

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Caracterização de Fe Granular em Matriz de Al_2O_3

Dissertação de Mestrado

Fabício de Oliveira Casarin

Porto Alegre
2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Caracterização de Fe Granular em Matriz de Al₂O₃

Fabício de Oliveira Casarin

Dissertação realizada sob a orientação dos Prof. Drs. Sérgio Ribeiro Teixeira e João Edgar Schmidt e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre (RS), Brasil
Outubro, 2005

Dedico este trabalho aos meus pais Agostinho e Zaida.

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Sérgio Teixeira (Durão) e João Schmidt pela orientação e apoio sem os quais seria impossível a realização deste trabalho.

A todos os colegas pelo convívio, mas especialmente aos colegas que contribuíram com a realização de algumas medidas, com algum material ou com alguma sugestão ou simplesmente com incentivo e amizade.

Aos Professores Marcos Vasconcelos e Ruth Hinrichs e ao Paulinho da oficina Mecânica, que me fizeram crer que era possível a conclusão desta etapa e por toda a amizade e confiança.

A todo o pessoal de apoio técnico do Instituto de Física, especialmente ao Sílvio do Laboratório de Filmes Finos indispensável no processo de fabricação das amostras e ao Ângelo do Laboratório de Magnetismo pela ajuda na realização das medidas de Magnetização.

A todo o pessoal da Biblioteca pela atenção e presteza;

Aos meus familiares pelo incentivo, carinho e apoio sempre presentes.

Aos pais e irmãs da minha esposa pelo carinho, amizade e incentivo.

Aos meus pais, Agostinho e Zaida, por toda a compreensão, paciência, apoio, amor e incentivo durante todo o tempo.

A minha irmã Giuliana, pela amizade e apoio em todos os momentos.

A minha esposa Letícia por toda a compreensão e paciência e por acreditar em mim, muitas vezes mais do que eu mesmo, por estar sempre ao meu lado me incentivando, mas principalmente por estar presente com o seu amor, nos bons e maus momentos.

RESUMO

Neste trabalho é apresentada a caracterização de amostras de filmes finos granulares de Fe-Al₂O₃, obtidas por evaporação em ultra alto vácuo. Duas amostras com composições diferentes foram obtidas. A espectroscopia de Espalhamento de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy - RBS) foi utilizada para determinar a fração volumétrica de metal e a espessura das amostras, cujos valores obtidos foram 43% e 34% respectivamente. A morfologia das amostras foi investigada por difração de raios-x a qual mostrou a existência de grãos de ferro com 30Å de diâmetro e orientação cristalina preferencial (110) embebidos em uma matriz amorfa de Al₂O₃. As medidas de magnetização também mostraram que as duas amostras apresentavam uma distribuição de tamanhos de grão de ferro com valor médio de 24Å, estando de acordo com os resultados obtidos por difração de raios-x. A magneto-resistência observada em temperatura ambiente pode ser explicada pelo tunelamento dependente de spin dos elétrons de condução entre os grãos de ferro. Os resultados das medidas de RxT e IxV mostraram que o principal mecanismo de transporte foi o tunelamento termicamente ativado, o que está de acordo com a teoria apresentada por Abeles.

ABSTRACT

In this work we present the characterization of granular samples of Fe-Al₂O₃ thin films obtained by evaporation in ultra high vacuum. Two different sample compositions were obtained. The Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) was used to determine the samples thickness and volume fraction of metal, whose obtained values were 43% and 34% respectively. The morphology of the samples were investigated by x-ray diffraction, which show the existence of 30Å of iron grains with preferential orientation (110) embedded in an amorphous Al₂O₃ matrix. Magnetization measurements also show that the samples were composed by a distribution of iron grains sizes whose the obtained mean values were 24Å for the two samples in good agreement with the diffraction data. The magneto resistance observed at room temperature can be explained by the spin dependent tunneling of the conduction electrons between the iron grains. The results of RxT and IxV measurements show that the main transport mechanism was the thermally activated tunneling, in accord with the theory presented by Abeles.

Sumário

1. Introdução	1
2. Morfologia	3
2.1 Morfologia	3
2.1.1 Fração Volumétrica de Metal	3
2.1.2 Características dos Grãos	8
Tamanho dos Grãos	9
Forma dos Grãos	10
2.1.3 Fatores que Alteram as Características dos Grãos	11
Tipos de Material	12
Tratamento Térmico	13
3. Transporte Elétrico	16
3.1 Características do Transporte Elétrico	16
3.2.1 Região Metálica	16
3.2.2 Região de Transição	18
3.2.3 Região Dielétrica	21
Região de Baixo Campo	27
Região de Alto Campo	28
A Constante C	29
4. Características Magnéticas e de Magnetotransporte	31
4.1 Características Magnéticas.....	31
4.2 Magnetorresistência Túnel	32
4.2.1 Magnetorresistência túnel em granulares metálicos ferromagnéticos	34
5. Caracterização das Amostras Granulares de Fe-Al₂O₃	39
5.1 Amostras de Fe-Al₂O₃	39
5.2 Concentração de Ferro e Fração Volumétrica	39
5.2.1 Espalhamento de Rutherford-RBS	39
Resultados Experimentais de RBS	42
5.2.2 Difratomia de Raios-X	45
Resultados Experimentais de Raios-X	48
5.3 Caracterização Magnética e de Magnetotransporte	50
5.3.1 Magnetometria	50
Magnetômetro de Gradiente Alternado (AGM)	50
Resultados Experimentais	52
5.3.2 Magnetorresistência DC em Temperatura Ambiente	56

Resultados Experimentais	57
5.4 Caracterização Elétrica	58
5.4.1 Medidas de RxT	58
Resultados Experimentais de RxT.....	60
5.4.2 Medidas da Característica IxV	61
Resultados Experimentais de IxV.....	63
6. Conclusões	65
7. Referências Bibliográficas	68
8. Apêndice - Obtenção das Amostras de Filme Fino Granular	72

Capítulo 1

Introdução

O interesse tecnológico na aplicação da magnetorresistência (MR) em magneto sensores e como memórias não voláteis têm acentuado a pesquisa de materiais que exibem propriedades de magneto-transporte. A propriedade de magneto-transporte que desencadeou esse interesse foi a magnetorresistência gigante (MRG) primeiramente observada, em 1988, por Baibich e colaboradores, em multicamadas de Fe-Cr[1]. Entretanto, em 1975 Jullière já havia observado um tipo de magnetorresistência dependente de spin em junções túnel compostas por dois eletrodos ferromagnéticos separados por um semicondutor (Fe/Ge/Fe)[2]. A partir disso também as junções compostas por dois eletrodos de metal ferromagnético separados por um isolante, denominadas junções túnel, passaram a ser objeto de estudo. O aprimoramento das técnicas de deposição permitiu a produção de junções túnel de qualidade e conseqüentemente a obtenção de valores de magnetorresistência mais elevados. Diferentemente das ligas metálicas, o transporte eletrônico e, conseqüentemente, a MR nestes materiais estão ligados ao efeito túnel, e assim este tipo de magnetorresistência foi chamada de magnetorresistência túnel (MRT). Entre os primeiros trabalhos em que se observou elevados valores de MRT em 300K destaca-se o trabalho de Miyazaki e colaboradores [3] com junções do tipo Fe/Al₂O₃/Fe. Assim se pode verificar que certos sistemas que apresentam MRT podem mostrar as qualidades necessárias para a construção de sensores magnéticos devido a alta variação de magnetorresistência com a baixa variação do campo magnético. A MRT também passou a ser observada em outros sistemas tais como filmes compostos por multicamadas descontínuas de metal magnético/isolante e os granulares metálicos, que são grãos de metal magnético imersos numa matriz isolante.

A motivação deste trabalho foi estudar o transporte elétrico via tunelamento e sua relação com a magnetorresistência túnel em sistemas granulares metálicos compostos por grãos de metal ferromagnético imersos numa matriz isolante. Assim a escolha dos materiais que compõem os filmes granulares metálicos objetos deste trabalho, Fe e Al₂O₃, deve-se ao fato de já ter sido observada magnetorresistência túnel em junções compostas

por esses materiais. Além disso, a escolha deste sistema (granular metálico) se deve ao fato que os granulares são mais fáceis de serem fabricados do que junções túnel e multicamadas descontínuas. Ainda em comparação às junções túnel e multicamadas descontínuas, os granulares metálicos suportam valores mais altos de corrente e tensão, fato que revela diversas características fortemente dependentes da concentração do material

Antes de se estudar o transporte elétrico via tunelamento e a magnetorresistência túnel no sistema granular metálico composto por grãos de ferro imersos numa matriz de Al_2O_3 , procurou-se compreender as características morfológicas deste tipo de material. O capítulo 2, trata então dos aspectos morfológicos fundamentais dos granulares metálicos.

No capítulo 3, são abordadas as características do transporte elétrico nas diferentes regiões da classificação morfológica dos granulares metálicos.

O capítulo 4 descreve, resumidamente, as características magnéticas frequentemente observadas nestes granulares metálicos e apresenta alguns dos principais modelos utilizados na explicação da magnetorresistência túnel.

No capítulo 5, são apresentados os resultados experimentais e algumas considerações sobre os experimentos. Em seqüência são apresentadas as conclusões, no capítulo 6.

No apêndice, foi abordado o método de obtenção das amostras de filme fino granular metálico e a influência dos parâmetros da deposição física de vapor na obtenção do mesmo.

Capítulo 2

Morfologia

2.1 Morfologia

Filmes granulares metálicos são materiais obtidos artificialmente e consistem de grãos de metal ultra pequenos uniformemente distribuídos e embebidos em um meio imiscível.

Nesse caso, a palavra grão refere-se a partículas sólidas ultra pequenas, com somente poucos nanômetros de tamanho, consistindo de 10^3 - 10^6 átomos. Estes grãos são notoriamente susceptíveis a degradação ambiental (oxidação) e tem uma forte tendência a formarem conglomerados. Estas dificuldades são evitadas em filmes granulares metálicos, onde os grãos estão protegidos e uniformemente dispersos em um meio imiscível.

Os granulares metálicos estudados neste trabalho são filmes finos obtidos pela técnica de deposição física de vapor (PVD), descrita no apêndice. Parâmetros de fabricação tais como a temperatura do substrato e a pressão no interior da câmara de deposição promovem alterações nos processos de nucleação, crescimento e coalescência dos filmes, que por sua vez estão estreitamente relacionados com a morfologia resultante, como pode ser observado também no apêndice.

Uma das características dos granulares metálicos é que as propriedades de transporte elétrico e de magneto-transporte dependem de sua morfologia. E no presente contexto, é importante esclarecer que, o termo morfologia trata da forma e do arranjo dos grãos de metal nos filmes granulares metálicos. Assim, a caracterização desse tipo de amostra granular deve iniciar pela determinação dos parâmetros capazes de descrevê-la morfologicamente (fração volumétrica de metal e tamanho de grão) e a partir disso pode se verificar a influência desses parâmetros sobre outras propriedades físicas da amostra.

2.1.1 Fração Volumétrica de Metal

A representação esquemática de um filme granular metálico depositado apresentada na figura 2.1 mostra os grãos de metal dispersos na matriz isolante e uma ampliação de uma pequena parte do volume da amostra de filme. Essa parte do volume da amostra ampliada foi representada por um cubo com aresta medindo dez unidades arbitrárias de

comprimento (10 u.a.c.) no qual os grãos de metal são representados por pequenos cubos distribuídos aleatoriamente e com aresta medindo 1 u.a.c.

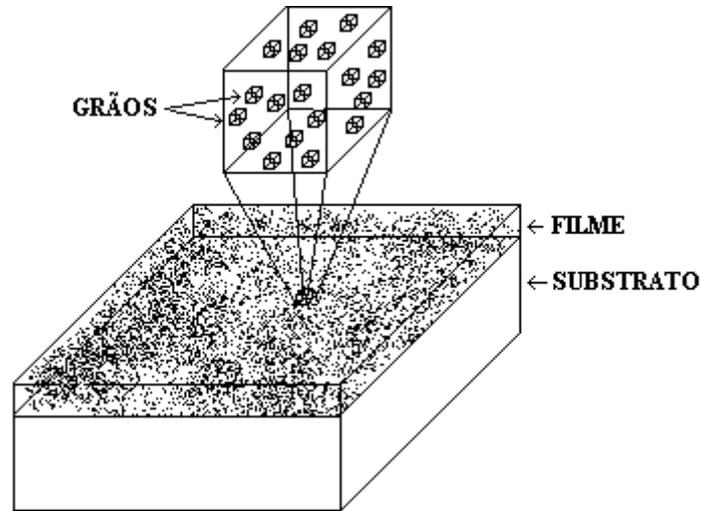


Figura 2.1: Representação esquemática de uma pequena porção do volume de uma amostra granular. Os grãos na imagem ampliada foram representados por pequenos cubos preenchidos por pontos pretos embebidos em uma matriz incolor.

O volume total ocupado pelo metal dentro da parte escolhida para representar a amostra, será a razão entre a soma dos volumes de cada uma das partículas esquematicamente representadas na figura 2.2, pelo volume total do cubo.

Portanto, a percentagem de volume ocupado pelas partículas de metal em relação ao volume da parte escolhida é chamada de fração volumétrica de metal (x_v).

Se observa para a situação ilustrada pela figura 2.2 que a fração volumétrica de metal é de 3% ($x_v=0.03$).

