equação 5.5, mostrando o fluxo de corrente entre os eletrodos, [110].

Considerando uma barreira de potencial retangular, como na figura 5.44a), para os casos de baixa, intermediária e alta voltagem ( $V \simeq 0$ ,  $V < \frac{\phi_0}{e}$  e  $V > \frac{\phi_0}{e}$ ).

Para o caso de baixa-voltagem, figura 5.44a),  $V = 0$ , e admitindo que  $\bar{\phi} = \phi_0$  e  $\Delta S = s$ , temos:

$$J = 3,16 \times 10^{10} \phi_0^{1/2} (V/s) \exp(-1,025s\phi_0^{1/2}) \quad (5.6)$$

já expressa em unidades práticas ( $J = A/cm^2$ ,  $V$  e  $\phi = V$  e  $s = \text{Å}$ ).

Para voltagens intermediárias, figura 5.44b),  $V < \frac{\phi_0}{e}$ , e admitindo que  $\bar{\phi} = (\phi_0 - eV/2)$  e  $\Delta S = s$ , temos:

$$\begin{aligned} &= \left( \frac{6,2 \times 10^{10}}{s^2} \right) \left[ (\phi_0 - \frac{V}{2}) \exp \left( -1,025s (\phi_0 - \frac{V}{2})^{1/2} \right) \right. \\ &\quad \left. - \left[ (\phi_0 + \frac{V}{2}) \exp \left( -1,025s (\phi_0 + \frac{V}{2})^{1/2} \right) \right] \right] \end{aligned} \quad (5.7)$$

Para altas voltagens, figura 5.44c),  $V > \frac{\phi_0}{e}$ , sendo  $\bar{\phi} = (\phi_0/2)$  e  $\Delta S = s \frac{\phi_0}{eV}$ , temos:

$$\begin{aligned} J &= 3,38 \times 10^{10} \left( \frac{F^2}{\phi_0} \right) \left\{ \exp \left( -0,689 \frac{\phi_0^{1/2}}{F} \right) \right. \\ &\quad \left. - \left( 1 + \frac{2V}{\phi_0} \right) \exp \left[ -0,689 \frac{\phi_0^{1/2}}{F} \left( 1 + \frac{2V}{\phi_0} \right)^{1/2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.8)$$

Sendo que estas equações podem ser estendidas para temperaturas diferentes de zero [111], se considerarmos só os elétrons próximos ao nível energia de Fermi.

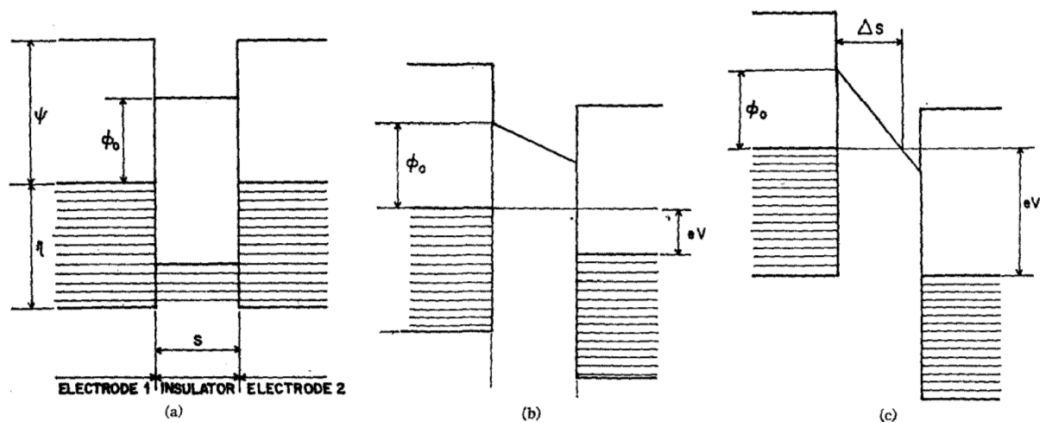


Figura 5.44: Esquema representando uma barreira de potencial retangular (a)  $V \simeq 0$ , (b)  $V < \frac{\phi_0}{e}$  e (c)  $V > \frac{\phi_0}{e}$  [110].

Como a equação 5.5 pode ser aplicada a qualquer tipo de barreira de potencial, então, quando aplicarmos a dados experimentais devemos indicar qual o tipo de barreira a ser utilizada. Para o caso em questão estudados, foi utilizada a barreira de potencial retangular, isto é, consideramos que a junções túnel apresentam função trabalho iguais para ambos os eletrodos



[110, 111, 112]. Portanto, a equação fica:

$$J(V, T) = \frac{i(V, T)}{A_{ef}}$$

$$i(V, T) = A_{ef} \left( \frac{6,2 \times 10^{10}}{t^2} \right) \left[ \left( \phi_0 - \frac{V}{2} \right) \exp \left( -1,025t \left( \phi_0 - \frac{V}{2} \right)^{1/2} \right) \right. \\ \left. - \left( \phi_0 - \frac{V}{2} \right) \exp \left( -1,025t \left( \phi_0 - \frac{V}{2} \right)^{1/2} \right) \left[ 1 + \left( \frac{3 \times 10^{-9} t^2 T^2}{\left( \phi_0 - \frac{V}{2} \right)} \right) \right] \right] \quad (5.9)$$

Na expressão utilizada para a realização dos ajustes, já está explicitada há dependência da temperatura, expressa em unidades práticas e modificada conforme artigo publicado pelo grupo do LMMM da UFSM [154]. Os parâmetros obtidos através do ajuste são a área efetiva de tunelamento ( $A_{ef}$ ), a espessura efetiva da barreira ( $t$ ) e a altura da barreira ( $\phi$ ). Todos estes parâmetros forma mantidos livres durante à realização dos ajustes. Na tabela 5.3, podemos ver os resultados dos ajustes.

Tabela 5.3: Valores obtidos para a área efetiva de tunelamento ( $A_{ef}$ ), espessura efetiva de tunelamento ( $t_{AlN}$ ) e altura da barreira ( $\phi_0$ ) a partir dos ajustes realizados, utilizando a equação de Simmons para barreira simétrica. Note que para a coluna das junções, as letras correspondem a posição de cada junção nas amostras produzidas, pois cada amostra apresenta nove junções.

Junções	$A_{ef}(cm^2)$	$t_{AlN}(\text{Å})$	$\phi(eV)$
Amostra - S1354 – Vidro/Al(30nm)/AlN(8nm)/Al(30nm)			
<b>A</b>	$1,1158 \times 10^{-11} \pm 8,538 \times 10^{-14}$	$9,12 \pm 2,4 \times 10^{-2}$	$0,337 \pm 6,6 \times 10^{-4}$
Amostra - S1356 – Vidro/Al(30nm)/AlN(4nm)/Al(30nm)			
<b>B</b>	$2,1722 \times 10^{-14} \pm 6,555 \times 10^{-14}$	$18,0821 \pm 3,5616$	$0,22645 \pm 7,307 \times 10^{-2}$
Amostra - S1486 – Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(8nm)/CoFeSiB(30nm)/Ta(5nm)			
<b>A</b>	$1,3394 \times 10^{-10} \pm 9,994 \times 10^{-13}$	$9,7687 \pm 3,022 \times 10^{-2}$	$0,227 \pm 6,7 \times 10^{-4}$

<i>C</i>	$1,0192 \times 10^{-10} \pm 5,1063 \times 10^{-13}$	$8,7083 \pm 1,455 \times 10^{-2}$	$0,387 \pm 7,6 \times 10^{-4}$
<i>D</i>	$1,0887 \times 10^{-10} \pm 8,955 \times 10^{-12}$	$8,7446 \pm 3,04 \times 10^{-2}$	$0,4789 \pm 1,27 \times 10^{-2}$
<i>E</i>	$1,302 \times 10^{-10} \pm 8,6306 \times 10^{-13}$	$9,2929 \pm 1,609 \times 10^{-2}$	$0,2320 \pm 1,29 \times 10^{-3}$
<i>F</i>	$1,225 \times 10^{-10} \pm 7,433 \times 10^{-13}$	$9,3140 \pm 1,884 \times 10^{-2}$	$0,2582 \pm 8,7 \times 10^{-4}$
<i>G</i>	$1,097 \times 10^{-10} \pm 7,8168 \times 10^{-12}$	$8,7623 \pm 2,426 \times 10^{-2}$	$0,3978 \pm 1,149 \times 10^{-2}$
<i>H</i>	$6,936 \times 10^{-11} \pm 1,3041 \times 10^{-11}$	$8,900 \pm 6,069 \times 10^{-2}$	$0,4090 \pm 2,675 \times 10^{-2}$
<i>Amostra - S1487 – Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(30nm)/Ta(5nm)</i>			
<i>F</i>	$1,9158 \times 10^{-11} \pm 1,9592 \times 10^{-13}$	$8,3112 \pm 3,863 \times 10^{-2}$	$0,4276 \pm 5,54 \times 10^{-3}$
<i>Amostra - S1486 – Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(8nm)/CoFeSiB(30nm)/Ta(5nm)</i>			
<i>A</i>	$1,1158 \times 10^{-11} \pm 8,538 \times 10^{-14}$	$9,12 \pm 2,4 \times 10^{-2}$	$0,337 \pm 6,6 \times 10^{-4}$
<i>B</i>	$9,7411 \times 10^{-12} \pm 9,736 \times 10^{-13}$	$9,009 \pm 3,44 \times 10^{-1}$	$0,344 \pm 4,85 \times 10^{-3}$
<i>D</i>	$5,5011 \times 10^{-11} \pm 2,874 \times 10^{-11}$	$8,902 \pm 3,00 \times 10^{-1}$	$0,301 \pm 6,0 \times 10^{-2}$
<i>F</i>	$6,2329 \times 10^{-11} \pm 7,921 \times 10^{-11}$	$9,569 \pm 1,168$	$0,257 \pm 9,6 \times 10^{-2}$
<i>H</i>	$5,5306 \times 10^{-12} \pm 5,128 \times 10^{-14}$	$9,856 \pm 5,3 \times 10^{-2}$	$0,212 \pm 8,6 \times 10^{-4}$
<i>Amostra - S1511B – Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(10nm)/Ta(5nm)</i>			
<i>C</i>	$1,5714 \times 10^{-11} \pm 7,880 \times 10^{-14}$	$10,285 \pm 3,05 \times 10^{-2}$	$0,169 \pm 5,4 \times 10^{-4}$
<i>E</i>	$1,6048 \times 10^{-10} \pm 5,551 \times 10^{-13}$	$9,382 \pm 9,57 \times 10^{-3}$	$0,181 \pm 8,6 \times 10^{-4}$
<i>F</i>	$4,2032 \times 10^{-8} \pm 6,970 \times 10^{-8}$	$17,157 \pm 1,251$	$0,521 \pm 6,757 \times 10^{-2}$
<i>Amostra - S1511D – Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(20nm)/Ta(5nm)</i>			
<i>C</i>	$1,338 \times 10^{-10} \pm 1,540 \times 10^{-12}$	$8,007 \pm 1,82 \times 10^{-2}$	$0,323 \pm 4,33 \times 10^{-3}$
<i>E</i>	$1,9132 \times 10^{-10} \pm 6,675 \times 10^{-10}$	$12,241 \pm 3,515$	$0,244 \pm 1,6 \times 10^{-1}$
<i>F</i>	$1,2855 \times 10^{-10} \pm 6,681 \times 10^{-11}$	$11,544 \pm 6,360 \times 10^{-1}$	$0,175 \pm 2,4 \times 10^{-2}$
<i>G</i>	$5,1129 \times 10^{-11} \pm 5,152 \times 10^{-12}$	$10,378 \pm 1,07 \times 10^{-1}$	$0,127 \pm 8,04 \times 10^{-3}$
<i>H</i>	$2,3039 \times 10^{-10} \pm 4,929 \times 10^{-10}$	$13,934 \pm 2,875$	$0,172 \pm 6,58 \times 10^{-2}$
<i>Amostra - S1512A – Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(5nm)/Ta(5nm)</i>			