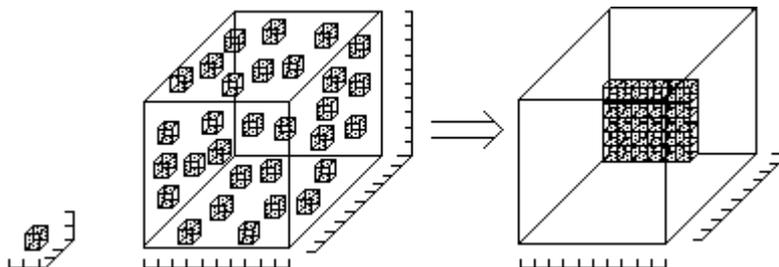


Figura 2.2: Representação de uma “unidade” do volume e da respectiva fração deste mesmo volume ocupada pelos grãos de metal.

Ao se cortar o elemento de volume que representa a amostra, transversalmente ou longitudinalmente, se obtém um elemento de área, que é uma fatia desse elemento de volume. A porção do elemento de área ocupada pelo metal é igual a porção ocupada pelo mesmo metal no elemento de volume, que no exemplo da figura 2.3 é de 3%, isto é, a fração da área total ocupada pelo metal é $x_A=0.03$.

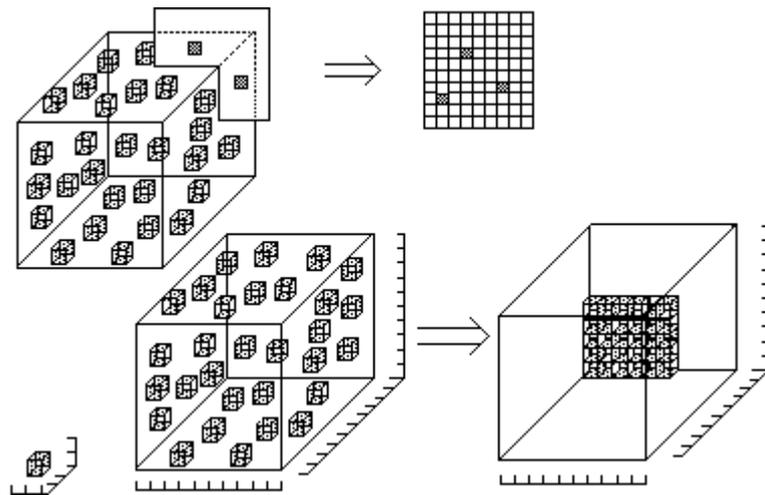


Figura 2.3: Esquema que representa a fração volumétrica e a respectiva fração da área ocupada pelos grãos de metal nas unidades de volume e de área correspondentemente.

O valor da fração volumétrica pode ser obtido tanto diretamente através de métodos experimentais quanto indiretamente através de relações matemáticas cujos parâmetros são dados obtidos experimentalmente. A obtenção direta do valor da fração volumétrica de metal pode ser realizada, por exemplo, através de microscopia de transmissão [4]. Através da análise das imagens fornecidas pelo microscópio se extrai o valor da fração de área ocupada pelo metal. Como foi visto anteriormente, esse valor obtido para a fração de área ocupada pelo metal pode ser convertido diretamente para fração volumétrica.

Um exemplo de obtenção indireta do valor da fração volumétrica de metal é o método “geométrico” utilizado por Abeles em filmes finos feitos por sputtering. As considerações iniciais são: durante a deposição do filme nenhuma reação química pode ocorrer entre isolante e metal; a espessura do filme depositado por sputtering em qualquer ponto sobre o substrato plano é igual a superposição das espessuras dos filmes, obtidos pelo mesmo método de deposição, de cada um dos componentes do alvo separadamente; e

a taxa de deposição de cada um dos componentes do alvo pode ser calculada a partir da relação de distribuição angular correspondente a geometria de deposição utilizada [4].

Com essas considerações, a espessura $L(P)$ do filme em qualquer ponto P sobre o substrato plano é dada por

$$L(P) = L_M G_M(P) + L_I G_I \quad (2.1)$$

onde $G_M(P)$ é a função profundidade de deposição normalizada calculada através da forma geométrica assumida pelo metal no alvo, L_M é a espessura de um filme somente de metal obtido de um substrato fixado acima do centro do alvo de metal, $G_I(P)$ e L_I são as quantidades correspondentes no isolante. A fração volumétrica do metal como uma função da posição $x(P)$ pode então ser obtida da relação

$$x(P) = \frac{L_M G_M(P)}{[L_M G_M(P) + L_I G_I(P)]} \quad (2.2)$$

Da mesma forma a composição pode ser obtida pela relação

$$y(P) = \frac{m_M G_M(P)}{[m_M G_M(P) + m_I G_I(P)]} \quad (2.3)$$

onde m_M é a massa por unidade de área do filme de metal depositado sobre um substrato localizado acima do centro do alvo de metal e m_I é a quantidade correspondente no isolante.

Alguns métodos, também indiretos, partem do conhecimento da concentração ou quantidade de massa de metal em relação a massa total da amostra denominada fração da massa (y). A determinação dessa concentração de metal pode ser realizada por fluorescência de raios-x, Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford ou absorção atômica e o valor obtido para a quantidade de massa do metal em relação a massa total da amostra (y) é aplicado a seguinte relação [4]:

$$x = y \frac{S}{S_M} \quad (2.4)$$

sendo S_M a densidade do metal e S a densidade do metal granular, que pode tanto ser obtida experimentalmente quanto calculada através da seguinte equação [4],

$$S = \frac{S_I}{\left[1 - y \left(1 - \frac{S_I}{S_M} \right) \right]} \quad (2.5)$$

onde S_I é a densidade do isolante, S_M é a densidade do metal e y a é fração de área ocupada pelo metal. Portanto, todos os métodos capazes de fornecer a concentração de metal, seja por análise química, física ou geométrica podem ser utilizados de forma indireta na obtenção do valor da fração volumétrica de metal.

A partir da relação anterior e da concentração desejada também é possível se obter uma estimativa da fração volumétrica de metal resultante após a fabricação do filme. Por exemplo, suponhamos que se deseja obter um filme cuja concentração é de 40% de ferro e 60% de Al_2O_3 , então teremos como valores: $y=0,4$; $S=4,89 \text{ g/cm}^3$ obtido da equação 2.5 com valor das densidades da alumina e do ferro iguais a $3,9 \text{ g/cm}^3$ ($S_I=3,9 \text{ g/cm}^3$) e $S_M=7,89 \text{ g/cm}^3$ respectivamente. Aplicando estes valores a equação 2.4, obtemos o valor de $x_v = 0,248$ ou 24,8% de ferro contido no volume da amostra.

Os exemplos e esquemas utilizados na descrição de sistemas granulares apresentados acima são relativos a amostras metal-isolante, entretanto também são válidos para os sistemas granulares metal-metal. O termo empregado nestes casos é fração volumétrica de metal ferromagnético pois as amostras são geralmente compostas por um metal ferromagnético embebido em uma matriz também metálica, mas não magnética.

A figura 2.4 apresenta um esquema frequentemente utilizado para relacionar estrutura à fração volumétrica de metal em sistemas granulares.

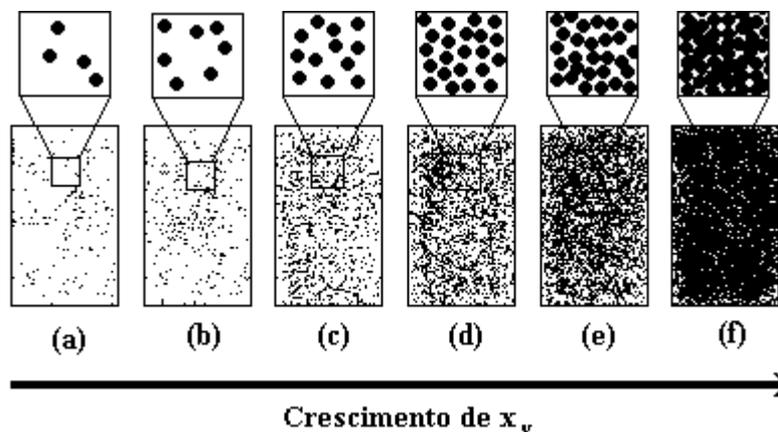


Figura 2.4: Representação esquemática no plano de amostras com diferentes frações volumétricas de metal nas quais os grãos são os pontos pretos embebidos na matriz isolante incolor.

Neste esquema os círculos preenchidos representam os grãos de metal e o espaço vazio, a matriz na qual os mesmos estão inseridos. As amostras de filmes granulares metal-isolante são classificadas dentro de três regiões distintas de acordo com as características morfológicas, tendo como base o mesmo esquema da figura 2.4. Esse esquema sugere a existência de três regiões distintas.

Por exemplo, amostras com elevados valores de fração volumétrica de metal (valores de x_v entre 0,6 e 1,0) e com grãos de metal que se tocam formando um contínuo metálico com inclusões de dielétrico, são classificadas como pertencentes a denominada região metálica (figuras 2.4e e 2.4f). Amostras com reduzidos valores de fração volumétrica de metal (valores de x_v entre 0,0 e 0,4) nas quais os grãos de metal estão dispersos em um meio dielétrico contínuo (matriz isolante) são classificadas como pertencentes a região dielétrica (figuras 2.4a e 2.4b). E finalmente pertencem a denominada região de transição as amostras que apresentam uma estrutura intermediária entre as regiões dielétrica e metálica acompanhadas por valores de fração volumétrica de metal ao redor de 0,5, conforme as figuras 2.4c e 2.4d.

Cada uma destas regiões estruturais acima descritas apresentam comportamentos diferenciados para as propriedades físicas. Por exemplo, entre os trabalhos pioneiros sobre filmes finos de metal granular (M-I) destaca-se o trabalho realizado por Abeles que utiliza a classificação em regiões para análise dos diferentes comportamentos da condutividade elétrica para filmes granulares de metal-isolante, apresentada acima [4].

A seguir veremos como os grãos de metal embebidos pela matriz apresentam características igualmente importantes na descrição detalhada da morfologia dos filmes granulares metálicos.

2.1.2 Características dos Grãos

As alterações na morfologia dos filmes de metal granular em geral são acompanhadas por variações nas propriedades físicas. Estas alterações na morfologia das amostras compreendem variações de forma e dimensão dos grãos além das variações na fração volumétrica de metal mencionadas na seção anterior.

Como pode ser visto no apêndice 1, a morfologia final do filme dependerá tanto das condições de fabricação, que incluem temperatura do substrato, pressões e taxas de

evaporação, quanto de processos subsequentes à fabricação como, por exemplo, o tratamento térmico.

Tamanho dos grãos

Uma das características úteis na descrição da estrutura dos filmes granulares metálicos é o tamanho de grão definido conforme o esquema apresentado na figura 2.5. Neste caso, por simplicidade, consideramos os grãos como portadores de um formato esférico que, conforme apontam as observações dos filmes granulares metálicos, realizadas por microscopia de transmissão, é uma boa aproximação [4].

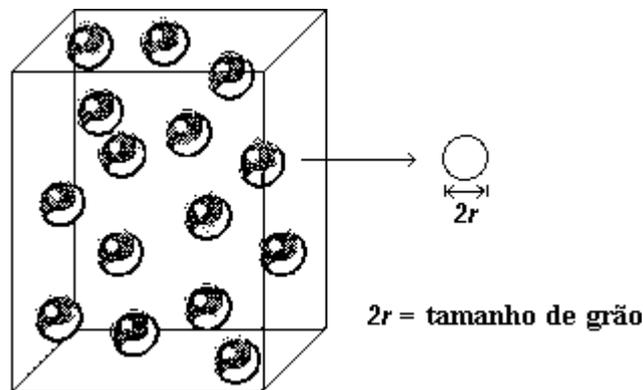


Figura 2.5: Definição de tamanho de grão $2r$, a figura representa os grãos de metal por esferas sólidas embebidos em uma matriz isolante incolor.

No trabalho de Abeles [4], algumas alterações observadas no comportamento da condutividade elétrica de filmes com composições idênticas, isto é, mesmo material e mesma fração volumétrica de metal, foram relacionadas a uma evolução de tamanho dos grãos de metal. Tais observações no comportamento da condutividade elétrica destacaram uma redução no valor da condutividade elétrica acompanhado por uma diminuição no tamanho dos grãos de metal, cuja explicação foi relacionada a uma alteração no livre caminho médio dos elétrons de condução[4]. Isto é, o autor sugeriu que quanto menor o tamanho dos grãos de metal mais efetivo será o espalhamento dos elétrons de condução, visto que a corrente elétrica deverá fluir ao longo de um caminho com maior densidade de centros de espalhamento. Além da condutividade elétrica, se observa que outras propriedades de transporte dependentes do espalhamento dos elétrons de condução, tais

como a magnetorresistência, também alteram seus valores relativamente ao tamanho dos grãos de metal. Outros trabalhos associam as alterações no comportamento da magnetorresistência ao tamanho e distribuição dos grãos de metal na amostra de filme granular metálico[6].

Outro exemplo da influência do tamanho dos grãos sobre propriedades físicas em amostras de filmes granulares metálicos é a mudança no comportamento magnético das mesmas. Em granulares metálicos que inicialmente apresentavam um comportamento ferromagnético, freqüentemente se observa que a redução no tamanho dos grãos promove o surgimento de superparamagnetismo e também, em amostras com grãos suficientemente pequenos, o aparecimento de um comportamento magnético de mono-domínio para os grãos de material ferromagnético [7].