<i>D</i>	$1,4424 \times 10^{-11} \pm 5,644 \times 10^{-11}$	$16,01 \pm 3,85$	$0,306 \pm 1,298 \times 10^{-1}$
<i>S1512B – Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(10nm)/Ta(5nm)</i>			
<i>A</i>	$6,3441 \times 10^{-8} \pm 4,955 \times 10^{-8}$	$19,927 \pm 5,57 \times 10^{-1}$	$0,579 \pm 2,89 \times 10^{-2}$
<i>B</i>	$1,678 \times 10^{-10} \pm 4,1863 \times 10^{-11}$	$15,588 \pm 2,82 \times 10^{-1}$	$0,2856 \pm 7,83 \times 10^{-3}$
<i>Amostra - S1512B – Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(15nm)/Ta(5nm)</i>			
<i>A</i>	$1,7608 \times 10^{-13} \pm 6,667 \times 10^{-16}$	$10,674 \pm 1,91 \times 10^{-2}$	$0,139 \pm 4,0 \times 10^{-4}$
<i>B</i>	$1,6624 \times 10^{-13} \pm 8,980 \times 10^{-16}$	$10,790 \pm 3,14 \times 10^{-2}$	$0,146 \pm 4,7 \times 10^{-4}$
<i>D</i>	$1,4990 \times 10^{-13} \pm 9,979 \times 10^{-16}$	$10,594 \pm 3,6 \times 10^{-2}$	$0,1711 \pm 4,8 \times 10^{-4}$
<i>H</i>	$1,1222 \times 10^{-11} \pm 6,269 \times 10^{-14}$	$8,203 \pm 1,51 \times 10^{-2}$	$0,3510 \pm 2,46 \times 10^{-3}$
<i>Amostra - S1512B – Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(20nm)/Ta(5nm)</i>			
<i>A</i>	$1,573 \times 10^{-11} \pm 2,387 \times 10^{-11}$	$9,283 \pm 9,283 \times 8,210^{-1}$	$0,448 \pm 1,64 \times 10^{-1}$
<i>D</i>	$9,904 \times 10^{-11} \pm 6,687 \times 10^{-13}$	$8,1378 \pm 3,414 \times 8,210^{-2}$	$0,39874 \pm 4,09 \times 10^{-3}$

### 5.5.3 junções túnel - Al/AlN/Al

A figura 5.45 apresenta uma curva IxV com características típica para tunelamento, um comportamento linear a baixas tensões e uma relação não linear para tensões mais elevadas.

À medida que aumentamos a espessura da barreira de potencial, há uma transição do caráter simétrico para um caráter assimétrico,(ver figuras 5.46 e 5.47). Além disso, há um deslocamento da curva IxV, no eixo das tensões, para o lado negativo. Isto pode ser explicado devido o AlN ser um material piezoelétrico. Como visto anteriormente, ele apresenta tensões residuais internas na sua estrutura e isto pode levar a uma polarizando a barreira de AlN. Para as curvas com barreira de nas espessuras nominais de 20 Å e 40 Å, as curvas IxV, passam no ponto zero da intersecção dos eixos I(A) e V(V). Conforme aumentamos a espessura nominal da barreira de AlN as curvas IxV passam a deslocar-se para a esquerda, isto é, para valores de tensões negativas. Para espessura nominal de, 60Å temos tensão em torno de  $V = -200mV$  e, para 80 Å em torno de  $V = -694mV$ , sendo melhor visualizado nos inserts dentro de cada figura 5.46 e

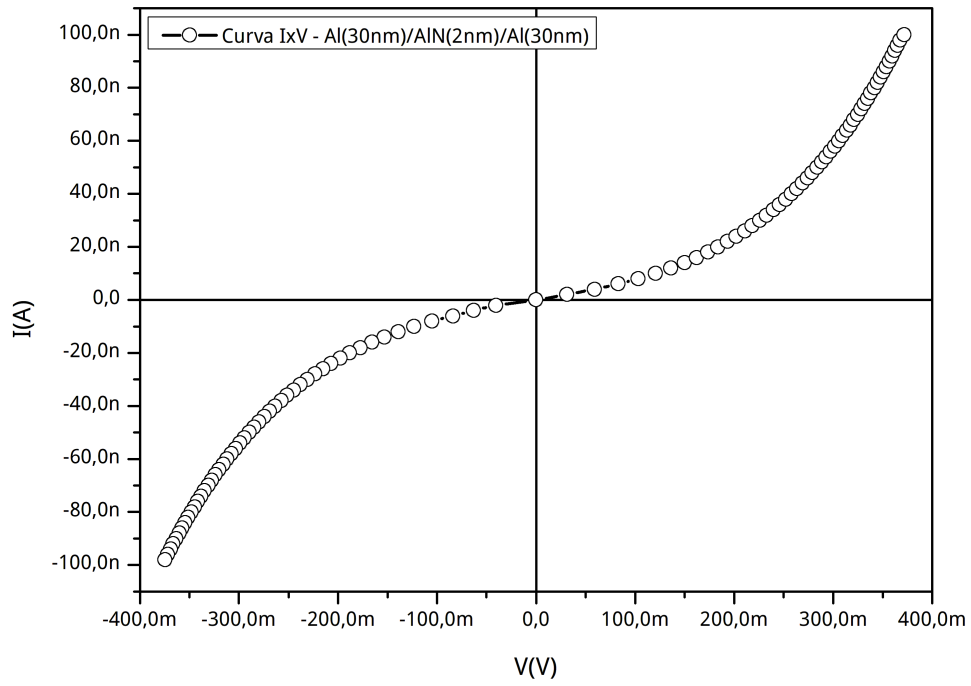
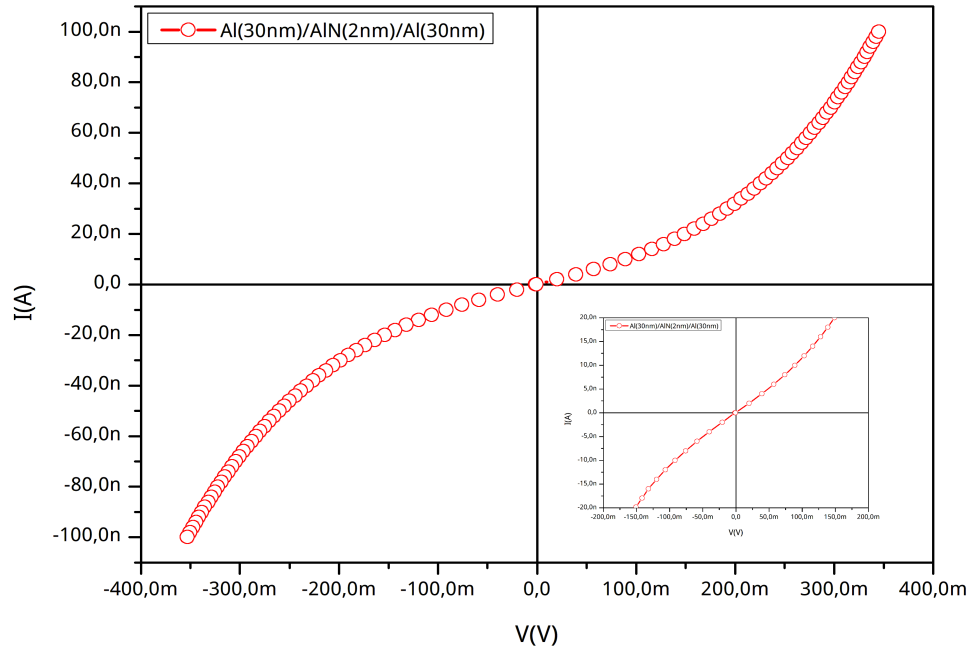
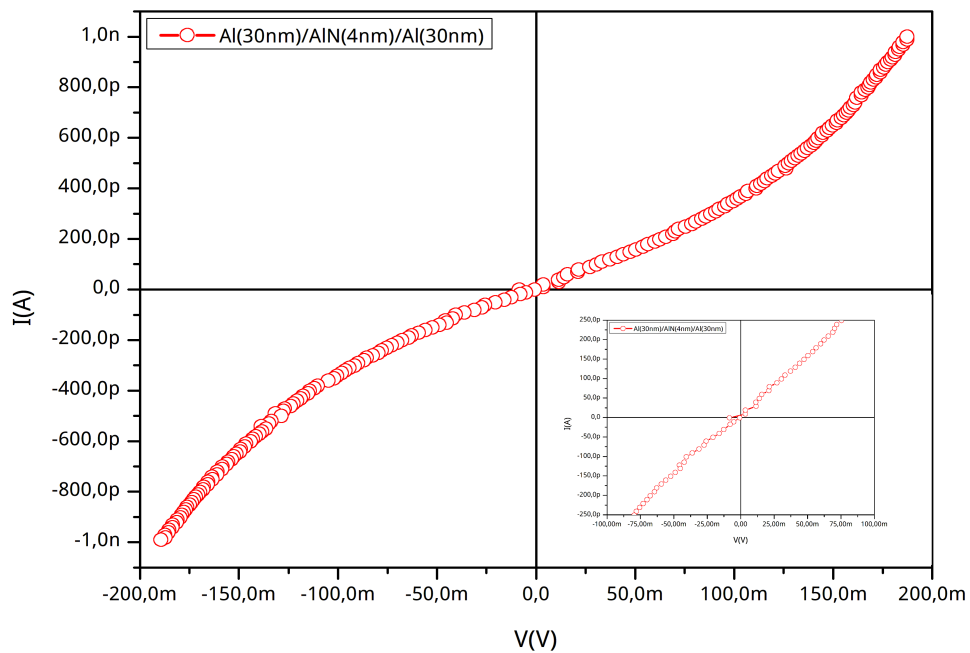


Figura 5.45: Curva IxV para uma junção de Vidro/Al(30nm)/AlN(2nm)/Al(30nm), medida a temperatura ambiente.

5.47.

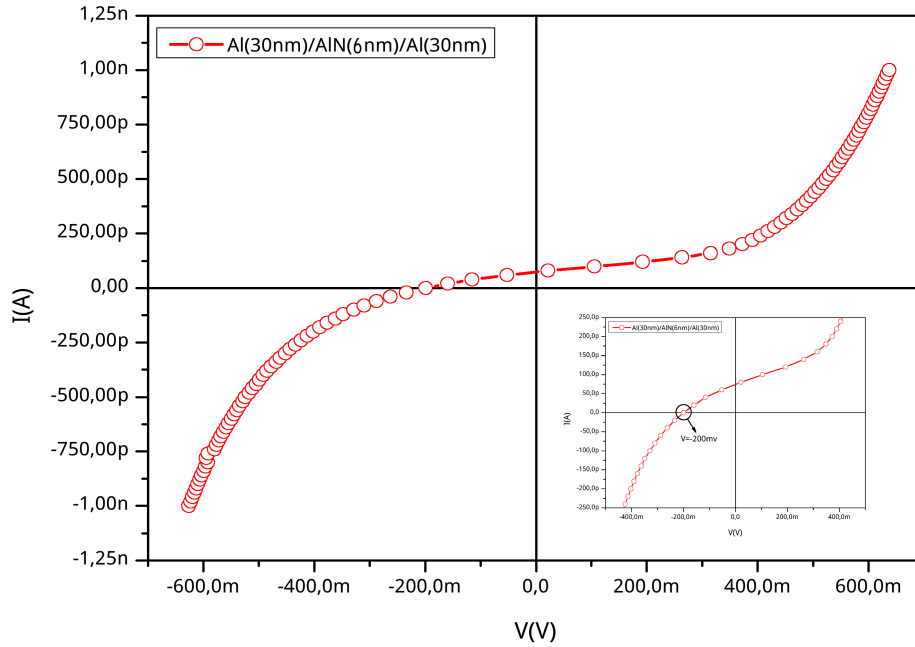


a)

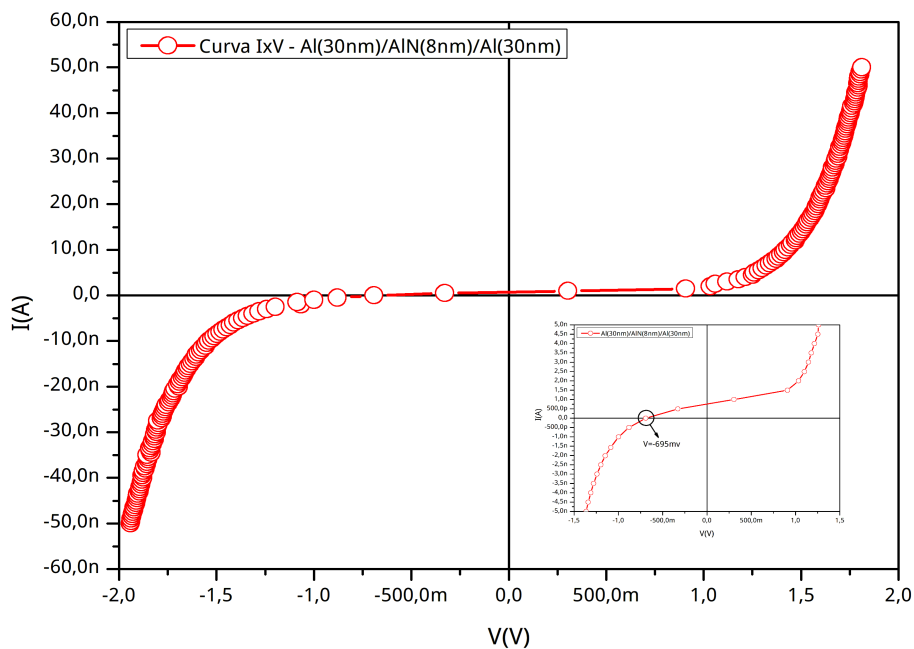


b)

Figura 5.46: Curvas  $I \times V$  para junções de a) *Vidro/Al(30nm)/AlN(2nm)/Al(30nm)* e b) *Vidro/Al(30nm)/AlN(4nm)/Al(30nm)* medidas a temperatura ambiente.



a)



b)

Figura 5.47: Curvas  $I$ - $V$  para junções de a)  $\text{Vidro}/\text{Al}(30\text{nm})/\text{AlN}(6\text{nm})/\text{Al}(30\text{nm})$  e b)  $\text{Vidro}/\text{Al}(30\text{nm})/\text{AlN}(8\text{nm})/\text{Al}(30\text{nm})$  medidas a temperatura ambiente.

A figura 5.48 mostra o valor da resistência no limite de baixas tensões em função da temperatura para a junção  $Al(30nm)/AlN(2nm)/Al(30nm)$ . À medida que a temperatura aumenta o valor da resistência diminui, mas de maneira moderada, o que é compatível com o esperado para o fenômeno de tunelamento quântico em junções túnel. Este é mais um resultado que mostra que o efeito estudado é realmente tunelamento. Isto é importante pois outros mecanismos, como "pinholes", podem também gerar curvas  $I \times V$  não ôhmicas.

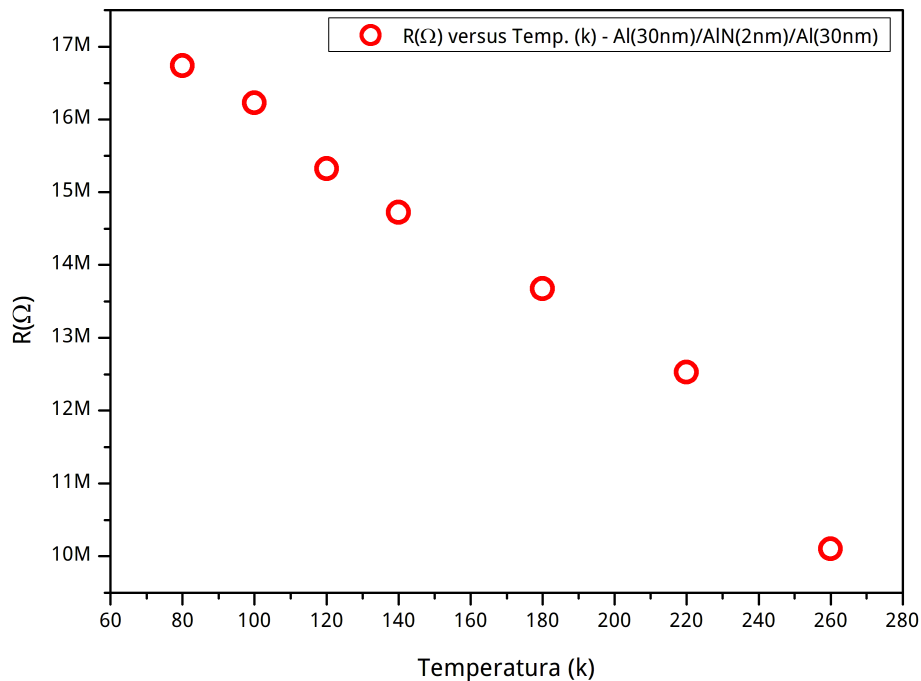


Figura 5.48: Curva da resistência de uma junção  $Vidro/Al(30nm)/AlN(2nm)/Al(30nm)$  para baixas tensões em função da temperatura.

A tensão de rompimento dielétrico foi observada em poucas amostras, pois esta é uma medida destrutiva. Em apenas uma destas amostras foi obtido um ajuste aceitável, o que impediu o uso de uma abordagem estatística para a análise dos resultados. Conforme podemos observar na figura 5.49 o rompimento dielétrico na amostra onde foi possível ajustar acontece para um tensão de  $V = 2,26V$  e para uma espessura de barreira na ordem de  $18,0821 \pm 3,5616 \text{ \AA}$  (resultado para a espessura retirado dos ajustes, tabela 5.3). Utilizando estes valores é possível calcular o campo elétrico para a tensão de rompimento dielétrico ( $V_{db}$ ). Se calcularmos o campo elétrico para a espessura nominal da barreira, teremos um campo menor do que o calculado através do resultado do ajuste, isto porque invariavelmente a espessura efetiva é menor que a nominal. Neste caso em particular a barreira nominal é próxima da barreira calculada. O campo elétrico para a região onde se dá o transporte é maior, pois a espessura da barreira é menor que a espes-

sura nominal de deposição, por causa da existência da rugosidade na interfase metal/isolante. Em outras palavras a corrente se concentra em regiões onde a separação entre os eletrodos é menor (Como será mostrado e discutido mais adiante) e, conseqüentemente, a densidade de corrente é maior do que o esperado para a espessura nominal de deposição.

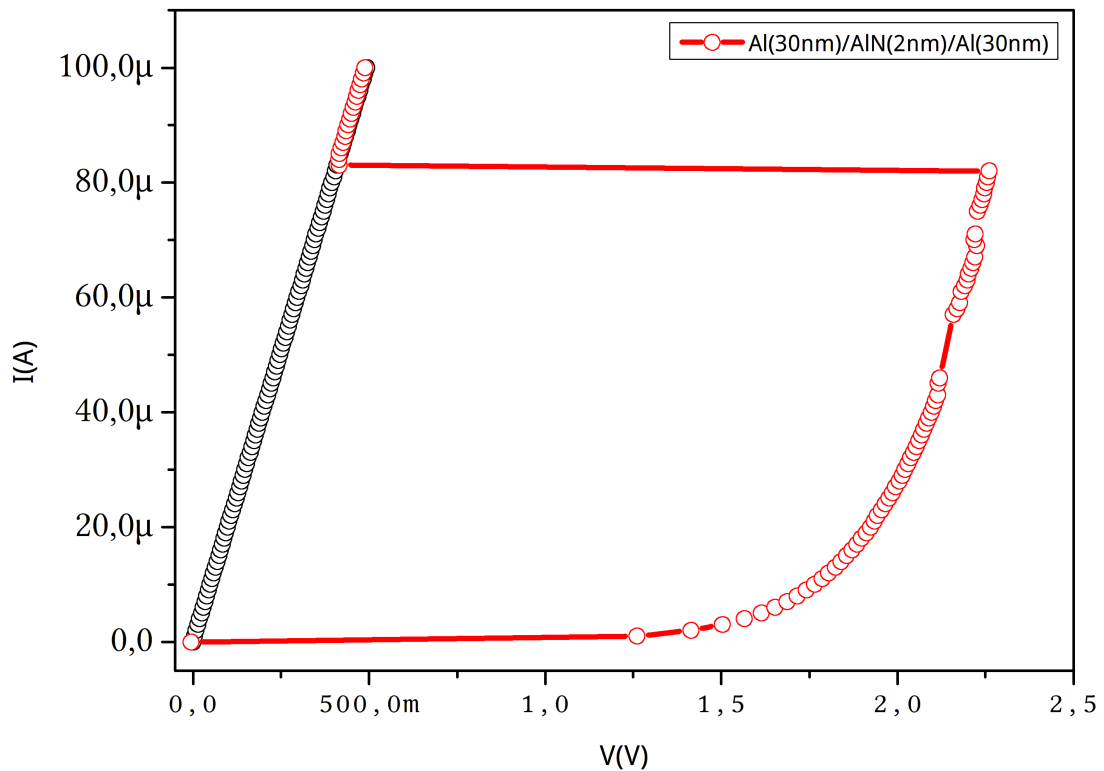


Figura 5.49: Curva IxV a partir da qual é medida a tensão de rompimento dielétrico (curva em vermelho). Após o rompimento é observada uma queda abrupta na resistência e a curva original não é mais recuperada (curva em preto).

#### 5.5.4 Junções túnel magnéticas - $CoFeSiB/AlN_x/CoFeSiB$

A figura 5.50 mostra uma curva típica para tunelamento, um comportamento ôhmico para baixas tensões e um comportamento não ôhmico para tensões mais elevadas. No mesmo gráfico podemos observar a curva calculada à partir da equação de Simmons para barreira simétrica, conforme podemos observar a curva experimental e calculada estão em perfeito acordo.

Como descrito anteriormente, todos os ajustes foram realizados utilizando a equação de Simmons para barreira simétrica, de onde foram extraídos os valores da altura da barreira, da espessura real do isolante, e da área efetiva de tunelamento. Estes resultados podem ser vistos na tabela 5.3.



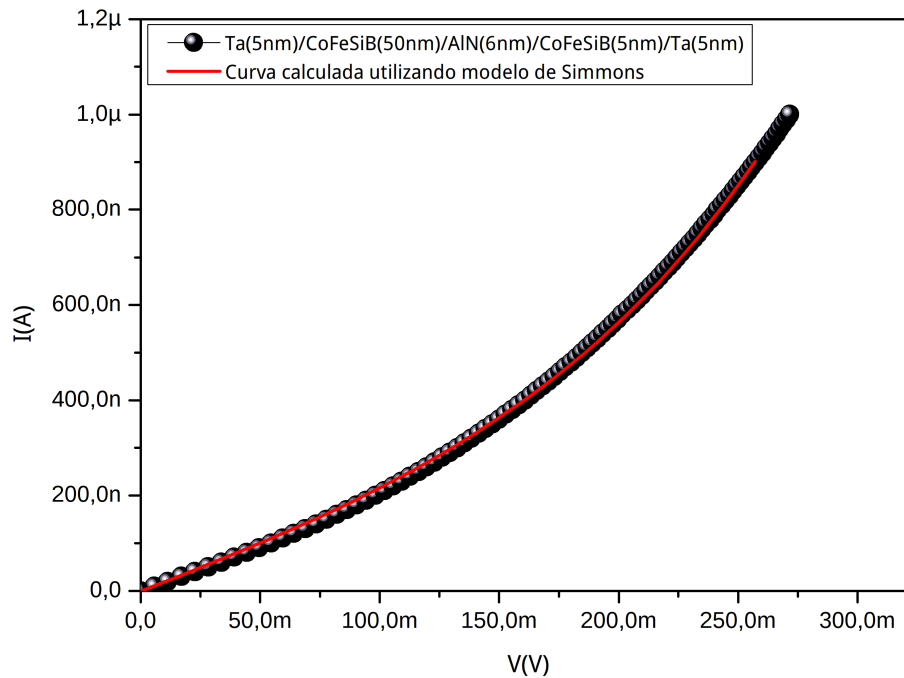


Figura 5.50: Curva  $I \times V$  para uma MTJ ( $Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(5nm)/Ta(5nm)$ ) e ajuste utilizando o modelo de Simmons (linha em vermelho).

As espessuras para as barreiras isolantes, obtidas através dos ajustes estão entre 0,8 e 2 nm, muito abaixo das espessuras nominais descritas na tabela 5.2. A partir dos resultados obtidos pelos ajustes e das imagens de HRTEM nas multicamadas, ( figura 5.51), foi possível determinar a presença de "hotspots" nas amostras, justificando o por quê das espessuras das barreiras, obtidas através dos ajustes, estarem muito abaixo das espessuras nominais de deposição.

A área efetiva de tunelamento está na faixa de  $10^{-14}$  a  $10^{-8} \text{ cm}^2$ , o que implica que a corrente na amostra é transportada por regiões muito pequenas em comparação com a área física da amostra (da ordem de  $10^{-4} \text{ cm}^2$ ). Fazendo uma análise quantitativa, para as amostras com barreira aproximadamente na mesma espessura mas área efetiva de tunelamento diferentes devemos ter resistências diferentes, multiplicando a resistência para baixas tensões das junções e a área efetiva de tunelamento este efeito é descontado. Na figura 5.52 apresentamos o comportamento de  $RA_{ef}$  versus  $t_{AlN}$ . Este é exponencial, tal como é esperado para fenômeno de tunelamento quântico.