Forma dos grãos

Mesmo que seja mais freqüente a observação de alterações em algumas propriedades físicas, tais como a condutividade elétrica e a magnetorresistência, em função da variação de tamanho dos grãos nas amostras de granulares metálicos, é importante destacar que, em alguns casos os detalhes relativos ao formato e às imperfeições na forma dos grãos contribuem a favor de alterações no comportamento físico da amostra.

Além das observações feitas por microscopia eletrônica de transmissão em amostras de granulares metálicos que revelam grãos com um formato aproximadamente esférico, como já mencionamos anteriormente, outras apresentam também grãos com formatos alongados, semelhantes a elipsóides e geralmente maiores [8] de acordo com o esquema

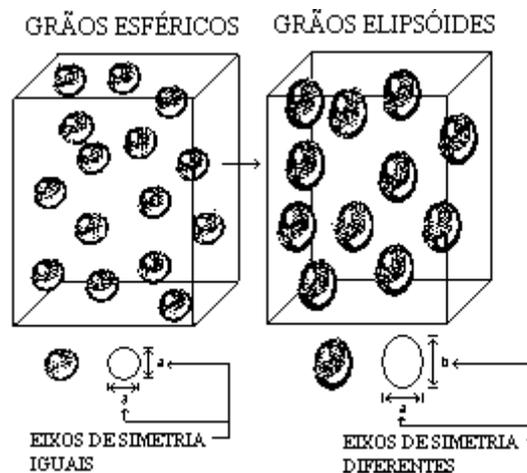


Figura 2.6: Comparação entre grãos esféricos com grãos elipsóides

apresentado na figura 2.6.

Em grãos com formato elipsóide um dos eixos de simetria é maior, que é característica de uma anisotropia de forma capaz de influenciar, por exemplo, as propriedades magnéticas das amostras do filme granular metálico [9,10]. Portanto, uma alteração morfológica que compreende a mudança no formato de um grão de esférico para elipsóide também produz alterações em propriedades físicas desse tipo de amostra.

Outra alteração de forma, igualmente sutil, se refere a suavização de imperfeições no formato dos grãos. De acordo com o esquema ilustrativo da figura 2.7, os grão inicialmente com muitas pontas acabam suavizando sua forma e tornando-se aproximadamente

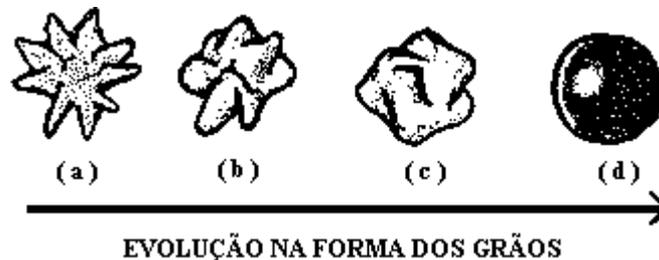


Figura 2.7: Representação da evolução na forma dos grãos. Neste caso os grãos são representados por formas irregulares mais aproximadas da realidade

esféricos com um tratamento térmico.

Algumas alterações na condutividade elétrica e na magnetoresistência de filmes granulares metálicos acompanham este tipo de modificação morfológica [11]. A explicação qualitativa considera que o espalhamento de elétrons é menor na superfície de um grão com menos imperfeições. Além disso, os trabalhos teóricos sobre condutividade elétrica e magnetoresistência em filmes granulares metálicos normalmente consideram alterações nos eventos de espalhamento de elétrons de condução provocados por imperfeições no formato dos grãos [12].

Em seqüência veremos os principais fatores capazes de promover as alterações nas características dos grãos descritas acima.

2.1.3 Fatores que alteram as características dos grãos

Os fatores que influenciam no tamanho e na forma dos grãos tem origem tanto no processo de fabricação das amostras quanto nos eventuais tratamentos posteriores à

fabricação. No caso de filmes granulares metálicos, que são compostos por grãos de metal imersos numa matriz isolante, que foram obtidos através de métodos físicos de deposição, tais como sputtering ou evaporação, os fatores que se destacam por alterarem as características dos grãos são: os tipos de metal e isolante utilizados na fabricação, a temperatura do substrato durante a deposição, e a subsequente história de tratamento térmico (annealing) do filme. A seguir a influência do tipo de material e do tratamento térmico sobre os filmes granulares metálicos.

Tipos de Material

A escolha dos tipos de material utilizados na fabricação do filme granular tem influência sobre as características de formação dos filmes (nucleação, coalescência, etc), como descrito no apêndice, que por consequência podem alterar o tamanho e a forma dos grãos. Através da comparação entre filmes granulares compostos por metais diferentes, ver tabela 2.1, observa-se que para o mesmo valor de x_v e a mesma história de tratamento térmico, se conclui que os tamanhos de grão crescem mais rapidamente para metais com pontos de fusão mais baixos.

Fração Volumétrica x_v	Diâmetro dos grãos (Å)	
	Au-Al ₂ O ₃	W-Al ₂ O ₃
0.135	17.1	20.3
0.176	20.9	20.5
0.246	23.8	21.0
0.346	34.6	22.5

Quadro 2.1: Fração volumétrica contra diâmetro dos grãos para amostras de Au-Al₂O₃ e de W-Al₂O₃ extraída de dados das referências[4].

Assim, em uma larga faixa de valores da fração volumétrica se observa que filmes resultantes da mistura do metal com maior ponto de fusão com um isolante apresenta grãos menores que os grãos formados em um filme formado a partir de um metal com menor ponto de fusão “misturado” ao mesmo tipo de isolante.

Na figura 2.8, as fotos de microscopia eletrônica apresentam de forma aproximada

este fato. Por exemplo, o tungstênio (W), com maior ponto de fusão, tem o menor tamanho de grão e o ouro (Au), com ponto de fusão em uma temperatura mais baixa, tem o maior

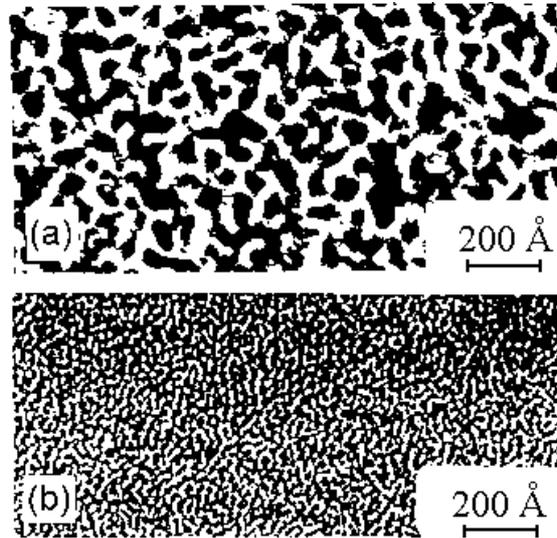


Figura 2.8: Fotos de microscopia eletrônica de transmissão de filmes finos preparados por sputtering e sem tratamento térmico. (a) Filme de Au- Al_2O_3 com $x_v = 48\%$ e espessura de 140Å ; (b) Filme de W- Al_2O_3 com $x_v = 53\%$ e espessura de 70Å [4].

tamanho de grão.

Além disso, se conclui que o tamanho de grão, $2r$, decresce com o decréscimo de x_v ; a expansão nos tamanhos de grãos $\Delta 2r$ em geral abrange uma faixa ampla ($\Delta 2r/2r \cong 1$). Os formatos dos grãos são irregulares, com uma tendência grande para a formação de filmes com grãos redondos ao invés de filmes com grãos alongados. Resultados similares para a expansão em tamanhos de grão foram reportados por Myller e colaboradores [13,14] para filmes de Au- SiO_2 , por Deutcher e colaboradores [15] para filmes de Al- Al_2O_3 e por Gittleman e colaboradores [16] para filmes de Ni- SiO_2 e Ni- Al_2O_3 .

Tratamento Térmico

Conforme o que está descrito no apêndice, um tratamento térmico pode ativar o processo de crescimento dos grãos. Esse processo de crescimento ocorre através da coalescência dos grãos segundo os mecanismos de adesão de Ostwald (Ostwald ripening) e de mobilidade de ilhas, que ocorrem mais lentamente e por isso se destacam nos tratamentos térmicos subsequentes à fabricação. Logo, o tratamento térmico (annealing) do filme após a deposição produz grãos de metal maiores com prováveis alterações na forma

dos mesmos. Um exemplo de crescimento de grão produzido pelo tratamento térmico (annealing) de filmes de tungstênio-alumina ($W-Al_2O_3$) é dado pelas micrografias eletrônicas na figura 2.9 e pelo gráfico da figura 2.10, obtido das medidas de difração de raios-x.

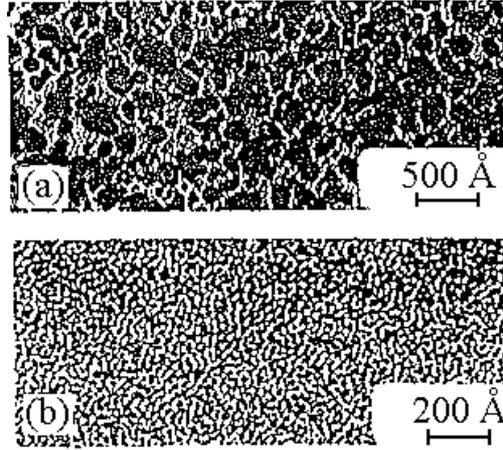


Figura 2.9: Fotos de microscopia eletrônica de transmissão de filmes de $W-Al_2O_3$ com fração volumétrica $x_v=0.53$. (a) Filme tratado termicamente em 1020K por 10h e espessura de 200Å. (b) Filme como depositado de espessura 70Å [17]. As escalas de comprimento estão indicadas na figura.

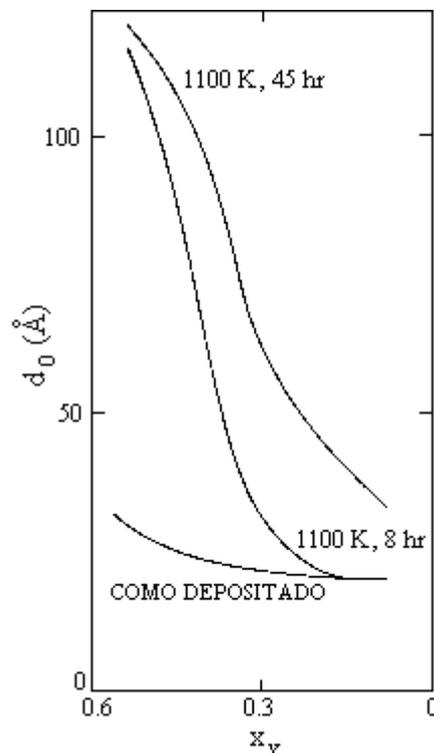


Figura 2.10: Tamanho de grão $2r$ de W , determinado por difração de raios-x em filmes de $W-Al_2O_3$ contra a fração volumétrica x_v de W . As temperaturas e períodos de tratamento térmico estão indicadas [17].

No caso de filmes granulares metálicos compostos por metais de baixo ponto de fusão como ouro (Au) e prata (Ag) misturados a isolantes, nas regiões metálicas e de transição, se observou também que o tratamento térmico (annealing) causou uma segregação entre as fases de metal e isolante fazendo com que o metal precipitasse fora e formasse assim um filme metálico contínuo sobre a superfície do granular. Isto ocorreu mesmo em temperaturas moderadas, a saber, ligeiramente acima de 300K para a prata (Ag) e em aproximadamente 600K para o ouro (Au) [4].

Capítulo 3

Transporte Elétrico

3.1 Características do Transporte Elétrico

Entre as propriedades físicas dos filmes granulares metálicos fortemente relacionadas à morfologia está a condutividade elétrica, que será apresentada em detalhe a seguir. Vimos anteriormente uma classificação morfológica caracterizada pela existência de três regiões distintas denominadas dielétrica, metálica e de transição. As denominações apresentadas tiveram origem não só nos detalhes característicos da morfologia mas também no comportamento da condutividade elétrica das amostras de filme fino de metal granular. As alterações morfológicas reportadas nos filmes granulares metálicos comportam mudanças no formato e dimensões dos grãos que por sua vez levam a alterações no livre caminho médio dos elétrons de condução. Assim também é possível se obter informações sobre a morfologia das amostras de filmes granulares metálicos através do comportamento das propriedades de transporte elétrico. Por exemplo, é possível obter, pela medida de condutividade elétrica, o valor da fração volumétrica de metal na qual ocorre a percolação dos caminhos de condução dos elétrons. A condutividade (σ) e a resistividade elétrica (ρ) são quantidades recíprocas relacionadas pela expressão $\sigma=1/\rho$, portanto se tivermos uma medida de resistividade da amostra também poderemos obter a mesma informação do exemplo acima.

3.1.1 Região Metálica

Na região metálica, fenômenos que são associados com elétrons em estados estendidos (elétrons livres) são predominantes. Por exemplo, os filmes granulares metálicos de materiais magnéticos apresentam ferromagnetismo como o próprio material na forma de volume (bulk). Contudo, propriedades que dependem do livre caminho médio dos elétrons são drasticamente modificadas devido ao forte espalhamento dos elétrons provocado pelas inclusões de dielétrico e o conseqüente surgimento de fronteiras de grão.

A condutividade elétrica, que é uma das propriedades que depende do livre caminho médio, pode decrescer por algumas ordens de magnitude em relação ao valor da condutividade no metal cristalino. Da mesma forma o coeficiente de resistividade com a temperatura (TCR), embora positivo, é muito menor que em metais puros.

Mesmo que a característica geral da resistividade na região metálica seja a mesma para todos os metais granulares, isto é, um valor pequeno e positivo para o coeficiente de resistividade com a temperatura (TCR) e um valor de resistividade $\rho_L \leq 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, existem variações significativas que podem estar relacionadas aos detalhes da estrutura. Por exemplo, em filmes de Ni-SiO₂ e Au-SiO₂ como depositados, na região onde a fração volumétrica de metal se aproxima da unidade ($x_v \cong 1$), a condutividade cai rapidamente com o decréscimo no valor da própria fração volumétrica x_v . Já em filmes de Au-SiO₂, o decréscimo na condutividade σ_L é mais gradual. A explicação qualitativa para isso é que nos filmes de Ni-SiO₂ como depositados o espalhamento é mais efetivo do que em filmes de Au-SiO₂. O valor da fração volumétrica de metal tanto no filme de Ni-SiO₂ ($x_v = 0,56$) quanto no filme de Au-SiO₂ ($x_v = 0,55$) é muito próxima. Entretanto, os tamanhos de grão nesses dois filmes destacam-se por apresentarem valores bem diferentes. Isso indica que o tamanho de grão deve ser o responsável pela diferença no espalhamento dos elétrons, isto é, para grãos maiores (Au-SiO₂ com $x_v=0,55$ o tamanho de grão $2r=70\text{Å}$ [4]) as partículas de isolante oferecem uma área superficial pequena para o espalhamento de elétrons formando apenas uns poucos obstáculos para o fluxo da corrente, tal que a condutividade cai de forma relativamente gradual com o decréscimo da fração volumétrica de metal (x_v). Por outro lado, em filmes com tamanhos de grão pequenos (Ni-SiO₂ com $x_v=0,56$ o tamanho de grão $2r=40\text{Å}$ [4]), o espalhamento é muito efetivo porque a corrente está restrita a fluir ao longo de um caminho com elevada densidade de centros de espalhamento.

As considerações qualitativas acima foram expressas em termos mais quantitativos em dois modelos de condutividade descritos a seguir [4]. O primeiro é um modelo de camadas no qual se considera placas planas paralelas alternadas de metal e isolante com o campo elétrico dirigido paralelamente às placas. O outro modelo proposto foi um modelo filamentar consistindo de cilindros metálicos embebidos num isolante e com seus eixos paralelos ao campo elétrico. Nestes modelos considera-se que a condutividade das placas e cilindros é reduzida pelo espalhamento dos elétrons que ocorre nas bordas das próprias

placas e cilindros respectivamente [18]. A condutividade, σ_L , de tais estruturas pode ser escrita na forma:

$$\sigma_L = x_v q(z) \sigma_m, \quad (3.1)$$

onde σ_m é a condutividade da fase metálica, a função $q(z)$ é tomada como o decréscimo em σ_m devido ao espalhamento de elétrons nas fronteiras de metal e isolante, $z = d'/l_{el}$ onde l_{el} é o livre caminho médio dos elétrons, d' é a espessura da camada de metal no modelo de camadas e o diâmetro dos cilindros de metal no modelo filamentar, e x_v é a fração volumétrica de metal.

Os modelos acima fornecem a condutividade máxima de um composto metal isolante com uma determinada composição. Em um tratamento mais realístico é levado em conta que nem todos os cilindros de metal ou placas são contínuos e portanto a fração volumétrica efetiva de metal contribuindo para a condutividade é menor que x_v . Além disso, os caminhos de corrente contínuos são geralmente maiores que o comprimento da amostra, e portanto, a condutividade é menor que a mesma fornecida pela equação (3.1). Tais efeitos de percolação são considerados fenomenologicamente pela substituição de x_v por uma função $X(x_v)$ na equação (3.1), originando assim a expressão:

$$\sigma_L = X(x_v) q \sigma_m, \quad (3.2)$$

sendo X o fator de percolação que decresce monotonicamente de $X=1$ em $x_v=1$ para $X=0$ em $x_v=x_C$, onde x_C é fração de volume crítica do metal abaixo do qual não há mais caminhos metálicos contínuos.

Os valores de condutividade obtidos da equação (3.2) estão de acordo com os dados experimentais obtidos para a condutividade [4].

Nos materiais citados anteriormente como exemplo se considera que não há nenhuma reação entre os metais e isolantes. Esta consideração não é sempre satisfeita. Por exemplo, no caso dos granulares metálicos de Cr-SiO, desproporcionalidades de SiO e Si reagem com Cr para formar silicetos. O diagrama de fase deste sistema e suas propriedades elétricas foram estudadas compreensivamente por Glang e colaboradores [19].

3.1.2 Região de Transição

Na região de transição, as inclusões de dielétrico se interconectam formando uma rede complicada, que transforma-se em grãos de metal isolados e dispersos em um meio dielétrico contínuo. A condutividade elétrica nesta região é devida, em parte a percolação

pelos caminhos metálicos e ao tunelamento entre grãos de metal isolados. O sinal do coeficiente de resistividade com a temperatura (TCR) muda em composições e temperaturas onde a contribuição para a condutividade elétrica devida ao tunelamento termicamente ativado torna-se comparável a contribuição devida a percolação. Merece destaque o fato que, a partir de uma certa temperatura uma determinada porção de energia é adicionada aos portadores de carga fazendo com que estes saltem de um grão para outro originando assim a condutividade por tunelamento termicamente ativado.

Uma forma simplificada de se escrever a condutividade elétrica na região de transição é

$$\sigma_L = \sigma^{(P)} + \sigma^{(T)} \quad (3.3)$$

sendo $\sigma^{(T)}$ e $\sigma^{(P)}$ as contribuições devido ao tunelamento e a percolação respectivamente. Entretanto em um tratamento mais rigoroso do problema, deve-se considerar que os filmes de metal granular na região de transição consistem de redes tridimensionais de filamentos metálicos e barreiras túnel.

O tratamento térmico de filmes de metal granular altera o valor da fração volumétrica de metal onde ocorre a mudança no sinal do TCR para valores menores (próximos a x_c), e a resistividade (ρ_L) cresce. Isso torna a região de transição mais estreita, isto é, a transição da região metálica para a região dielétrica torna-se mais aguda. Para a maioria desses materiais a referida mudança no sinal do coeficiente de resistividade com a temperatura e o crescimento abrupto na resistividade ocorre em valores de fração volumétrica de metal x_v próximos a 0,5 ($x_v \cong 0,5$).

Outra interpretação da condutividade na região de transição, para o caso de filmes de metal granular de Nb-Al₂O₃, foi dada por Devenyi e colaboradores [20]. Os autores propuseram um modelo no qual os elétrons tunelavam por estados localizados no isolante.

A transição de um comportamento típico da resistividade na região metálica para um comportamento típico da resistividade na região dielétrica em amostras sem tratamento térmico em temperaturas elevadas são largas por causa da grande contribuição para a condutividade devido ao tunelamento entre os grãos isolados. Com a diminuição da temperatura, a condutividade devida ao tunelamento tende zero ($\sigma^{(T)} \rightarrow 0$), e as transições tornam-se restritas, ver figura 3.1.

Contudo, mesmo nas temperaturas mais baixas, a transição continua difusa, e não é possível caracterizá-la por um limiar de composição (x_c) bem definido. Essa transição

difusa é grande para os filmes com pequenos tamanhos de grãos. Uma provável razão para isso é que em filmes granulares as barreiras de isolantes são muito finas, e a probabilidade de surgimento de pequenos buracos nas barreiras é grande; consequentemente, a

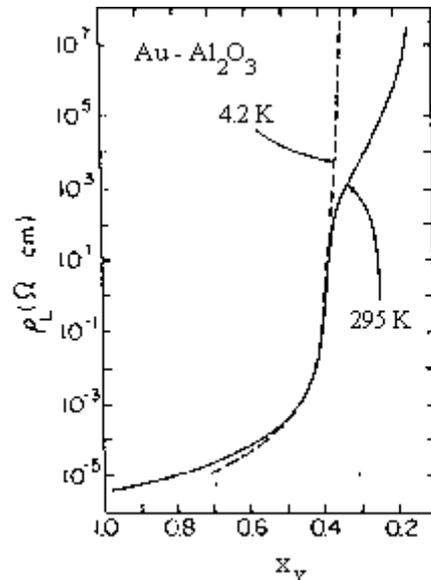


Figura 3.1: Resistividade ρ_L , como uma função da fração volumétrica x_v de Au nos filmes de Au- Al_2O_3 preparados por sputtering, medidos em 4.2 e 295K [5].

densidade dos canais de percolação é grande.

A transição resistiva restrita observada em granulares metálicos tratados termicamente (figura 3.2) resulta da coalescência e do arredondamento dos grãos de metal, e da consequente eliminação dos pequenos buracos nas barreiras e do decréscimo no

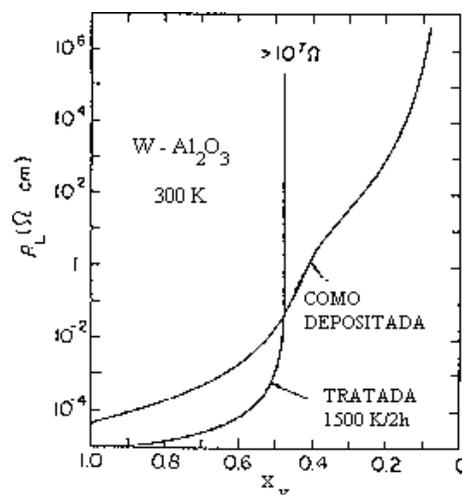


Figura 3.2: Resistividade em 300K como uma função da fração volumétrica x_v de W, de um filme de W- Al_2O_3 como depositado e após um tratamento térmico em 1500K por 2h [19].

número de canais de percolação.

3.1.3 Região Dielétrica

A condutividade elétrica dos filmes granulares metálicos na região dielétrica é resultante do transporte de elétrons e buracos por tunelamento de um grão de metal isolado para outro grão próximo. Para a geração de um portador de carga, um elétron deve ser removido de um grão de metal neutro e introduzido em outro grão de metal neutro, criando assim um par de grãos carregados positivamente e negativamente [21,22]. Devido ao fato de que cada grão de metal tem uma pequena capacitância, o processo de geração de portadores de carga requer uma energia de carga $E_c \approx e^2/c$, onde e é a carga e c é a capacitância do grão. Em um filme granular metálico, a energia de carga tem a forma

$$E_c = \frac{e^2}{d} F\left(\frac{s}{d}\right) \quad (3.4)$$

onde d é o tamanho de um grão, s é a separação entre os grãos, e F é uma função que depende da forma e arranjo dos grãos e da interação entre o par de grãos carregados. Existem dois valores distintos para a energia de carga E_c . O primeiro valor denomina-se E_c^0 e corresponde à energia necessária para se gerar um par de cargas, carregadas positiva e negativamente totalmente dissociadas. E o segundo valor da energia E_c se refere a energia necessária para se gerar um par de grãos vizinhos carregados positiva e negativamente, denominado E_c^1 . As expressões para a energia de carga E_c^0 e E_c^1 são baseados no modelo de Abeles, de grãos de metal embebidos em um meio isolante [4,5]. Neste modelo se considera um grupo de partículas neutras, esquematicamente mostradas na figura 3.3.

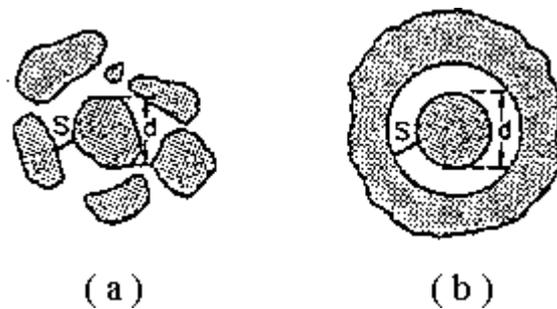


Figura 3.3: (a) Disposição de grãos próxima da realidade; (b) Simplificação, para efeito de cálculo da energia de carga E_c , da disposição geométrica dos grãos apresentada em (a) [5].

Para se remover um elétron de um grão central neutro até o infinito, é necessário uma certa quantidade de energia. Esta energia é equivalente a energia total armazenada em um campo eletrostático de um grão de metal positivamente carregado. Para se calcular esta energia do campo eletrostático E_{es} , se considera que a maior parte da energia está armazenada no espaço entre a partícula metálica do centro e seus vizinhos mais próximos. Por simplicidade se substitui a geometria da figura 3.3a pela geometria da figura 3.3b.