No gráfico 5.53 apresentamos o comportamento da altura da barreira em função da espessura do AlN, sendo cada ponto no gráfico correspondente a uma junção. É possível observar que a altura da barreira é muito mais baixa do que aquela do material bulk, que tem um gap de  $6,2eV$ . Deve-se enfatizar, no entanto que estamos tratando de uma espessura para a barreira na

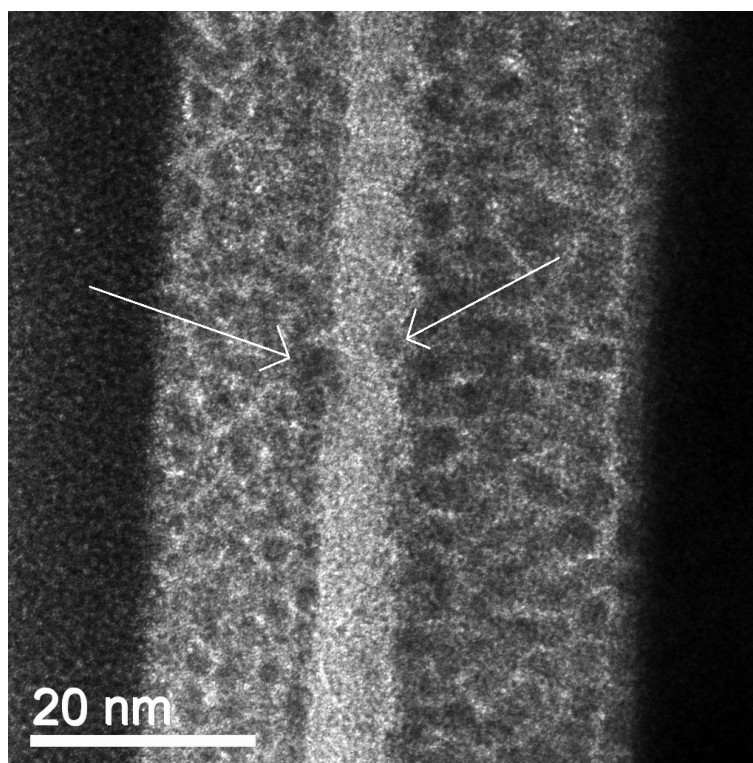


Figura 5.51: Imagem em HRTEM para uma multicamada e/ou junção sendo visível a presença de hot-spot(indicado pelas setas em branco).

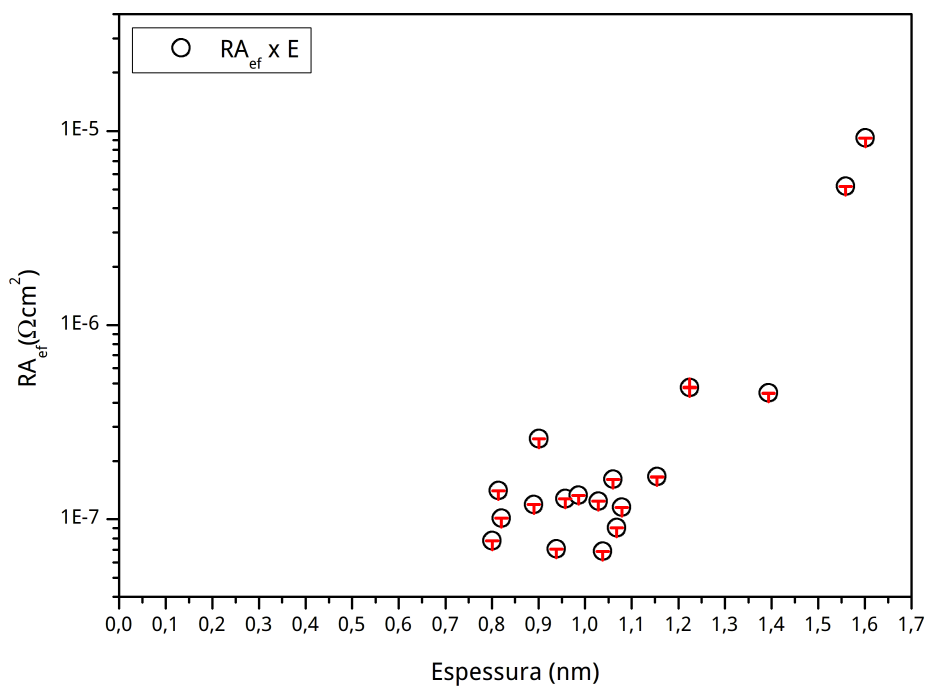


Figura 5.52: Relação da resistência multiplicada pela área efetiva de tunelamento em relação a espessura efetiva de tunelamento.

ordem de duas células unitárias do AlN na direção do eixo  $c$  ( $4,98\text{\AA}$ ), perpendicular ao plano do substrato.

Para espessuras efetivas da barreira, a partir de  $1\text{nm}$ ,  $\phi_0$  aumenta com o aumento da espessura da barreira. Este é um resultado esperado mostrando uma tendência de crescimento da altura da barreira com a espessura, mas ainda muito longe do resultado para materiais bulks.

O aspecto mais surpreendente para espessura de barreira entre  $0,8\text{nm}$  e  $1\text{nm}$ , é há presença um declínio na altura da barreira, não há registro na literatura deste tipo de comportamento, nem para sistemas isolantes normais nem para materiais piezoelétricos. Uma possibilidade, para o aumento de  $\phi_0$  com a diminuição da espessura da barreira abaixo de  $1\text{nm}$  seria uma contribuição piezoelétrica do AlN. O campo elétrico ao longo da barreira (do AlN) interfere na polarização do material piezoelétrico, e conseqüentemente modificando a altura aparente da barreira. É importante ressaltar que este processo acontece apenas para os estágios bem iniciais ( $3\text{\AA}$  acima da menor espessura possível para a formação da barreira túnel que no nosso caso foi de  $7\text{\AA}$ ) da formação da barreira, note que este valor corresponde aproximadamente duas células unitárias.

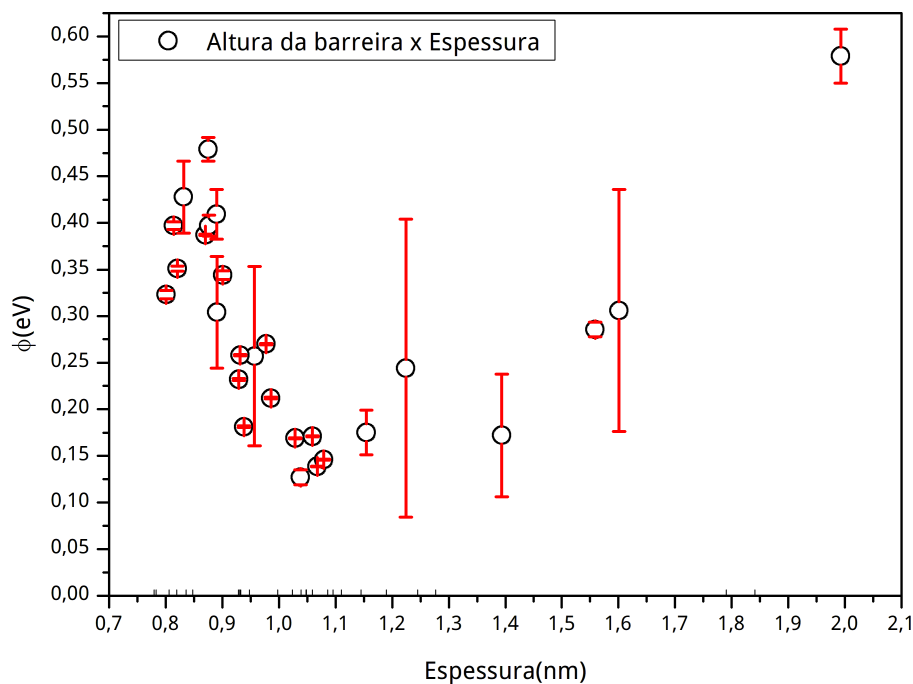


Figura 5.53: Relação de  $\phi_0$  versus  $t_{AlN}$  obtidos a partir dos ajustes.

A figura 5.54 mostra uma curva de TMR corresponde a uma MTJ com eletrodos com campo coercivos diferentes (depositados a partir do mesmo alvo, mas com espessuras diferentes). Devido aos eletrodos serem do mesmo material e apresentarem campos coercivos muito próximos

não é possível determinar com precisão, quando, há a inversão dos momentos magnéticos da primeira camada magnética da junção em relação a segunda camada magnética, conforme figura 5.54(b) e 5.54(a). Para campos magnéticos acima de  $10Oe$  temos os momentos magnéticos (indicados pelas setas em vermelho e azul) dos dois eletrodos em paralelos, alinhados com o campo externo aplicado. Para campos entre 7 e  $10 Oe$ , algum tipo de alinhamento antiparalelo é atingido, mas este alinhamento não é perfeito. O eletrodo com maior espessura tem um campo coercivo menor e começa a inverte seus momentos magnéticos antes do eletrodo com menor espessura, como mostrado na figura 5.54(b). Este no entanto começa a inverter antes do que o outro eletrodo inverta por completo. Esta deficiência do alinhamento, ou seja ausência de plato na curva de magnetização 5.54(b) decore do uso da máscara de sombreamento utilizada para a deposição do eletrodo, interferindo na anisotropia magnética dos eletrodos. Isto diminui o valor percentual da *TMR*, e impede uma discussão quantitativa sobre a polarização de spins próximo do nível de Fermi nos eletrodos magnéticos.

O modelo de Jullière diz que a probabilidade e a corrente de tunelamento é máxima ou mínima quando ambos eletrodos têm seus momentos magnético na configuração paralela ou antiparalela, sendo a resistência da barreira mínima ou máxima. Como é possível observar na figura 5.54,  $R_{AP} > R_P$ , isto configura um tunelamento dependente de spin, onde a resistência da barreira é uma função do alinhamento dos momentos magnéticos de ambos os eletrodos.

A figura 5.55 mostra uma curva de *TMR* em função da corrente (tensão) aplicada sobre a amostra. À medida que aumentamos a tensão (corrente) a *TMR* diminui, isto significa que, quando aumentamos a tensão sobre a MTJ, o nível de Fermi de um eletrodo em relação ao outro muda, modificando o número de estados livres para que ocorra tunelamento. Fazendo com que mais elétrons possam tunelar, pois há mais estados vazios disponíveis.

Na figura 5.56 apresentamos uma medida de *TMR* negativa, sendo que este resultado apareceu em baixas tensões, próximas de zero ( $25mV$ ). Algumas suposições para este resultado, são:

- Se há uma forte dependência do tunelamento com a tensão aplicada e a barreira de potencial for muito baixa como visto para os ajustes, esta inversão pode ocorrer tal como previsto por Li e colaboradores, [155, 156, 157], e demonstrada experimentalmente por Evgeni et. al. [158];
- Devido a geometria utilizada para a confecção dos eletrodos magnéticos, se a resistência dos eletrodos for maior que a resistência da barreira, efeitos geométricos podem gerar uma *TMR* negativa [159];

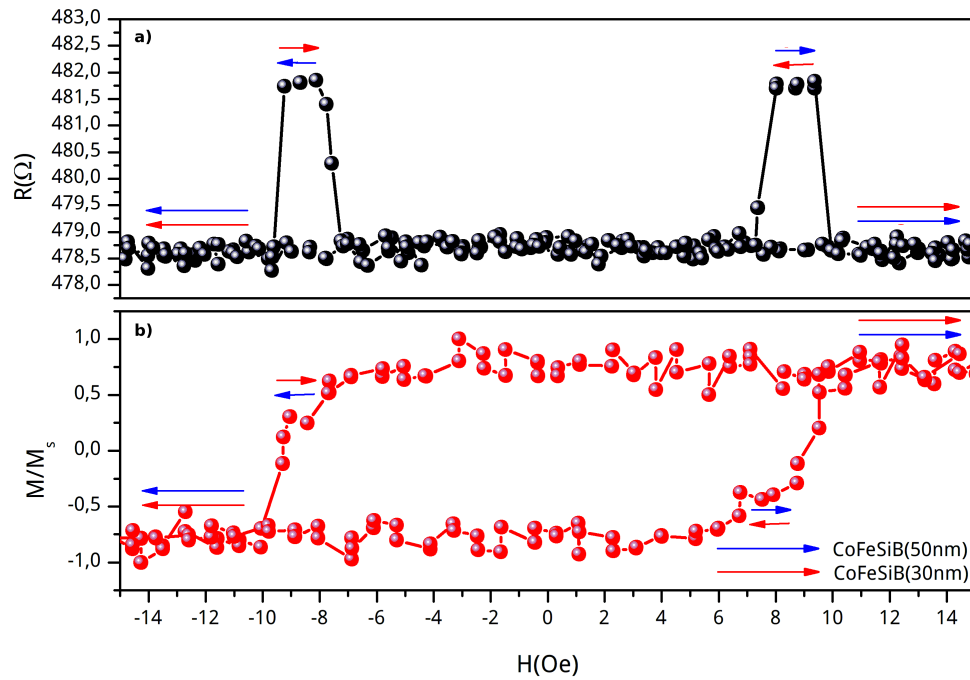


Figura 5.54: Curva de a) TMR e de b) magnetização em função do campo magnético aplicado paralelo ao eixo de fácil magnetização, para uma MTJ de *Vidro/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(30nm)/Ta(5nm)*.