Assim, pela teoria eletrostática temos

$$E_{es} = \frac{1}{8\pi} \varepsilon \int_{\frac{d}{2}}^{d+\frac{2s}{2}} \left(\frac{e^2}{e^2 r^4} \right) 4\pi r^2 dr \quad (3.5)$$

$$= \frac{e^2 s}{\varepsilon d \left(\frac{d}{2} + s \right)} \quad (3.6)$$

onde ε é a constante dielétrica do meio isolante. No caso da geração de portadores de carga, há o surgimento de um par de partículas de metal, uma das partículas terá carga positiva e a outra, carga negativa. Desprezando-se a energia de interação entre o par, a energia de carga é dada por

$$E_c^0 = 2E_{es} = \frac{e^2}{d} \left[\frac{2(s/d)}{\varepsilon \left(\frac{1}{2} + \frac{s}{d} \right)} \right]. \quad (3.7)$$

Escrevendo-se $E_c^0 = 2e^2/Kd$, onde K é definida como a constante dielétrica efetiva do filme granular de metal-isolante, se obtém da equação 3.7,

$$K = \varepsilon [1 + (d/2s)]. \quad (3.8)$$

Para se relacionar a razão s/d a fração volumétrica de metal x_v adota-se uma aproximação que considera o filme granular metálico na região dielétrica uma rede cúbica simples de esferas de metal com constante de rede $s+d$ e diâmetro das esferas igual a d . A fração volumétrica de metal x_v é então dada por

$$x = \frac{\frac{\pi}{6}}{\left(1 + \frac{s}{d}\right)^3}, \quad (3.9)$$

ou em termos de s/d se tem

$$\frac{s}{d} = \left(\frac{\pi}{6x}\right)^3 - 1. \quad (3.10)$$

A fim de se estimar a energia E_c^I requerida para a geração de um par de grãos vizinhos

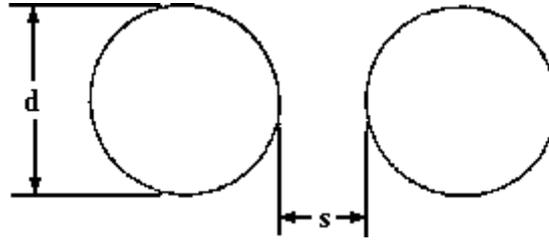


Figura 3.4: Geometria utilizada na estimativa da interação entre grãos carregados [4].

carregados positivamente e negativamente, considera-se um modelo representado por duas esferas de metal iguais de diâmetro d , ver figura 3.4, em um meio efetivo com constante dielétrica dada pela equação 3.8

$$K = \varepsilon[1 + (d/2s)].$$

Se a separação entre os centros das duas esferas é $d+s$, a teoria eletrostática fornece

$$E_c^I = \frac{2e^2}{Kd} \left(\sinh \alpha \sum_{n=1}^{\infty} \csc h n \alpha \right)^{-1}, \quad (3.11)$$

com

$$\alpha = \cosh^{-1} \left(\frac{d+s}{d} \right). \quad (3.12)$$

Substituindo-se a equação 3.10 para s/d nas equações 3.11 e 3.12, se obtém uma equação para E_c^I como uma função de x_v , que gera o gráfico apresentado na figura 3.5.

Se observa do gráfico da figura 3.5 que em uma larga faixa de fração volumétrica o valor $E_c^I \approx E_c^0/2$.

A existência de uma energia de carga finita E_c tem conseqüências sobre as propriedades de transporte elétrico dos filmes granulares metálicos. Os efeitos de E_c sobre a condutividade aparecem tanto na dependência da condutividade com o campo elétrico quanto na dependência da condutividade com a temperatura. No caso de um campo elétrico fraco, isto é, quando a diferença de potencial ΔV , entre grãos de metal vizinhos é muito

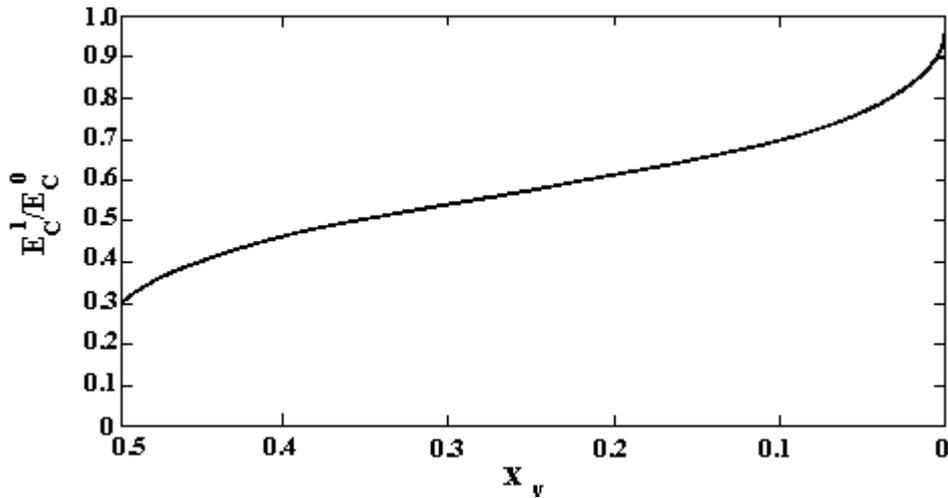


Figura 3.5: Variação de E_c^1/E_c^0 com a fração volumétrica [5].

menor que kT/e , os portadores de carga são ativados termicamente. A densidade de portadores de carga, cuja geração requer uma energia de carga E_c^0 , é proporcional ao fator de Boltzman $\exp[-E_c^0/2kT]$. Quando se reduz a temperatura a densidade de portadores de carga rapidamente decresce até próximo de $T=0K$ onde a maioria dos grãos de metal estão eletricamente neutros.

Em temperaturas baixas uma corrente elétrica pode ser obtida somente pela aplicação de um grande campo elétrico. Em tal caso os portadores de carga são gerados pelo campo elétrico onde a diferença de potencial entre dois grãos de metal vizinhos é maior que E_c^1/e . Assim, a condutividade na região dielétrica caracteriza-se por dois processos de tunelamento. No primeiro processo, o tunelamento da carga ocorre de um grão neutro para outro grão neutro em sua vizinhança, produzindo um par de grãos carregados positivamente e negativamente (figura 3.6b), e no segundo, há o tunelamento da carga de um grão carregado para um grão neutro em sua vizinhança (figura 3.6a). O primeiro processo representa a geração de portadores enquanto que o segundo representa o

transporte dos portadores de carga. As taxas de tunelamento de um grão neutro para outro grão neutro r_n^\pm e de um grão carregado para um grão neutro r_c^\pm são dadas respectivamente por:

$$r_n^\pm = \frac{\gamma}{h} \exp(-2\chi s) \frac{\pm e\Delta V - E_c^1}{1 - \exp\left[-\frac{(\pm e\Delta V - E_c^1)}{kT}\right]}, \quad (3.13)$$

$$r_c^\pm = \frac{\gamma}{h} \exp(-2\chi s) \frac{\pm e\Delta V}{1 - \exp\left(\frac{\pm e\Delta V}{kT}\right)}, \quad (3.14)$$

onde γ é um fator que leva em conta o fato do tunelamento ocorrer através de barreiras não

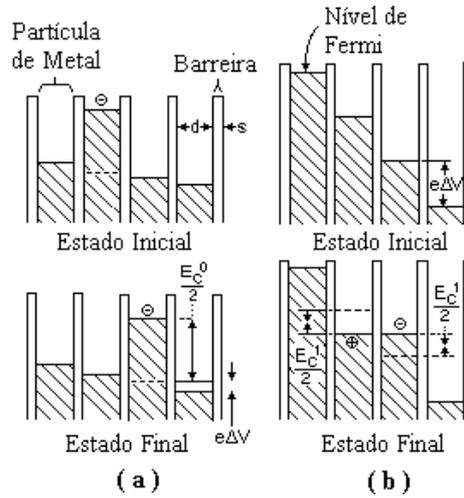


Figura 3.6: Esquema de tunelamento em metais granulares. A diferença de potencial entre grãos adjacentes é V . E_c^0 é a energia necessária para se gerar um par de cargas, positiva e negativa, totalmente dissociadas, e E_c^1 é a energia necessária para se gerar um par de cargas em grãos vizinhos. Os níveis de potencial relativos são apresentados em relação a uma carga de teste negativa. (a) $eV = E_c^1$. Estado inicial, um grão é carregado com um elétron extra; estado final, o elétron extra tunelou para o grão vizinho. (b) $eV = E_c^1$. Estado inicial, cada grão está neutro antes do tunelamento; estado final, após o tunelamento, tem-se uma cavidade sobre o grão da esquerda e um elétron é adicionado ao outro grão. Na sequência o elétron e a cavidade saltarão para os eletrodos [4].

planares e é estimado por $\gamma \equiv [\chi(d+s)]^{-2}$, $\chi = \sqrt{\frac{2m\varphi}{\hbar}}$, m é a massa efetiva do elétron, φ é a altura da barreira, h é a constante de Plank e $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ [4].

Na transição entre os argumentos qualitativos para cálculos quantitativos, surge um

problema que é uma larga distribuição nos valores de E_c devido a variação no tamanho dos grãos de metal no filme granular metal-isolante, portanto E_c não é uma quantidade útil para a caracterização elétrica do material. Contudo, uma análise detalhada da origem de E_c sugere que embora d , s , e E_c não sejam constantes em um filme granular metal isolante, suas variações estão correlacionadas de tal modo que a quantidade sE_c^0 é uma constante cuja magnitude depende somente da fração volumétrica de metal x_v na amostra e a constante dielétrica do isolante.

Para se calcular a condutividade para o caso onde existe uma distribuição de tamanhos de grão, considera-se que o filme granular possa ser dividido em pequenas regiões, tal que em cada uma destas regiões s e d tem um tamanho uniforme. Assim se

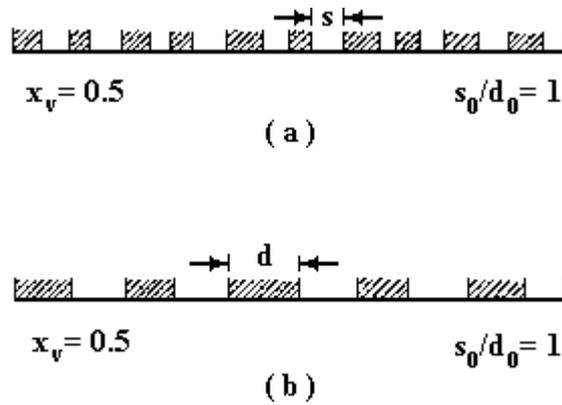


Figura 3.7: Ilustração unidimensional da idéia que a razão de separação s entre grãos de metal com diâmetro d é unicamente uma função da fração volumétrica x_v . Os grãos estão sombreados. O tamanho médio em (b) e aproximadamente duas vezes que em (a) [4,5].

considera que a composição do filme é uniforme, a razão s/d deve ser a mesma para cada região; isto significa dizer que os grãos maiores estarão mais afastados dos seus vizinhos que os grãos menores dos seus. Esta consideração é ilustrada na figura 3.7 para o caso unidimensional.

Da equação 3.7 e da condição $s/d=constante$, se obtém que $sE_c^0=constante$ para um filme de uma dada composição. Como consequência da condição $sE_c^0=constante$, a contribuição dominante para a condutividade em altas temperaturas é dada pelos saltos de carga ao longo de caminhos consistindo de grãos pequenos (grande E_c^0) separados por finas barreiras (pequeno s), enquanto que em baixas temperaturas os caminhos de

condução dominantes consistem de grãos grandes (pequeno E_c^0) separados por barreiras espessas (grande s).

Regime de Baixo Campo

Neste regime a diferença de potencial entre grãos de metal vizinhos, ΔV , é muito menor que kT/e , assim quando um campo elétrico fraco é aplicado ($e\Delta V \ll kT$), a carga irá saltar ao longo do caminho de maior mobilidade em direção aos eletrodos. Considerando que a densidade de portadores de carga é proporcional ao fator de Boltzman $\exp[-E_c^0/2kT]$ a condutividade em baixo campo σ_L pode ser escrita como:

$$\sigma_L = e\mu N \exp\left(\frac{-E_c}{2kT}\right) \quad (3.15)$$

onde μ é a mobilidade dos portadores de carga e N é a densidade de grãos no metal granular. A taxa de tunelamento resultante em baixo campo é $r_c^+ - r_c^-$; a velocidade dos saltos é dada por $(r_c^+ - r_c^-)(d + s)$, a diferença de potencial aplicada é $\Delta V = \xi(d + s)$, onde ξ é o campo elétrico médio; e a mobilidade dos portadores de carga é $\mu = \left[\frac{(r_c^+ - r_c^-)}{\Delta V}\right](d + s)^2$.

Obtendo as taxas $r_c^+ - r_c^-$ da equação 3.14 e substituindo na equação acima se obtém:

$$\mu = \left(\frac{e\gamma}{h}\right) \exp(-2\chi s)(d + s)^2. \quad (3.16)$$

Considerando um volume de metal granular onde $N = (d + s)^3$ e substituindo a equação 3.16 na equação 3.15, o resultado será:

$$\sigma_L = \frac{\gamma}{h} \frac{e^2}{(d + s)} \exp\left(-\frac{E_c^0}{2kT} - 2\chi s\right). \quad (3.17)$$

A equação 3.17 também pode ser escrita como:

$$\sigma_L = \sigma_0 \exp\left[-2\sqrt{(C/kT)}\right] \quad (3.18)$$

onde σ_0 é uma constante que depende da densidade do caminho de condução e a constante

C é definida por

$$C \equiv \chi_s E_c^0. \quad (3.19)$$

A resistividade é o inverso da condutividade, assim a equação da resistividade em baixo campo é

$$\rho_L = \rho_\infty \exp[2\sqrt{C/kT}]. \quad (3.20)$$

Da mesma forma que a equação 3.17 foi obtida, considerando a mobilidade os portadores de carga e as taxas de tunelamento $r_c^+ - r_c^-$ da equação 3.14, se obtém uma equação para a densidade de corrente J em função do campo elétrico aplicado ($e\Delta V$),

$$J = \frac{e\gamma}{h(d+s)^2} \exp\left(-\frac{E_c^0}{2kT} - 2\chi_s\right) \cdot \left(\frac{e\Delta V}{1 - \exp\left(-\frac{e\Delta V}{kT}\right)} + \frac{e\Delta V}{1 - \exp\left(\frac{e\Delta V}{kT}\right)} \right). \quad (3.21)$$

Regime de Alto Campo

No regime de baixo campo a densidade de portadores de carga é obtida no equilíbrio térmico. Com o crescimento da magnitude do campo elétrico, um mecanismo adicional, de tunelamento induzido por campo, torna-se importante e a concentração dos portadores de carga gradualmente desvia-se de seu valor no equilíbrio térmico. A importância relativa entre os dois processos de geração de portadores de carga, ativação térmica e tunelamento induzido por campo, é medida pela razão $kT/e\Delta V$, onde ΔV é a diferença de potencial entre grãos vizinhos. A transição entre os regimes de baixo campo para alto campo é observada como um rápido crescimento na condutividade e conseqüentemente um decréscimo na resistividade quando $e\Delta V$ torna-se comparável a ou maior que kT . Observando o comportamento dos dados experimentais da resistividade em baixo campo e alto campo, Abeles constatou que essa transição, de um regime para outro, pode ser empiricamente descrita por uma função exponencial com a seguinte forma [23]:

$$\frac{\rho(E,T)}{\rho(0,T)} = \exp\left(\frac{-\alpha E\omega}{kT}\right) \quad (3.22)$$

onde $\rho(E,T)$ e $\rho(0,T)$ são as resistividades em alto campo e em baixo campo respectivamente.

A fim de se visualizar as conseqüências da relação $sE_c^0 = \text{constante}$ sobre a resistividade ou condutividade em alto campo, considera-se a mesma na temperatura $T=0K$ onde o tunelamento induzido por campo é dominante. Para uma certa espessura de

barreira s , existe um limite de tensão devido a existência de uma energia de carga $E_c^1 = C/2\chi s$, abaixo da qual não há tunelamento. Uma reafirmação desta condição limite é que para uma dada diferença de potencial entre os grãos os elétrons só irão tunelar através de barreiras com espessura $\geq C/2\chi e\Delta V$. Assim, a contribuição dominante para a resistividade é dada pelo tunelamento de elétrons através de barreiras com espessura $s \cong C/2\chi e\Delta V$. Portanto, a resistividade em alto campo ρ_H é proporcional a $\exp(-2\chi C/2\chi e\Delta V)$ e possui como contribuição dominante o tunelamento induzido por campo. Nestas condições se pode escrever a resistividade e a condutividade em alto campo respectivamente como:

$$\rho_H = \rho_\infty \exp\left(-\frac{\xi}{\xi_0}\right), \quad (3.23)$$

$$\sigma_H = \sigma_0 \exp\left(\frac{\xi}{\xi_0}\right), \quad (3.24)$$

onde σ_0 e ρ_∞ são constantes, $\xi = -2\chi C$ e $\xi_0 = 2\chi e\Delta V$.

Note-se que neste regime de alto campo o valor de E_c governa a “geração” dos portadores de carga e que no regime de baixo campo os portadores de carga são termicamente ativados.

A densidade de corrente em alto campo é

$$J_H = eNl_H \int_0^\infty r_n^+(s) D(s) ds, \quad (3.25)$$

onde a taxa r_n^+ é dada pela equação 3.13, $D(s)$ é a função distribuição de s e l_H é o comprimento de recombinação em alto campo [23]. Das equações 3.25 e 3.13 se obtém a seguinte equação para a densidade de corrente em alto campo:

$$J_H = eNl_H \left\{ \frac{\gamma}{h} \exp(-2\chi s) \left[\frac{(e\Delta V - E_c^1)}{1 - \exp\left[-\frac{(e\Delta V - E_c^1)}{kT}\right]} + \frac{(e\Delta V + E_c^1)}{1 - \exp\left[\frac{(e\Delta V + E_c^1)}{kT}\right]} \right] \right\}. \quad (3.26)$$

A Constante C

A constante C definida pela equação (3.19) depende da composição x_v , da constante dielétrica do isolante e de χ . Assim, no metal granular espera-se que para um determinado valor de x_v a constante C seja independente o tamanho de grão. Em experimentos com W-

Al_2O_3 em que o crescimento dos grãos foi induzido através do tratamento térmico provocando alterações na resistividade das amostras a constante C permaneceu inalterada [17]. Além disso, vários outros dados experimentais demonstram a independência da constante C não apenas do tamanho de grão como também dos constituintes, metal e isolante, deste tipo de amostra granular e do método de fabricação[4,5]. Portanto, um parâmetro útil na caracterização deste tipo de material é a constante C pois ao contrário da resistividade, por exemplo, C é independente do tamanho de grão, dos constituintes da amostra e também do método de fabricação.

Considerando o modelo anteriormente citado no qual o metal granular é substituído por uma rede cúbica simples de esferas de metal com diâmetro d e constante de rede $s+d$, a expressão para C é

$$C = \eta \frac{\left(\frac{s}{d}\right)^2}{\left[\frac{1}{2} + \left(\frac{s}{d}\right)\right]}, \quad (3.27)$$

onde $\eta = \frac{2\chi e^2}{\epsilon_i}$.

A equação 3.25 em função da fração volumétrica de metal x_v fica

$$C = \eta \frac{\left[\left(\frac{\pi}{6x_v}\right)^{\frac{1}{3}} - 1\right]^2}{\left[\left(\frac{\pi}{6x_v}\right)^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{2}\right]}. \quad (3.28)$$

Capítulo 4

Características Magnéticas e de Magneto-Transporte

4.1 Características magnéticas

Em granulares metálicos ferromagnéticos compostos por grãos de um metal ferromagnético imersos em uma matriz isolante as características magnéticas também dependem da concentração de metal. Por exemplo, quando a concentração de metal é elevada se observa o comportamento ferromagnético e na situação em que o metal ferromagnético está bastante diluído no isolante se observa um comportamento superparamagnético. Isto é, quando a concentração do material metálico ferromagnético é muito baixa, os grãos metálicos estão extremamente dispersos na matriz isolante e são suficientemente pequenos de forma que se considera cada grão como um monodomínio magnético. Neste caso, pode-se considerar que a distância entre dois grãos vizinhos é relativamente grande, não havendo portanto acoplamento magnético entre eles. Nesta situação, o campo magnético de saturação deste material é extremamente elevado e a curva de magnetização não apresenta histerese. Portanto, o material encontra-se em um regime superparamagnético e a magnetização segue a equação de Langevin,

$$M(T, H) = x_v M_p L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) = x_v M_p \left[\coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right] \quad (4.1)$$

onde L é a função de Langevin e M_p é a magnetização de cada partícula por unidade de volume da mesma partícula e x_v é a fração volumétrica das partículas de metal magnético.

A equação (4.1) pode ser modificada para incorporar uma distribuição de tamanhos de partícula como a encontrada em materiais reais. Se $P(r)$ é a probabilidade de encontrar uma partícula de tamanho r , a equação (4.1) pode ser escrita como

$$M(H, T) = x M_p \int_0^{\infty} L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) P(r) dr . \quad (4.2)$$

Resolvendo a equação (4.2) para $P(r)$ se obtém diretamente a distribuição de tamanhos de partículas presentes na amostra. Entretanto, para que se possa resolver esse problema é conveniente se considerar uma função de distribuição particular. Com a variação dos parâmetros da distribuição de probabilidade para se obter um ajuste otimizado aos dados medidos, é possível se obter informações sobre o tamanho das partículas. A

distribuição Log-Normal tem sido usada em análises deste tipo, e os resultados obtidos para a média e desvio padrão do tamanho das partículas tem estado de acordo com os resultados experimentais resultantes das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) [24].

Na fabricação de granulares metálicos ferromagnéticos com concentrações cada vez mais elevadas ocorre uma diminuição da distância entre os grãos e a conseqüente percolação, diminuindo assim a possibilidade de se ter um monodomínio em cada grão, e aumentando a probabilidade de acoplamento entre grãos vizinhos. Com isso, a curva de magnetização terá um campo de saturação bem menor e o provável aparecimento de histerese.

É importante destacar que, outra forma destes materiais passarem de um regime superparamagnético para um regime de comportamento ferromagnético, além da modificação da concentração do metal ferromagnético citada acima, é a diminuição da temperatura. Isto é, com a redução da temperatura a agitação térmica diminui e ao se atingir uma dada temperatura chamada temperatura de bloqueio (T_B), os grãos vizinhos começam a se acoplar ferromagneticamente ocorrendo assim o surgimento do regime ferromagnético.

4.2 Magnetorresistência Túnel

Uma das primeiras observações de variação na resistividade associada ao tunelamento dependente de spin foi realizada por Jullière [2] em junções do tipo Fe-Ge-Co. Este efeito de MR via tunelamento dependente de spin foi observado em vários tipos de junções do tipo *metal ferromagnético-isolante-metal ferromagnético* e também em granulares metálicos com baixa concentração de metal ferromagnético [25]. Como o transporte elétrico e o efeito magneto-resistivo nestes materiais estão ligados ao efeito túnel esse tipo de magneto-resistência passou a ser denominada magneto-resistência túnel (MRT).

Os dois modelos mais utilizados para explicar a magneto-resistência em junções túnel foram elaborados por Jullière[2] e por Slonczewski[26].

O modelo de Jullière é um modelo fenomenológico desenvolvido a partir da observação da condutância G em junções de Fe-Ge-Co na situação em que as

magnetizações médias dos dois eletrodos ferromagnéticos encontram-se paralelas ou anti-paralelas. As medidas de condutância, para os dois casos, são relacionadas com a polarização de spin dos elétrons de condução. Em primeira aproximação, este modelo considera que os elétrons tunelam conservando o spin. A expressão para a variação da condutância quando os momentos magnéticos nos dois eletrodos estão alinhados antiparalelamente em relação ao alinhamento paralelo dos mesmos obtida por Jullière foi

$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{2P_1P_2}{(1 + P_1P_2)} \quad (4.3)$$

onde P_1 e P_2 são as polarizações de spin dos elétrons no nível de Fermi dos eletrodos 1 e 2, respectivamente.

A polarização dos elétrons de condução é dada por

$$P = \left(\frac{N^\uparrow - N^\downarrow}{N^\uparrow + N^\downarrow} \right) \quad (4.4)$$

onde N^\uparrow e N^\downarrow são as densidades de elétrons efetivas no nível de Fermi para os eletrodos com estados de spin up e down respectivamente.

Em um trabalho subsequente Slonczewski tratou o mesmo problema de uma maneira mais formal, considerando elétrons livres que tunelam através de uma barreira isolante colocada entre dois eletrodos de metal ferromagnético, conforme o esquema da figura 4.1.

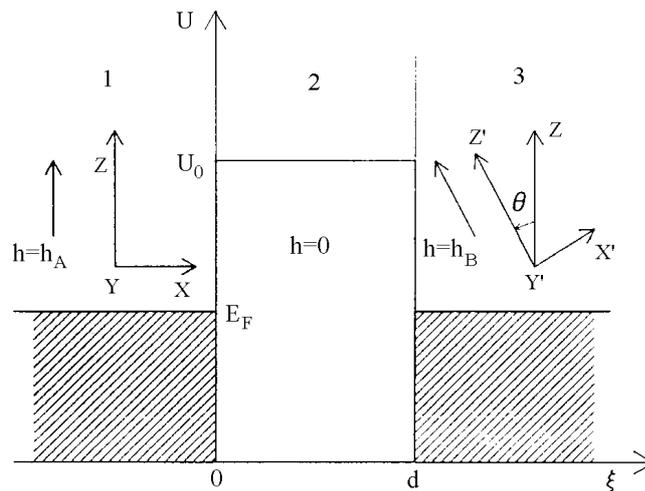


Figura 4.1: Representação esquemática do potencial para dois eletrodos de metal ferromagnético separados por uma barreira isolante. Os campos moleculares h_a e h_b dentro dos eletrodos formam um ângulo θ . Eles estão instantaneamente paralelos aos eixos estáticos Z e Z' em $t=0$ [26].

Slonczewski solucionou o problema de tunelamento através da barreira de potencial retangular obtendo os diferentes coeficientes das funções de onda em cada região, e a partir deles obtendo a transmissividade (T) da partícula. A partir da transmissividade, Slonczewski obteve a seguinte expressão para a condutividade:

$$G = G_{fbf} \left(1 + P_{fb}^2 \cos \theta \right), \quad (4.5)$$

com $P_{fb} \leq 1$, sendo P a polarização dos elétrons de condução, θ o ângulo entre as magnetizações dos eletrodos.

Em um caso mais geral os eletrodos podem ter composições diferentes, sendo então indicados por f e f' . Então a equação (4.5) fica

$$G = G_{fbf} \left(1 + P'_{fb} \cdot P_{fb} \cdot \cos \theta \right). \quad (4.6)$$

A expressão acima mostra a dependência da condutância em relação ao ângulo θ , direção dos momentos magnéticos dos eletrodos ferromagnéticos, e a dependência com relação a polarização de spin dos elétrons em cada eletrodo metálico.

A inobservância de alguns fatores importantes nos modelos de Jullière e Slonczewski, tais como, a não uniformidade da barreira, o potencial cristalino e o tunelamento inelástico, reforçam algumas críticas sobre a validade destes modelos tais como a crítica feita por Maclaren e colaboradores [27].