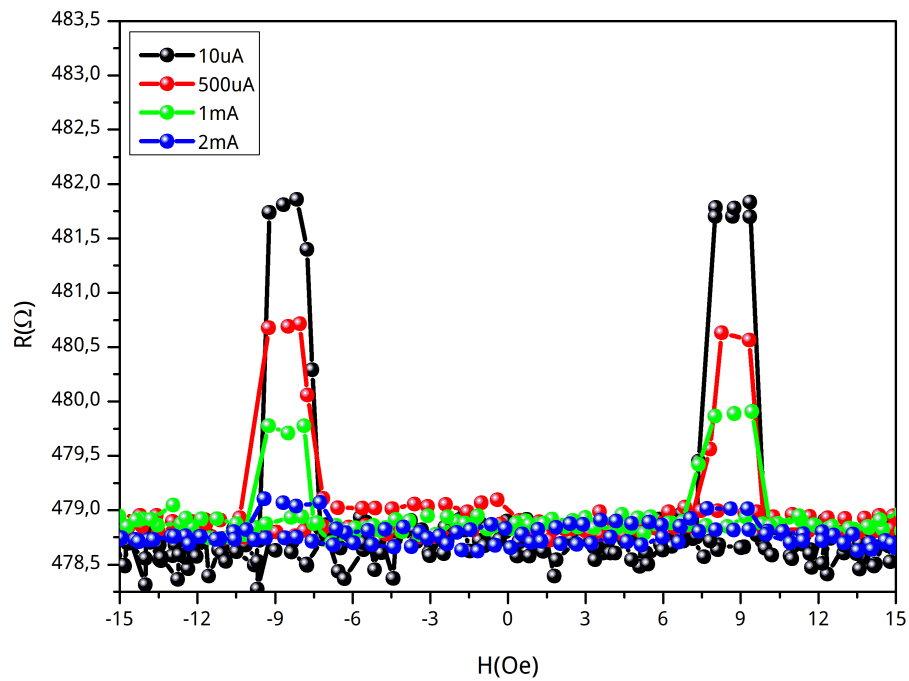


Figura 5.55: Curva da TMR em função da corrente (tensão) aplicada.

- Como estamos utilizando para a barreira isolante, um material piezoelétrico, esta inversão da  $TMR$  poder ser devido a uma polarização espontânea da barreira, isto é, se estamos aplicando uma corrente em sentido contrária a polarização da barreira, quando a primeira camada magnética inverte seus momentos magnéticos a resistência diminui, levando a uma  $R_P > R_{AP}$  e, em consequência, uma  $TMR$  negativa.

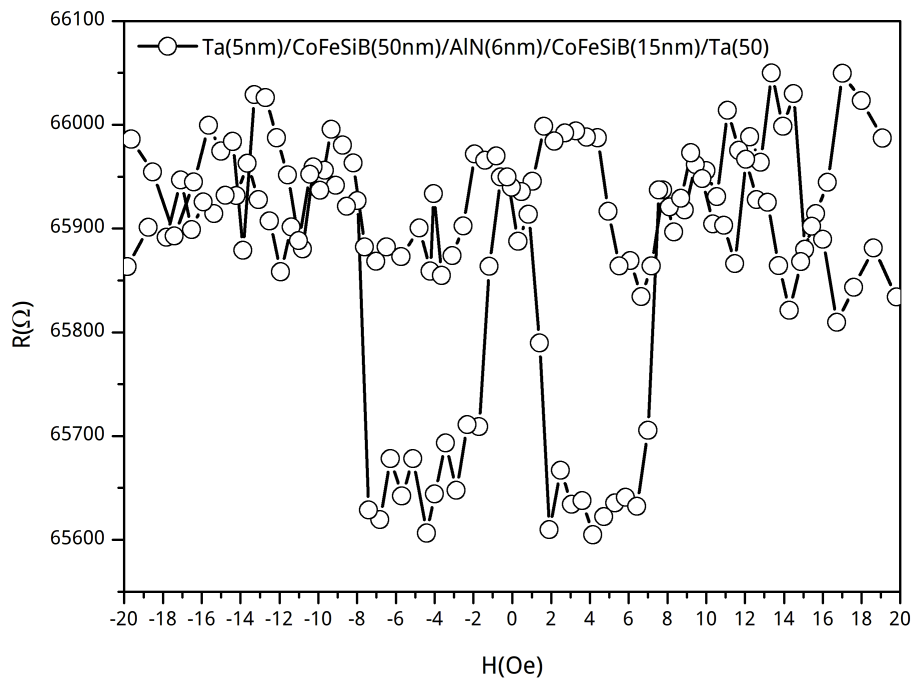


Figura 5.56: Curva de TMR negativa, sendo esta medidas para um limite de baixas tensões.

Assim, como visto nas junções com eletrodos de alumínio, (ver figuras 5.47a e b)), um deslocamento da curva  $I \times V$  para tensões negativas também foi observado para MTJ, conforme pode ser observado na figura 5.57. Este deslocamento está próximo ao encontrado para a curva da figura 5.47(a) e corresponde a mesma espessura nominal da barreira de  $6\text{nm}$ . Para a junção com eletrodo de alumínio o deslocamento foi de  $V = -200\text{mV}$  e de  $V = -128\text{mV}$  para a junção magnética de eletrodo de  $\text{CoFeSiB}$ . Estes resultados mostram que há uma polarização espontânea da barreira. Isto só é possível se a barreira for cristalina, crescendo com a orientação (002) perpendicular ao plano do substrato. A imagem de alta resolução, figura 5.58, para a barreira isolante mostra que a barreira é um material cristalino, e cresce com a direção  $\langle 002 \rangle$  perpendicular ao substrato, conforme visto para as monocamadas e bicamadas. Como citado em capítulo anterior o AlN não é um material ferroelétrico, isto é, não apresenta uma polarização espontânea. Sendo assim, a polarização sobre a barreira só pode ser explicada através

de um stress induzido, durante a deposição do AlN. Este stress foi calculado usando a equação 5.2 que fornece o stress residual através do tamanho da célula unitária. Utilizando um software da GATAN para tratamento de imagens, ( na imagem da figura 5.58) foi extraída a distância interplanar da direção  $\langle 002 \rangle$  do AlN, que é de  $2,48\text{\AA}$ . Conseqüentemente o tamanho do vetor  $c$  da célula unitária é de  $4,96\text{\AA}$  e o stress residual ( $\sigma_r$ ) igual a  $2,4736\text{GPa}$ , um stress, esse que é tênsil e no plano da amostra. Este valor de stress corresponde ao maior valor calculado neste trabalho para o AlN, fazendo com que a barreira de AlN apresente uma polarização espontânea. Se for possível controlar a polarização da barreira, e acoplar o AlN a um material magnetostrictor, poderíamos controlar a altura da barreira através da aplicação campo magnético. Também passaríamos de sistema de dois estados com TMR para um sistema com quatro estados, pois o acoplamento entre material piezoelétrico e um material magnetostrictor nos fornece um novo material, um material composto magnetoelétrico, passando assim a ter além da TMR uma TER (Eletrorresistência túnel).

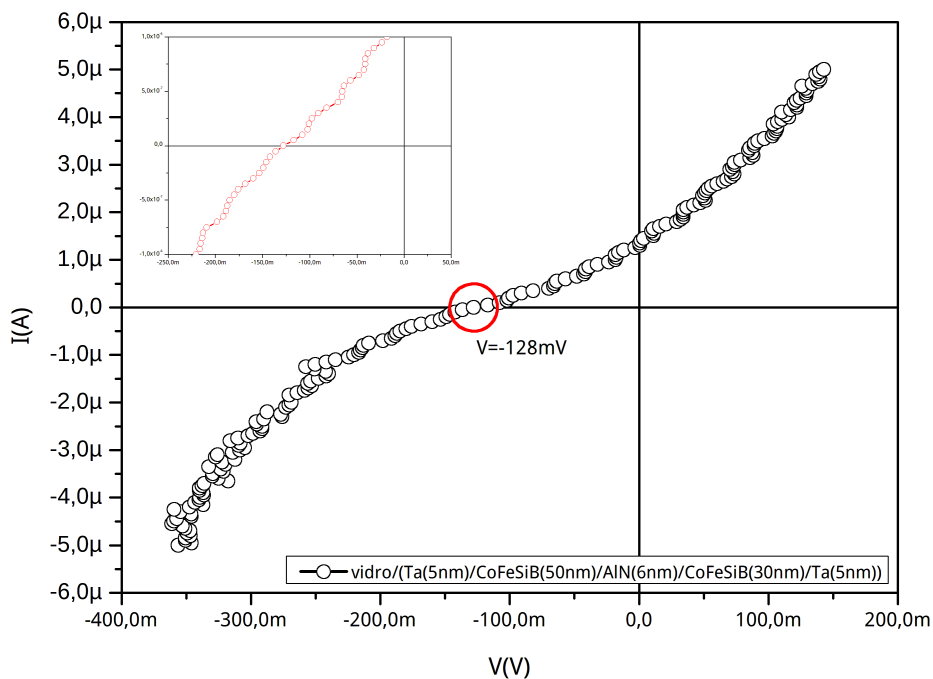


Figura 5.57: Curva  $I \times V$  para uma MTJ ( $\text{Vidro}/\text{Ta}(5\text{nm})/\text{CoFeSiB}(50\text{nm})/\text{AlN}(6\text{nm})/\text{CoFeSiB}(30\text{nm})/\text{Ta}(5\text{nm})$ ), deslocada para tensões negativas, indicando uma polarização sobre a barreira isolante de AlN

A curva  $I \times V$ , figura 5.59, corresponde a mesma curva  $I \times V$  da figura 5.57, deslocada até a intersecção dos eixos da corrente versus tensão, com isso possibilitando a utilização da equação de Simmons para a realização dos ajustes. Os ajustes foram realizados separadamente, primeiro para tensões positivas e depois para tensões negativas. Como podemos ver na figura 5.59 é

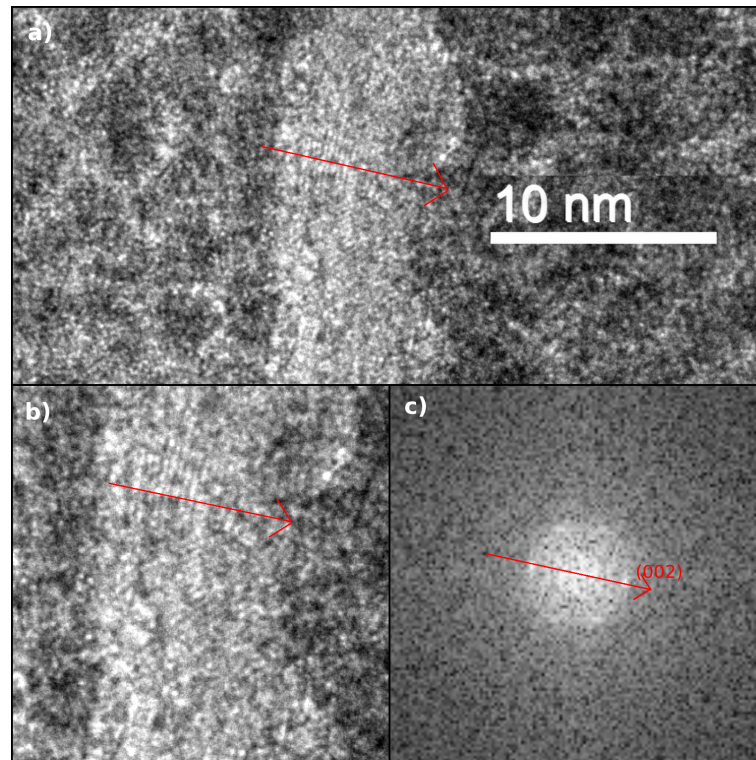


Figura 5.58: Imagem de HRTEM para uma multicamada e/ou MTJ. Em a) temos a imagem no espaço real, b) um zoom da estrutura da barreira isolante de AlN, onde é visível os planos cristalográficos na barreira e c) a FFT desta estrutura estando presente os spots correspondentes ao plano (002).

difícil distinguir a curva medida da curva calculada.