4.2.1 Magnetorresistência túnel em granulares metálicos ferromagnéticos

Historicamente, o primeiro modelo para magnetorresistência túnel em granulares metálicos foi desenvolvido em 1976 por Helman e Abeles [28]. Este modelo considera a possibilidade do sistema estar nos estados superparamagnético ou ferromagnético e parte da expressão da condutividade de tunelamento em granulares metálicos, desenvolvido por Sheng e colaboradores [29], expressa por:

$$\sigma \propto \exp \left[-2 \left(\frac{\chi E_{CS}}{k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (4.7)$$

Helman e Abeles [28], introduziram um termo de energia de troca, E_M , acompanhando a energia de carga, E_C , necessária para criar um par de grãos carregados. A energia E_M está relacionada com elétrons tunelando entre grãos vizinhos, cujos momentos podem ser ou não paralelos. Então a energia magnética E_M é dada por

$$E_M = \frac{1}{2} \cdot J \left(1 - \left[\frac{\langle S_1 \cdot S_2 \rangle}{S^2} \right] \right), \quad (4.8)$$

onde $\langle S_1 \cdot S_2 \rangle$ é a média da função correlação de spin entre dois grãos vizinhos; S_i é a magnitude do spin do grão i ; J é a constante de acoplamento.

Esta energia magnética de troca, E_M , é somada ou subtraída da energia de carga, E_C , na equação (4.7) se os momentos de dois grãos vizinhos estão paralelos ou antiparalelos, respectivamente. Então, para se criar um par de grãos carregados, quando os momentos destes grãos são paralelos é necessário uma energia $E=E_C+E_M$, e quando os momentos dos grãos estão anti-paralelos, a energia é $E=E_C-E_M$. Se considera também as probabilidades de que um elétron tunele do grão 1 para um grão 2 quando seu spin está paralelo e anti-paralelo ao grão 1.

Este modelo também levou em conta uma distribuição de largura de barreira s caracterizado por uma largura crítica s_0 . Desta forma quando $s < s_0$, ocorre uma transição do regime superparamagnético para o ferromagnético, e quando $s > s_0$, o sistema é superparamagnético em todo o intervalo de temperatura. Assim, expressões obtidas para a magnetorresistência são:

1) Para o regime ferromagnético ($s < s_0$),

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = - \left(\frac{J \cdot P}{4k_B T} \right) (m^2(H, T) - m^2(0, T)) \quad (4.9)$$

na qual, $m^2(H, T) = \frac{\langle S_1 \cdot S_2 \rangle}{S^2}$;

2) E para o regime superparamagnético ($s > s_0$),

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = - \left(\frac{J \cdot P}{4k_B T} \right) L \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right)^2 \quad (4.10)$$

onde J é a constante de acoplamento de troca; P é a polarização dos elétrons que tunelaram; L é a função de Langevin e μ é o momento magnético por grão.

Destas expressões pode-se obter a dependência da magnetorresistência em relação à temperatura em sistemas granulares, e explicar qualitativamente o máximo de magnetorresistência com relação à temperatura em sistemas granulares de Ni-SiO₂ [30].

Também é possível obter detalhes da estrutura magnética dos grãos metálicos e derivar valores para o produto PJ , onde P é a polarização dos elétrons que tunelam e J é a constante de acoplamento de troca dentro dos grãos ferromagnéticos.

O crescente interesse em granulares metálicos ferromagnéticos estimulou o surgimento de novos modelos para MRT nestes materiais. Entre esses modelos destaca-se o modelo criado por Inoue, Oguri e Maekawa [31] que baseia-se no mecanismo da MRT em junções do tipo FM/I/FM de forma similar a reportada no trabalho de Slonczewski [26], já exposto na seção anterior.

Esse modelo parte da expressão da condutância túnel expressa por [32]

$$\sigma = \frac{e^2}{h} |T|^2, \quad (4.11)$$

onde e é a carga elétrica elementar e T é a transmissividade. Sendo θ o ângulo entre as magnetizações M_1 e M_2 , dos dois metais ferromagnéticos (FMs), teremos [33]

$$|T|^2 \propto (1 + P^2 \cos \theta) e^{-2ks}, \quad (4.12)$$

onde

$$P = \frac{D_{\uparrow} - D_{\downarrow}}{D_{\uparrow} + D_{\downarrow}}, \quad (4.13)$$

e

$$\chi = \sqrt{\frac{2m^*(\phi - E_F)}{\hbar^2}}. \quad (4.14)$$

Aqui, D_{α} ($\alpha = \uparrow, \downarrow$) é a densidade de estados na energia de Fermi E_F para elétrons com spins α , e s , m^* , e ϕ são a espessura da barreira, a massa efetiva dos elétrons, e altura de barreira, respectivamente.

A magnetoresistência (MR) é então definida como

$$MR = \frac{R(0) - R(H)}{R(0)} = \frac{P^2 m^2}{(1 + P^2 m^2)}, \quad (4.15)$$

onde m é a magnetização relativa do material podendo assumir valores entre 0 (sistema totalmente desordenado) e 1 (todos os momentos magnéticos orientados numa mesma direção), e P é a polarização dos elétrons do nível de Fermi.

O modelo de Inoue, Oguri e Maekawa [31] trata o problema do tunelamento em sistemas granulares nos quais os grãos estão aleatoriamente distribuídos. Assim, como no trabalho de Sheng e colaboradores [29], a energia de carregamento E_C assume um papel de destaque no processo de tunelamento dos elétrons de condução. Logo à expressão de condutância deve ser adicionado o fator $e^{-E_C/kT}$. Além disso, na aproximação usada por Sheng e colaboradores [29] se assume que o produto sE_C é uma constante C , e que o tunelamento ocorre por caminhos que maximizam o fator exponencial. Assim, a condutância é expressa por

$$\sigma = \sigma_0 (1 + P^2 m^2) e^{-2\sqrt{2}\chi C/kT}. \quad (4.16)$$

O fator exponencial domina a dependência da resistividade com a temperatura, portanto a resistividade varia com $T^{1/2}$, conforme o que foi apresentado no capítulo anterior.

Na expressão 4.16 se observa que a MR depende do material pela polarização P e que a MR é dependente de spin favorecendo a condutividade quando os momentos dos grãos são paralelos da mesma forma que em junções. Essa mesma expressão, para pequenos valores de P , pode ser aproximada por

$$MR = \frac{P^2 m^2}{(1 + P^2 m^2)} \cong P^2 m^2. \quad (4.17)$$

Deve-se ressaltar que:

- a) Esse modelo desconsidera a interface dos grãos e a distribuição eletrônica dentro dos grãos fora do nível de Fermi;
- b) Comparando este modelo com o modelo de Helman e Abeles [28] se observa que, neste modelo a magnetorresistência (MR) é fracamente dependente da temperatura e também que, diferentemente do que ocorre no modelo de Helman e Abeles [28], não se leva em conta a energia magnética E_M .

Também destaca-se entre os modelos desenvolvidos para explicar a MRT o modelo de Mitani e colaboradores [34]. Nesse modelo, para um elétron tunelar entre dois grãos ele tem que tunelar entre grãos menores e mais próximos que intermediam o tunelamento total, chamando este efeito de tunelamento de alta ordem. O tunelamento de alta ordem ocorre porque num sistema granular existe uma distribuição de grãos com diversos tamanhos, e o elétron tunelaria entre os grãos mais próximos.

Este modelo considera que o bloqueio de Coulomb provocado pelos grãos menores, localizados entre os grãos maiores, causaria modificações na magneto-resistência e na sua dependência com a temperatura.

A expressão para MR torna-se

$$MR = 1 - (1 + m^2 P^2)^{-(n^* + 1)}, \quad (4.18)$$

onde $n^* = \frac{\langle E_C \rangle}{8\tilde{k} \langle s \rangle T}$; $\tilde{k} \approx k + \left(\frac{1}{4\langle s \rangle} \right) \ln \left[\left(\frac{g}{\pi} \right)^2 + \left(\frac{\langle E_C \rangle}{2\pi T} \right)^2 \right]$; g é uma constante e $\langle s \rangle$ é a

distância média entre grãos.

Para P^2 pequeno a expressão (4.18) fica

$$MR = P^2 m^2 \left(1 + \sqrt{\frac{C}{T}} \right). \quad (4.19)$$

Capítulo 5

Caracterização das Amostras Granulares de Fe-Al₂O₃

5.1 Amostras de Fe-Al₂O₃

As amostras de Fe-Al₂O₃ deste trabalho foram obtidas através da co-evaporação de Fe e Al₂O₃ em ultra alto vácuo utilizando o aparato de evaporação UMS 500P Balzers do Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da UFRGS. Com o intuito de obtermos amostras dentro da faixa do regime dielétrico de condução ($x_v < 0,5$) pré definimos os valores de concentração (fração da massa correspondente ao metal) como $y=0,6$ e $y=0,5$ correspondendo respectivamente às amostra de números 1 e 2.

5.2 Concentração de Ferro e Fração Volumétrica

As características das amostras granulares que se destacam por sua influência nas propriedades de transporte elétrico são a fração volumétrica de metal e o tamanho dos grãos de metal que se formaram no interior da matriz isolante. Assim, o primeiro passo na caracterização das amostras granulares de Fe-Al₂O₃ foi a obtenção da concentração e correspondente fração volumétrica do metal através da espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS). O passo seguinte foi então, a determinação do tamanho dos grãos de metal utilizando as técnicas de difração de raios-x e magnetometria. A seguir serão descritas as técnicas de medida e os respectivos procedimentos empregados na obtenção dos resultados.

5.2.1 Espalhamento de Rutherford – RBS

O retroespalhamento de Rutherford (“Rutherford Backscattering Spectrometry” - RBS) é uma técnica de análise de superfícies bem estabelecida e bem difundida. Seu campo de utilização abrange a determinação do perfil de dopantes introduzidos em substratos sólidos mediante Implantação Iônica ou processos convencionais, a determinação da espessura de filmes finos, medidas de concentração relativa dos componentes de uma liga, etc. Uma exposição completa sobre a técnica, seus fundamentos e sua utilização pode ser encontrada na referência 35.

Pode-se compreender esta técnica através de um exemplo que apresenta a análise por RBS de um filme homogêneo constituído de igual quantidade de átomos de dois

elementos de números atômicos z e Z e massas atômicas m e M , respectivamente, com $Z > z$ (figura 5.1). Um feixe de partículas α de energia E_0 incide sobre a superfície do filme segundo um ângulo φ com a normal, sendo que um detector coleta as partículas espalhadas segundo um ângulo $\theta = \pi - 2\varphi$. Cada partícula α que penetra no detector produz um pulso elétrico de amplitude proporcional à sua energia, de modo que o resultado da experiência é um gráfico de número de contagens contra energia, que constitui o chamado espectro de RBS. A figura 5.1 mostra o espectro correspondente à situação esquematizada em (a) e (b), conforme passaremos a explicar. Por simplicidade, ignoraremos a presença do substrato.

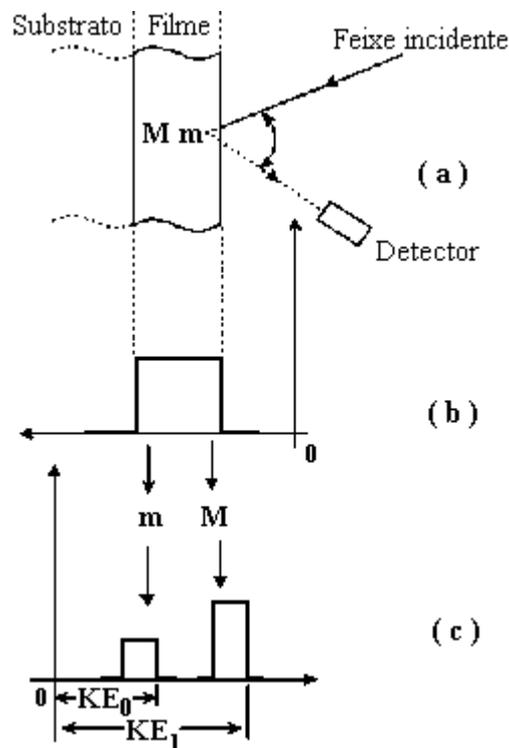


Figura 5.1: Representação dos espectros de RBS típicos.

São três os fatores que determinam a relação entre uma dada estrutura física e seu espectro RBS: o fator cinemático K , o poder de freamento das partículas α , dE/dx , e a seção de choque para o espalhamento das partículas α segundo o ângulo considerado.

Quando um projétil de massa m_p com energia E colide com um átomo de massa M_a estacionário no alvo, sob as condições experimentais usuais ocorre um choque elástico que pode ser descrito pela Mecânica Clássica. Demonstra-se, então, que a energia E_1 da partícula α espalhada vale

$$E_1 = K \cdot E, \quad (5.1)$$

onde K , chamado fator cinemático, é dado por

$$K = (m_p \cos \theta + \frac{\sqrt{M_a^2 - (m_p \sin \theta)^2}}{m_p} + M_a)^2, \quad (5.2)$$

onde θ é o ângulo de espalhamento no sistema laboratório. No nosso exemplo, m_p é a massa da partícula α , θ é determinado pela geometria da experiência e M_a pode assumir os valores m ou M . O fator K é obviamente sempre menor que 1, e é tanto mais próximo de 1 quanto maior for a massa do átomo alvo. Assim, os átomos da superfície, que recebem o impacto de partículas α com energia E_0 , espalham-nas com energia $K_m E_0$ ou $K_M E_0$. Se m for suficientemente diferente de M , estas energias aparecerão bem resolvidas, como na figura 5.1, sendo imediata a identificação dos elementos constituintes do filme.