Os resultados obtidos são,  $\phi_0 = 0,13189 \pm 7,13e^{-4}$ ,  $t = 10,66782 \pm 7,3e^{-4}$  e  $S_{ef} = 9,2984e^{-13} \pm 5,6284e^{-15}$  para tensões positivas, e  $\phi_0 = 0,13837 \pm 2,35e^{-3}$ ,  $t = 18,3371 \pm 3,1e^{-1}$  e  $S_{ef} = 1,2922e^{-11} \pm 6,21e^{-13}$  para tensões negativas.

Este resultado sugere que a equação de Simmons, talvez, possa ser adaptada para um possível ajuste em junções, onde inclua uma polarização da barreira.



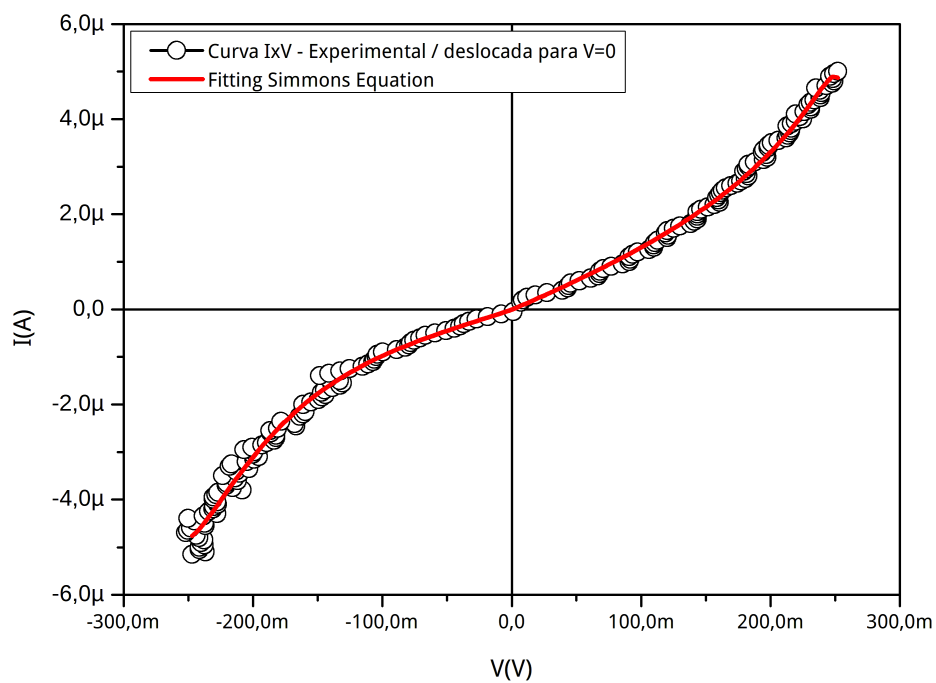


Figura 5.59: A mesma curva  $I \times V$  para uma MTJ ( $Vi\text{dro}/Ta(5nm)/CoFeSiB(50nm)/AlN(6nm)/CoFeSiB(30nm)/Ta(5nm)$ ) da figura 5.57, deslocada para intersecção dos eixos  $I(A)$  e  $V(V)$ , para a realização dos ajustes utilizando a equação de Simmons para barreira simétrica.

## 6 Conclusões e perspectivas

Investigamos o uso do nitreto de alumínio (*AlN*), altamente texturizado na direção  $\langle 002 \rangle$  no eixo-c cristalográfico, como barreira túnel em MTJ. Este material quando acoplado a um material magnetostrictivo pode nos levar ao efeito magnetoelétrico (*ME*). O uso deste material a junções túnel magnéticas (eletrodos magnetostrictivos) possibilita o controle da barreira túnel, tanto por aplicação de campos magnético e elétrico, como por aplicação de tensões mecânicas. Buscou-se o conhecimento detalhado da estrutura do *AlN*, com cuidadosas investigações de suas propriedades de transporte em junções túnel.

Foram obtidos filmes finos de *AlN* com excelente qualidade cristalográfica, texturizados com a direção  $\langle 002 \rangle$  perpendicular ao plano, sobre diferentes substratos, e camadas buffer's e cap's. Foi realizado um estudo detalhado, onde foram avaliadas as características estruturais e morfológicas deste material, deixando claro que este pode ser utilizado em multicamadas com o objetivo de estudar o efeito magnetoelétrico.

Os filme na forma de bicamadas de *AlN* (crescidos por potência DC) com metais ferromagnéticos, mostraram que o crescimento do nitreto de alumínio sob as camadas ferromagnéticas não afeta a estrutura do *AlN* e nem a dos materiais magnéticos. Quando o *AlN* é crescidos sobre as camadas metálicas (ferromagnéticas) há uma deterioração das estruturas nestes materiais, com exceção, para as camadas buffer e cap de *CoFeSiB*, que já é uma liga magnética amorfa.

Também foram observadas alterações nas propriedades magnéticas nas bicamadas, elas mostram alguns problemas em relação as anisotropias magnéticas, tanto sobre como sob a camada de *AlN*. Estes resultados podem ser explicados devido ao caráter cristalográfico dos materiais magnéticos. Sugere-se que esta alteração ocorre devido à tensão interna gerada pela deposição da camada de *AlN*. Um futuro trabalho poderá investigar melhor esta observação. Novamente, as bicamadas com a liga ferromagnética amorfa de *CoFeSiB*, não apresenta alterações. Sugerindo que ligas amorfas são uma boa escolha para utilização em nanoestruturas magnetoelétricas com *AlN*.

Filmes finos na forma de multicamadas, mostraram que o *AlN* mesmo com uma espessura

muito fina, apresenta uma excelente texturização na direção do plano (002). Possibilitando a utilização deste material como barreira túnel piezoelétrica. As magnetizações nas multicamadas mostraram que para espessuras inferiores a 15nm não há uma anisotropia bem definida no *CoFeSiB*.

Foi confeccionado um número representativo de junções túnel, tanto magnéticas como não-magnéticas, utilizando *AlN* como barreira túnel. As curvas  $I \times V$  medidas foram simuladas utilizando a equação de Simmons para barreira simétrica. Uma rotina de ajustes, com  $\phi_0$ ,  $t_{ef}$  e  $S_{ef}$  como parâmetros livres foi usada. Através dos resultados obtidos pelos ajustes e através das imagens de *TEM*, temos que o transporte eletrônico se dá por "hot spots".

Um resultado intrigante é a altura da barreira em função da espessura do isolante, há um declínio na altura da barreira à medida que aumenta a espessura para os estágios iniciais da formação da barreira. Não encontramos registro na literatura deste tipo de comportamento, nem para sistemas isolantes normais nem para materiais piezoelétricos.

Foi identificado um limite na espessura da barreira para a obtenção de uma polarização, devido ao stress residual presente no *AlN*. Ou seja, apenas a partir de  $6nm$ .

As medidas de resistência túnel em função do campo externo aplicado mostraram que os eletrodos magnéticos não apresentam uma anisotropia magnética bem definida. Isto diminui o valor percentual da *TMR*, e impede uma discussão quantitativa sobre a polarização de spins próximo do nível de Fermi nos eletrodos magnéticos. Também obtivemos uma *TRM* negativa, sendo este resultado obtido a partir de uma medida a baixas tensões, isto é, para tensões próximas de zero.

Alguns fenômenos não puderam ser estudados durante o decorrer desta tese, tanto para junções túnel não-magnéticas como para magnéticas. Para um possível prosseguimento deste trabalho, algumas propostas são apresentadas à seguir:

- Novos estudos focando no efeito de acoplamento magnetoelétrico;
- A produção de novas amostras na forma de junções túnel, tanto não magnéticas como magnéticas, a fim de investigar a polarização da barreira piezoelétrica de *AlN* em função da espessura do isolante, de tensões mecânicas aplicadas as junções e por aplicação de campo magnético ou elétrico,.
- Medidas de *TMR* através de novas amostras, com a finalidade de melhorar a anisotropia magnética, e assim, poder ser feita uma análise quantitativa sobre a polarização de spins próximos do nível de Fermi;

- Estudar o efeito de eletrorresistência túnel (TER);
- Uma possível adaptação da equação de Simmons para que inclua a polarização da barreira;
- Acompanhar a evolução dos parâmetros durante o processo de rompimento dielétrico, induzido por stress de corrente;

## Referências Bibliográficas

- [1] JULLIERE, M., "Tunneling between ferromagnetic films", **Phyc. Rev. Lett. A**, Vol.54, 225, (1975);
- [2] WANG, D.et. al., "70% TMR a room temperature for SDT sandwich junction with Co-FeB as free and reference layers", **IEEE Trans. Mag.**, Vol 40, No 4 (2004);
- [3] SAKURABA, Y., et al., **Japanese Journal of Applied Physics**, 44, L1100 (2005);
- [4] MATHON, J.; UMERSKI, A., "Theory of tunnelling magnetoresistance of an epitaxial *Fe/MgO/Fe* junction", **Phys. Rev. B**, Vol. 63, 220403,(2001);
- [5] BUTLER, W. H.; et aL., "Spin-dependent tunnelling conductance of *Fe/MgO/Fe* sandwiches", **Phys. Rev. B**, Vol. 63, 054416 (2001);
- [6] YUASA, S., et al., "Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal *Fe/MgO/Fe* magnetic tunnel junctions", **Jour. App. Phys.**, Vol. 43, No 3 , L 588, (2004);
- [7] YUASA, et al., "High Tunnel Magnetoresistance at Room Temperature in Fully Epitaxial *Fe/MgO/Fe* Tunnel Junctions due to Coherent Spin-Polarized Tunneling", **Jpn.J. Appl. Phys.**, Vol. 43, L588 (2004);
- [8] JIAN-GANG ZHU and CHANDO PARK, "Magnetic tunnel junctions", **lsevier Ltd**, Vol. 9, *n<sup>circ</sup>* 11, (2006);
- [9] GOLDBERG, Y., "In Properties os Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe", **Eds New York: John Wiley and Sons**, pp. 31-47, (2001);
- [10] LEVNISHTEIN, M., et al., "Properties of Advanced Semiconductor Materials", **New York: John Wiley and Sons**, (2001);
- [11] TROLEIR – MCKINSTRY, S., and MURALT, P., "Thin Film Piezoelectrics for MEMS", **J. Electroceram**, Vol. 12, p 7–17, (2004);
- [12] "The wurtzite (B4) structure", 21 Oct 2004, **<http://cstwww.nrl.navy.mil/lattice/struk/b4.html>**;
- [13] ZHAO, P., et al., "Fabrication and characterization of all-thin-film magnetoelectric sensors", **Appl. Phys. Lett.** Vol. 94, p 243507, (2009);
- [14] PETRONI, S., et. al., "Aluminum Nitride piezo MEMS on polyimide flexible substrates", **Microelectron. Eng.**, Vol. 88, p 2372, (2011);
- [15] AKIYAMA, M., et al., "Sensitivity enhancement in diaphragms made by aluminum nitride thin films prepared on polyimide films", **Appl. Phys. Lett.**, Vol. 92, p 043509, (2008);

- [16] AKIYAMA, M., et al., "Preparation of Oriented Aluminum Nitride Thin Films on Polyimide Films and Piezoelectric Response with High Thermal Stability and Flexibility", **Adv. Funct. Mater.**, Vol. 17, p 458, (2007);
- [17] JIN, H., et. al., "Deposition of c-axis orientation aluminum nitride films on flexible polymer substrates by reactive direct-current magnetron sputtering", **Thin Solid Films**, Vol. 520, p 4863, (2012);
- [18] ARTIEDA, A., et. al., "Highly piezoelectric AlN thin films grown on amorphous, insulating substrates", **Vac. Sci. Technol.**, Vol. A 28 (3), p 390, (2010);
- [19] LARGE, E., et. al., "Exchange biasing of magnetoelectric composites", **Nature Mater.**, Vol. 11, p 523, (2012);
- [20] GREVE, H., et. al., "Giant magnetoelectric coefficients in  $(Fe_{90}Co_{10})_{78}Si_{12}B_{10} - AlN$  thin film composites", **Appl. Phys. Lett.**, Vol. 96, 182501, (2010);
- [21] TIERCELIN, N., et. al., "Magnetoelectric effect near spin reorientation transition in giant magnetostrictive-aluminum nitride thin film structure", **Appl. Phys. Lett.**, Vol. 93, 162902, (2008);
- [22] BABU, S. N., et. al., "Magnetoelectric effect in  $AlN/CoFe$  bi-layer thin film composites", **J. Appl. Phys.**, 111, 07C720, (2012);
- [23] MARAUSKA, S., et. al., "MEMS magnetic field sensor based on magnetoelectric composites", **J. Micromech. Microeng.**, Vol. 22, 065024, (2012);
- [24] MARAUSKA, S., et. al., "Highly sensitive wafer-level packaged MEMS magnetic field sensor based on magnetoelectric composites", **Sensor. Actuat.**, Vol. A 189, p 321, (2013);
- [25] LIU, H.Y., et. al., "Influence of sputtering parameters on structures and residual stress of AlN films deposited by DC reactive magnetron sputtering at room temperature", **J. Cryst. Growth**, 80, 363 (2013);
- [26] LIDE, D., "Handbook of Chemistry and Physics", **82 ed. Cleveland, OH: CRC Press**, 2001-2002.
- [27] "Material Index", <http://www.memsnet.org/material/>, (2006);
- [28] GORLA, C. R., et. al., "Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on sapphire by metalorganic chemical vapor deposition", **J. Appl. Phys.**, Vol. 85, p. 2595–2602, (1999);
- [29] CHANG, Q. S., et. al., "Intense and stable blue–light emission of  $Pb(Zr_{[sub x]}Ti_{[sub 1-x]})O_{[sub 3]}$ ", **Applied Physics Letters**, Vol. 79, pp. 1082-1084, (2001);
- [30] JOSHI, A. and KHOT, S. M., "Smart actuator effectiveness improvement through modal analysis", (2004);
- [31] ABOUD, N., et. al., "Thermal Generation, Diffusion, and Dissipation in 1-3 Piezocomposit Sonar Transducers: Finite Element Analysis and Experimental Measurements", **IEEE International Ultrasonics Symposium**, (1997);

- [32] ENGELMRK, F., et. al., "Structural and electroacoustic studies of AlN thin films during low temperature radio frequency sputter deposition", **Journal of Vacuum Science and Technology A**, Vol. 19, pp. 2664-9, (2001);
- [33] CURIE, P., "Sur la symetrie dans les phenomenes physiques, symetrie d'un champ critique et d'un champ magnetique", **J. Physique**, Vol. 3, pp 393 (1894);
- [34] KLAUS, P. et al., "Piezoelectric Thin Films: Evaluation of Electrical and Electromechanical Characteristics for MEMS Devices", **IEEE Trans. on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control**, Vol. 54, no. 1, (2007);
- [35] LEFKI, K., et. al., "Measurement of piezoelectric coefficients of ferroelectric thin films", **J. Appl. Phys.**, Vol. 76, pp. 1764 – 1767, (1994);
- [36] BERNARDINI, F. et. al., "Spontaneous polarization and piezoelectric constants of iii-v nitrides", **Phys. Rev. B**, Vol. 56, p. R10024, (1997);
- [37] YU, E. T. et al. "Spontaneous and piezoelectric polarization effects in iii-v nitride heterostructures", **J. Vac. Sci. Technol. B**, Vol. 17, p. 1742, (1999);
- [38] THOMPSON, C. V., "Structure evolution during processing of polycrystalline films", **Annu. Rev. Mater. Sci.**, Vol. 30, pp 159, (2000);
- [39] KNORR, D. B. and TRACY, D. P., "Review of microstructure in vapor deposited copper thin films", **Mater. Chem. Phys.**, Vol. 41, pp 206 (1995);
- [40] KNORR, D. B. and SZPUNAR, J. A., "Applications of texture in thin-film", **JOM**, Vol. 46, pp 42 (1994);
- [41] KAJIKAWA, Y., et. al., "Comprehensive perspective on the mechanism of preferred orientation in reactive- sputter-deposited nitrides", **Journal of Vacuum Science and Technology A**, Vol. 21, pp 1943 (2003), (doi: 10.1116/1.1619414);
- [42] LEE, H. C. and LEE, J. Y., "Effect of sputtering pressure and nitrogen concentration on the preferred orientation of AlN thin films", **J. Mater. Sci.: Mater. Electron** Vol. 5, pp 221, (1994);
- [43] KUNG, Xu-Ping, et. al., "AlN films prepared on 6HSiC substrates under various sputtering pressures by RF reactive magnetron sputtering", **Applied Surface Science**, Vol. 263, pp 62-68, (2012);
- [44] SZEKERES, A. et. al., "Structural characterization of AlN films synthesized by pulsed laser deposition", **Applied Surface Science**, vol. 257, pp 5370-5374, (2011);
- [45] ISHIHARA, M., et. al., "Control of preferential orientation of AlN films prepared by the reactive sputtering method", **Thin Solid Films**, Vol. 316, pp 152, (1998);
- [46] CHENG, H., et. al., "AlN films deposited under various nitrogen concentrations by RF reactive sputtering", **J. Cryst. Growth**, Vol. 254, pp 46, (2003);
- [47] TAKIKAWA, H., et. al., "Effect of substrate bias on AlN thin film preparation in shielded reactive vacuum arc deposition", **Thin Solid Films**, Vol. 386, pp 276 (2001);

- [48] WANG, B., et. al., "The effects of deposition parameters on the crystallographic orientation of AlN films prepared by RF reactive sputtering", **Vacuum**, Vol. 48, pp 427 (1997);
- [49] VAN DER DRIFT, A., "Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers", **Philips Res. Rep.**, Vol. 22, pp 267 (1967);
- [50] GRUIJICIC, M. and LAI, S.G., "Multi Length-scale Modeling of CVD of Titanium Nitride Coatings", **Journal of Material Science**, Vol. 36, pp. 2937-2953, (2001);
- [51] LIU, X. Y. and BENNEMA, P., "Theoretical consideration of the growth morphology of crystals", **Phys. Rev. B**, Vol. 53, pp 2314 (1996);
- [52] WINN, D. and DOHERTY, M. F., **AIChE J.**, Vol. 46, pp 1348, ([Http://dx.doi.org/10.1002/aic.690460709](http://dx.doi.org/10.1002/aic.690460709)), (2000);
- [53] KALINUMA, H., et.al., "Structural Properties of Polycrystalline Silicon Films Prepared at Low Temperatures by Plasma Chemical Vapor Deposition", **J. Appl. Phys.**, Vol. 70, pp 7374 (1991);
- [54] KAJIKAWA, Y., et. al., "Mechanisms controlling preferred orientation of chemical vapor deposited polycrystalline films", **Solid State Phenomena**, Vol. 93, pp 411-416, (2003);
- [55] YUMOTO, H., et. al., **J. Jpn. Assoc. Cryst. Growth**, Vol. 23, pp 382 (1996);
- [56] BAUMANN, F. H., et. al., "Multiscale modeling of thin-film deposition: Applications to Si device processing", **MRS Bull**, Vol. 26, pp 182 (2001);
- [57] HUANG, H., et. al., "An atomistic simulator for thin film deposition in three dimensions", **J. Appl. Phys.**, Vol. 84, pp 3636 (1998);
- [58] ZHANG, J. and ADAMS, J. B., "FACET: a novel model of simulation and visualisation of polycrystalline thin film growth", **Simul. Mater. Sci. Eng.**, Vol. 10, pp 381 (2002);
- [59] HUANG, H. and GILMER, G. H., **Comput. Mater. Sci.**, Vol. 23, pp 190, (2002);
- [60] CAMPBELL, C. T., **Surf. Sci. Rep.**, Vol. 27, pp 1 (1997);
- [61] ZHANDNOV, V. P. and KASEMO, B., "Simulation of the reactive kinetics on nanometer supported catalysis particles", **Surf. Sci. Rep.**, Vol. 39, pp 29, (2000);
- [62] THOMPSON, V. and CAREL, R., "Texture development in polycrystalline thin films", **Mater. Sci. Eng. B**, Vol. 32, pp 211, (1995);
- [63] THORNTON, J. A., "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings", **J. Vac. Sci. Technol.**, Vol. 11, pp 666 (1974);
- [64] THORNTON, J. A., "High rate thin film growth", **Rev. Mater. Sci.**, Vol. 7, pp 239, (1977);
- [65] THORNTON, J. A., "The microstructure of sputter-deposited coatings", **J. Vac. Sci. Technol. A**, Vol. 4, pp 3059, (1986);
- [66] MOVCHAN, B. A. and DEMICHISHIN, A. V., **Fiz. Metall.**, Vol. 28, pp 653, (1969);



- [67] CAREL, R., et. al., "Computer simulation of strain energy effects vs surface and interface energy effects on grain growth in thin films", **Acta Mater.** Vol. 44, pp 2479, (1996);
- [68] THOMPSON, C. V. and CAREL, R., **J. Mech. Phys. Solids**, Vol. 44, pp 657, (1996);
- [69] MCKENZIE, D. R. and BILEK, M. M. M., Thermodynamic theory for preferred orientation in materials prepared by energetic condensation, *Thin Solid Films* 382, 280 (2001).
- [70] CULLITY, B. D., "Fundamentals of Magnetostriction", **J. Metal**, Vol. 23, pp 35-41, (1971);
- [71] CULLITY, B. D., "Introduction to Magnetic Materials", **2o ed. IEEE Press Editorial Board**;
- [72] KIRCHNER, H., **Ann. Phys.**, Vol. 27, p. 49, (1936);
- [73] RONTGEN, W. C., "Uber die durch bewegung eines im homogenen electrischem felde befindlichen dielectricum hervorgerufane electrodynamische kraft", **Ann. Phys.**, Vol. 35, pp 264 (1888);
- [74] DEBYE, P., "Bemerkung zu einigen neuen Versuchen ber einen magneto-elektrischen Richeteffekt", **Z. Phys.**, Vol. 36, p 300, (1926);
- [75] PERRIER, A. and STARING, A. J., **Arch. Sci. Phys. Nat.**, Vol. 4, p 373, (1922);
- [76] PERRIER, A. and STARING, A. J., **Arch. Sci. Phys. Nat.** Vol. 5, p 333, (1923);
- [77] DZYALOSHINSKII, I.E., "K voprosu o magnitno-elektricheskom effekte v antiferromagnetikakh", **ZhETF**, Vol. 37(3), pp 881-882 (1959);
- [78] DZYALOSHINSKII, I.E., "On the magneto-electrical effect in antiferromagnets", **Sov. Phys. JETP**, Vol. 10(3), pp 628-629, (1960);
- [79] ASTROV, D. N., "Spontaneous magnetoelectric effect", **Sov. Phys., JETP**, Vol. 11, p 708, (1960);
- [80] ASTROV, D. N., "Magnetoelectric effect in chromium oxide", **Sov. Phys., JETP**, Vol. 13, p 729, (1961);
- [81] SMOLENSKII, G. A., and CHUPIS, I. E., "Ferroelectromagnets", **Sov. Phys. Usp.**, Vol. 25, pp 475-493, (1982);
- [82] VAZ, C. A. F., et. al., 'Magnetoelectric coupling effects in multiferroic complex oxide composite structures", **Adv. Mater.**, Vol. 22, pp 2900-2918, (2010);
- [83] SCHMID, H., "Multiferroic magnetoelectrics. Ferroelectrics", Vol. 162, PP 665-686, (1994);
- [84] SCHMID, H., "Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics", **J. Phys. Condens. Matter**, Vol. 20, 434201, (2008), (*doi* : 10.1088/0953 – 8984/20/43/434201);
- [85] CHU, Y. H., et. al., "Controlling magnetism with multiferroics", **Mater. Today**, Vol. 10, 16?23, ( 2007), (*doi* : 10.1016/S1369 – 7021(07)70241 – 9);

- [86] VELEV, J. P., et. al., "Multi-ferroic and magnetoelectric materials and interfaces", **Phil. Trans. R. Soc. A**, Vol. 369, 3069-3097, (2011); (doi:10.1098/rsta.2010.0344);
- [87] LANDAU, L. D. and LIFSHITZ, E. M., "Statistical Physics". **Oxford, UK: Pergamon**, (1980);
- [88] VAN SUCHTELEN, "Product properties: a new application of composite materials", **J. Philips Res. Rep.** 27, 28?37, 1972;
- [89] NAN, C. W., "Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases", **Phys. Rev. B**, Vol. 50, 6082-6088;
- [90] FUJIMURA, N., et. al., "Epitaxially grown YMnO<sub>3</sub> film: new candidate for nonvolatile memory devices", **Appl. Phys. Lett.**, Vol. 69, pp 1011-1013, (1996);
- [91] WANG, J. et al., "Epitaxial *BiFeO<sub>3</sub>* multiferroic thin film heterostructures", **Science** Vol. 299, pp 1719-1722, (2003).
- [92] JANG, H. W. et al., "Strain-induced polarization rotation in epitaxial (001) BiFeO<sub>3</sub> thin films", **Phys. Rev. Lett.**, Vol. 101, 107602, (2008);
- [93] WAN, J. G., et. al., "Magnetoelectric *CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>* composite thin films derived by a sol-gel process", **Appl. Phys. Lett.** 86, (2005);
- [94] RYU, H. J. et al., "Magnetoelectric effects of nanoparticulate *Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> – NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* composite films", **Appl. Phys. Lett.**, Vol. 89, 102907, (2006);
- [95] ZHENG, H. et al., "Multiferroic *BaTiO<sub>3</sub> – CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* nanostructures", **Science**, Vol. 303, pp 661-663, (2004);
- [96] WANG, Y., et. al., "Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures", **NPG Asia Mater.**, Vol. 2(2),pp 61 – 68 (2010) doi : 10.1038/asiamat.2010.32;
- [97] ZHENG, H., et. al., **Science**, Vol. 303, p 661, (2004);
- [98] NAN, C. W., et. al., "Magnetic field induced electric polarization in multiferroic nanostructures", **Phys. Rev. Lett.**, Vol. 94, 197203, (2005);
- [99] ZAVALICHE, F., et. al., "Electrically assisted magnetic recording in multiferroic nanostructures", **Nano Lett.**, Vol. 7, 1586-1590, (2007);
- [100] RYU, J. et al. "Magnetoelectric properties in piezoelectric and magnetostrictive laminate composites", **J. Appl. Phys.**, Vol. 40, p. 4948, (2001);
- [101] NAN, C. W., et. al., "Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions", **Journal of Applied Physics**, Vol. 103, 031101, (2008), (doi: 10.1063/1.2836410);
- [102] EERENSTEIN, W., et. al., "Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures", **Nat. Mater.**, Vol. 6, pp 348-351, (2007);
- [103] SAHOO, S., et. al., "Ferroelectric control of magnetism in *BaTiO<sub>3</sub>/Fe* heterostructures via interface strain coupling", **Phys. Rev. B**, Vol. 76, 092108, (2007);

- [104] WANG, K. F., et. al., "Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders", **Adv. Phys.** Vol. 58, pp 321-448, (2009); (*doi* : 10.1080/00018730902920554)
- [105] PHILLIPS, A. C., "Introduction of quantum mechanics, Department of physics and astronomy", **University of Manchester**, (2003);
- [106] NEUGEBAUER, C. A., WEBB, M. B., "Electrical conduction mechanism in ultra thin evaporated metal films", **Journal of Applied Physics**, Vol. 33, n.1 , p.74-82, (1962);
- [107] TEDROW, P. M., "Spin dependent tunneling into ferromagnetic nickel", **Phys. Rev. Lett.**, Vol. 26, p 4, (1971);
- [108] GIAEVER, I., "Energy gap in superconductors measured by electron tunneling", **Phys. Rev. Lett.**, Vol. 5, p 4, (1960);
- [109] MESERVEY, R. ; TEDROW ,P.M., "Spin-polarized electron tunneling", n.4 , p.173-243 , (1994);
- [110] SIMMONS, J. G., "Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film", **J. Appl. Phys.**, Vol. 34, No. 9, (1963);
- [111] SIMMONS, J. G., "Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film", **J. Appl. Phys.**, Vol. 34, No. 6, (1963)
- [112] SIMMONS, J. G., "Generalized thermal J-V characteristic for the electric tunnel effect", **J. Appl. Phys.**, Vol. 35, No. 9, 2655 (1964);
- [113] NOWAK, E. R., "Electrical noise in hysteretic ferromagnet?insulator?ferromagnet tunnel junctions", **Applied Physics Letters**, Vol. 74, n4 (1999);
- [114] MOTT, N.F., "Proceedings of the Royal Society of London", A153, 699 (1936).
- [115] KRONMULLER, H., PARKIN, S., "**Handbook of Magnetism and Advance Magnetic Materials , First Editions**;
- [116] SLONCZEWSKI, J. C., "Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier", **Physical Review B**, Vol. 39, n. 10, p. 6995-7002, (1989);
- [117] MAEKAWA, S., GAFVERT, U., "Electron tunneling between ferromagnetic films", **IEEE Trans. Mag.**, Vol. 18, No. 707, (1982);
- [118] NOWAK, J., RAULUSZKIEWICZ, J., "Spin dependent electron tunneling between ferromagnetic films", **Jour. Mag. and Mag. Mat.**, Vol. 109, 79, (1992);
- [119] MIYAZAKI, T.; TEZUKA, N., "Giant magnetic tunnelling effect in  $Fe/Al_2O_3/Fe$  junction", **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Vol. 139, No 3, L231 - L234, 1995;
- [120] SUEZAWA, Y., et. al, "Spin-Polarized Electron Tunneling in Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co Junction and Large Magnetoresistance of Ni/Co Double Layers", **Jap. J. Appl. Phys.**, Vol. 31, No. 1415, (1992);
- [121] MOODERA, J. S., et. al., "Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin films tunnel junction", **Physical Review Letter**, Vol. 74, No 16, 3273 - 3276, 1995;

- [122] SLAUGHTER, J. M., et. al, "High speed toggle MRAM with MgO based tunnel junctions", **IEEE**, (2005);
- [123] DAVE, R. W., et. al., "MgO based tunnel junction material for high speed toggle magnetic random access memory", **IEEE Trans. Magn.**, Vol. 42, No. 8, (2006);
- [124] JAKLEVIC, R. C. and LAMBE, J., "Molecular vibration spectra by electron tunneling", **Physical Review Letters**, Vol. 17, 22, (1966);
- [125] MOODERA, J.S., et.al., **Physical Review Letters**, 80, 2941 (1998);
- [126] VAN DE VEERDONK, R. J. M., et. al., "Characterization of magnetic tunnel junctions using IETS", **J. Magn. Magn. Mater.**, 198, 152 (1999);
- [127] MOODERA, J. S., et. al., "Spin-tunneling in ferromagnetic junctions", **Review Material Science**, Vol. 29, p. 381-432, (1999);
- [128] TSYMBAL, E.Y., et. al., "Ferroelectric and multiferroic tunnel junctions", , Vol. 37, 2012, [www.mrs.org/bulletin](http://www.mrs.org/bulletin);
- [129] ESAKI, L., et. al., "Polar switch", **IBM Tech. Discl. Bull.**, Vol. 13, 2161, (1971);
- [130] BUNE, A. V., et. al., "Two dimensional ferroelectric films", **Nature**, 391, 874-877, (1998);
- [131] FONG, D. D., et. al., "Ferroelectricity in ultrathin perovskite films", **Science**, 304, 1650-1653, (2004);
- [132] LICHTENSTEIGER, C., et. al., "Ferroelectricity and tetragonality in ultrathin  $PbTiO_3$  films", **Phys. Rev. Lett.**, 94, 047603.
- [133] TEME, D. A. et al., "Probing nanoscale ferroelectricity by ultraviolet Raman spectroscopy", **Science**, 313, 1614-1616, (2006);
- [134] ZHURAVLEV, M. Y., et. al., "Giant electroresistance in ferroelectric tunnel junctions", **Phys. Rev. Lett.**, 94, 246802, (2005);
- [135] VELEV, J. P., et. al., "Magnetic Tunnel Junctions with Ferroelectric Barriers: Prediction of Four Resistance States from First Principles", **Nona Letters**, Vol. 9, No. 1, 427-432 (2009);
- [136] KOHLSTEDT, H., "Theoretical current-voltage characteristics of ferroelectric tunnel junctions", **Physical Reveiw B**, 72, 125341 (2005);
- [137] CONTRERAS, J. R., "Resistive switching in metal/ferroelectric/metal junctions", **Applied Physics Letters**, 83, 4595 (2003); (doi: 10.1063/1.1627944);
- [138] ZHURAVLEV, M. Y. et. al., "Ferroelectric switch for spin injection"; **Appl. Phys. Lett.**, 87, 222114, (2005) (doi:10.1063/1.2138365);
- [139] GRUVERMAN, A. et al., "Tunneling electroresistance effect in ferroelectric tunnel junctions at the nanoscale", **Nano Lett.**, 9, 3539-3543, (2009);

- [140] MAKSYMOWYCH, P., et. al., "Polarization control of electron tunneling into ferroelectric surfaces", **Science**, 324, 1421-1425, (2009);
- [141] GARCIA, V., et. al., "Giant tunnel electroresistance for non-destructive readout of ferroelectric states", **Nature**, 460, 81-84, (2009);
- [142] ZHURAVLEV, M. Y., et. al., "Effect of spin-dependent screening on tunneling electroresistance and tunneling magnetoresistance in multiferroic tunnel junctions", **Phys. Rev. B**, 81, 104419, (2010); (doi:10.1103/PhysRevB.81.104419);
- [143] HAMBE, M. et. al., "Crossing an interface: ferroelectric control of tunnel currents in magnetic complex oxide heterostructures", **Adv. Funct. Mater.**, 20, 2436-2441, (2010), (doi:10.1002/adfm.201000265);
- [144] ZIJLSTRA, H., "A vibrating reed magnetometer for microscopic particles", **Rev. Sci. Instrum.**, Vol. 41, p. 1241, (1970);
- [145] REEVES, R., "An alternating force magnetometer", **J. Phys. E**, Vol. 5, p. 547, (1972);
- [146] FLANDERS, P. J., "An alternating-gradient magnetometer", **J. Appl. Phys.**, Vol. 63, p. 3940, (1988);
- [147] KATO, R. and HAMA, J., **J. Phys.: Condens. Matter**, Vol. 6, p. 7617, (1994);
- [148] MARTIN, F., et. al., "J. Vac. Sci. Technol. A", Vol. 22, p 361, (2004);
- [149] QIN, W., et. al., "J. Phys., Condens. Matter.", 19, 8, (2007);
- [150] RANE, G.K., et. al., **Acta Materialia**, 61, 4524, (2013);
- [151] GIBBS, J.W., "Collected works", ed. **Longmans, Green and Company, New York**, (1928);
- [152] MORI, T. J. A., "Tese de doutorado, MATERIAIS E TNICAS PARA NANOESTRUTURAS MAGNETOELRICAS COMPITAS", **UFSM** - (2014);
- [153] MORI, T. J. A. et al., "Growth of c-axis oriented aluminum nitride thin films onto different substrates and buffer layers", **Surf. Interface Anal.**, (2014);
- [154] DORNELES. S., et. al., "The use of Simmons equation to quantify the insulating barrier parameters in  $Al/AlO_x/Al$  tunnel junctions", **Appl. Phys.Lett.**, Vol 82, n 17, (2003);
- [155] LI, F. F., et. al., **Phys.Rev. B**, 69, 054410, (2004);
- [156] YUAN, R., et. al., **J. Phys.: Condens.Matter**, 17, 4121, (2005);
- [157] LI, F. F., **J.Appl. Phys.**, 95, 7243, (2004);
- [158] CRUZ DE GRACIA, E. S., et. al., "Low potential barrier height effects in magnetic tunneling junctions", **Phys. Rev B**, 76, 214426 , (2007);
- [159] MOODERA, J. S., et. al., "Geometrically enhanced magnetoresistance in ferromagnet-insulator-ferromagnet tunnel junctions", **Appl. Phys. Lett.**, 69 (5), (1996);