As partículas α que penetram mais profundamente no substrato interagem inelasticamente com os elétrons do meio, perdendo energia a uma taxa dE/dx , sem no entanto sofrerem alteração em sua trajetória. Assim, ao sofrerem um impacto com um átomo, sua energia terá um valor E , que será tanto menor do que E_0 quanto mais profundamente se der o espalhamento, dado pela equação 5.3 que corresponde ao 1º impacto. Serão, então, espalhadas com energia $K E$, sendo finalmente detectadas com uma energia E_1 menor do que $K E$, pois continuarão sendo desaceleradas em sua trajetória de volta para fora do filme, cujo valor é dado pela equação 5.4 correspondendo ao que ocorre depois do 1º impacto. Formalmente, temos que:

$$E = E_0 - \int_0^{\frac{t}{\cos \varphi}} \left(\frac{dE}{dx} \right) dx, \quad (5.3)$$

e

$$E = K \cdot E - \int_0^{\frac{t}{\cos \varphi}} \left(\frac{dE}{dx} \right) dx, \quad (5.4)$$

onde t é a profundidade onde ocorreu o espalhamento. O valor de dE/dx é característico do material de que é feito o filme. Existem tabelas de dE/dx para substratos simples e regras práticas que permitem estimar dE/dx com boa precisão para substratos compostos [35]. Assim, como E_0 e φ são determinados pelas condições da experiência, a medida de E permite calcular a profundidade em que ocorreu o espalhamento. Na figura 5.1, qualquer dos sub-espectros (o relativo aos átomos m ou o relativo aos átomos M) permitiria, então,

o cálculo da espessura do filme em questão. O terceiro fator relevante no processo é a seção de choque para os espalhamentos elásticos. Esta seção de choque é essencialmente proporcional ao quadrado do produto dos números atômicos do projétil e do alvo. Em nosso exemplo, o número atômico do projétil é 2, de modo que a relação entre as seções de choque para espalhamento por átomos do tipo M ou m valerá:

$$\frac{\sigma_M}{\sigma_m} = cte \times \left(\frac{Z}{z}\right)^2. \quad (5.5)$$

Assim, apesar da concentração atômica de m e M ser idêntica em nosso filme, o número de contagens reflete a diferença na seção de choque.

Resultados Experimentais de RBS

O experimento foi realizado no acelerador linear Tandetron de 3,0 MeV fabricado pela High Voltage Engineering Europe B.V., localizado no Instituto de Física da UFRGS cujo diagrama básico é apresentado na figura 5.2.

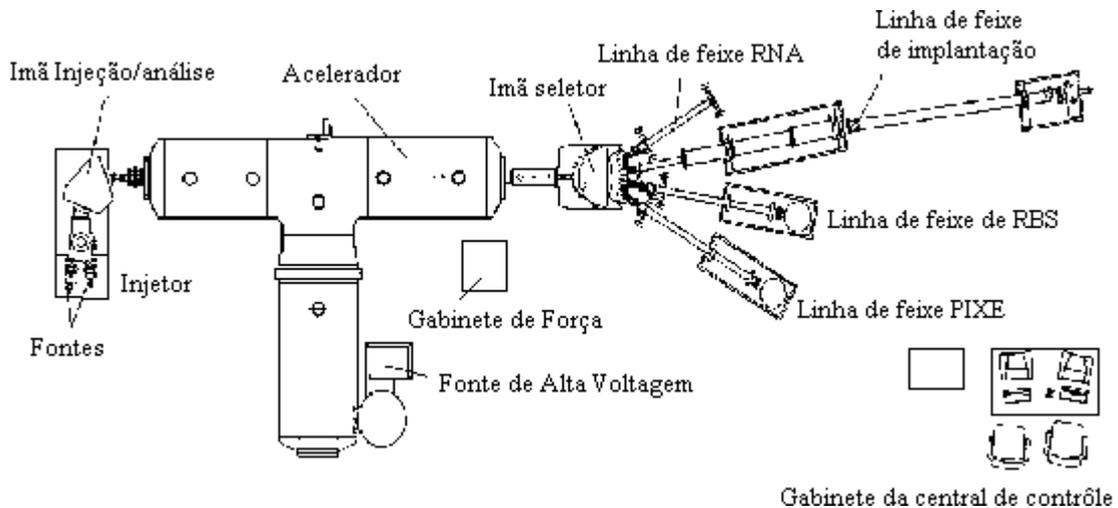


Figura 5.2: Representação esquemática do acelerador Tandetron 3MeV localizado no Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS

A quantificação dos componentes das amostras granulares de $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$, designadas sob os números 1 e 2, consistiu inicialmente da conversão dos dados obtidos em um espectro de contagens por energia. O passo seguinte foi a simulação dos espectros de RBS obtidos através da detecção de partículas α retro-espalhadas, para cada uma das amostras. A simulação realizada em computador requer dados sobre a energia na qual foi realizada a medida do espectro, a carga, o ângulo de incidência do feixe em relação à superfície da

amostra (θ) e uma calibração obtida dos espectros de RBS, gerados nas mesmas condições de energia e ângulo de incidência, de um padrão contendo silício, cobre, prata e ouro. A obtenção dos espectros de RBS das amostras 1 e 2, ocorreu em ocasiões diferentes utilizando feixes de partículas α , incidindo normalmente à superfície ($\theta = 0^\circ$), com energias de 1,6 MeV para a amostra 1 e de 1,4 MeV para a amostra 2. Em cada ocasião mencionada foi realizada a obtenção dos espectros de RBS para o padrão descrito acima.

Abaixo, na figura 5.3, são apresentados os espectros obtidos por RBS das amostras 1 e 2 e as simulações dos mesmos. Na figura 5.4, foi descontada a contribuição dos substratos, restando apenas os perfis de concentração correspondentes aos elementos que compõem as amostras. Os quadros 5.1 e 5.2 apresentam os valores da concentração e espessura extraídos diretamente da simulação dos espectros de RBS realizada com o programa RUMP[36].

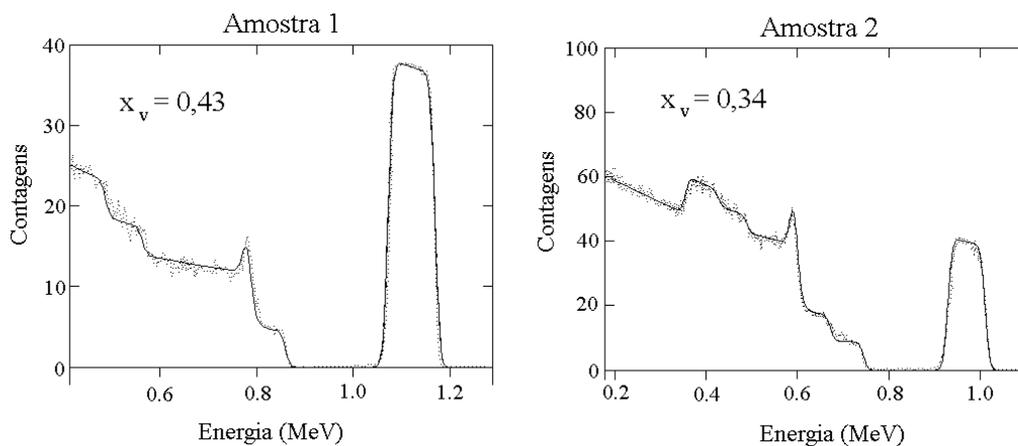


Figura 5.3: Espectros de RBS (pontos) e simulações (linha contínua) das amostras 1 e 2.

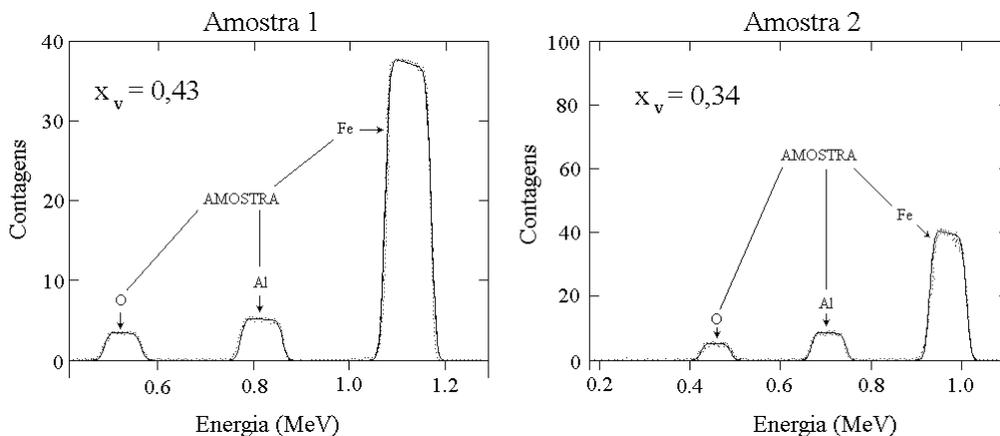


Figura 5.4: Espectros de RBS (pontos) e simulações (linha contínua) das amostras 1 e 2, descontando a contribuição dos substratos.

AMOSTRA 1					
	ELEMENTO	COMPOSIÇÃO	y (%)	x _v (%)	ESPESSURA (Å)
FILME	Ferro (Fe)	2,7	60	43	980
	Alumínio (Al)	2,0	40	57	
	Oxigênio (O)	3,0			
SUBSTRATO	Silício (Si)	1,0	-----	-----	10000
	Oxigênio (O)	2,0			

Quadro 5.1: Resultados da simulação dos espectros de RBS amostra 1.

O perfil de concentração da amostra 1, obtido da simulação do espectro de RBS, apresenta como características marcantes a espessura da amostra em torno de 980Å, que está apenas 2% abaixo do valor esperado de 1000Å e a quantidade relativa de Fe na amostra (fração da massa total ocupada pelo Fe - “y”) foi aproximadamente igual ao valor esperado de y=60%. A esse valor percentual da massa total da amostra ocupada pelo ferro corresponde uma fração volumétrica de metal (“x_v”) de aproximadamente 43%, obtida da relação:

$$x_v = y \frac{S}{S_M},$$

apresentada no capítulo 3 sob o número 3.4, na qual S é a densidade do filme e S_M é a densidade do metal que compõe a amostra (neste caso Fe, portanto S_M=7.9 g/cm³).

A densidade do filme, representada por S, é obtida a partir da equação 3.5 e o valor percentual da massa de metal contida na amostra granular (y) é obtido diretamente da simulação.

Entre as características da amostra 2 destacadas pela simulação dos respectivos espectros de RBS destacam-se as espessuras da amostra e da camada isolante de Al₂O₃, exatamente iguais ao valor esperado de 1000Å, e o valor de “y” do Ferro igual a 51% que é pouco distante do valor esperado de y=50% para o metal. Ao valor de y=51% de Ferro corresponde uma fração volumétrica de metal x_v=34%.

AMOSTRA 2					
	ELEMENTO	COMPOSIÇÃO	y (%)	x_v (%)	ESPESSURA (Å)
FILME	Ferro (Fe)	1,9	51	34	1000
	Alumínio (Al)	2,0	49	66	
	Oxigênio (O)	3,0			
BUFFER	Silício (Si)	2,0	-----	-----	1000
	Oxigênio (O)	3,0			
SUBSTRATO	Silício (Si)	1,0	-----	-----	-----

Quadro 5.2: Resultados da simulação de espectro para a amostra 2.

Além das características já destacadas, as simulações tanto no caso da amostra 1 quanto no caso da amostra 2, mostraram uma proporcionalidade estequiométrica correta para a alumina. Tal característica sugere que não há nenhuma alteração de composição do isolante nas amostras 1 e 2.

A partir do valor obtido para a fração volumétrica é possível se estimar o valor de C e portanto prever qual o provável comportamento da resistividade da amostra [4,5]. Pois, como foi descrito no capítulo 3, a constante C assume um papel de destaque na caracterização do transporte elétrico de amostras granulares na região dielétrica.

5.2.2 Difratometria de Raios-X

Em materiais granulares a difratometria de raios-x é tipicamente empregada na estimativa da dimensão dos grãos que compõem os mesmos [37]. Contudo isso só é possível porque na prática não existem condições especiais tais como a existência de cristais perfeitos e um feixe incidente composto por radiação estritamente monocromática e perfeitamente paralela como veremos a seguir.

Quando os raios-X interagem com a matéria, o fazem diretamente com os elétrons e átomos que a compõem. Assim, ondas monocromáticas de raios-X ao incidirem sobre um material cristalino qualquer, sofrerão difração nos planos que compõem a rede cristalina do

mesmo. Os raios difratados interagirão entre si gerando padrões de interferência construtiva e destrutiva típicos de um difratograma. Segundo a lei de Bragg [38], a condição necessária para a ocorrência de interferência construtiva entre ondas difratadas em estruturas periódicas é expressa através da equação:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta , \quad (5.6)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, θ é o ângulo de incidência em relação ao plano da amostra, d corresponde à distância entre dois planos atômicos, e n corresponde à ordem do pico de difração, ou seja n é o número de comprimentos de onda existentes na diferença de caminho óptico entre as ondas refletidas por dois planos diferentes. Considerando um cristal com espessura t medida em uma direção perpendicular a um conjunto de planos refletores (figura 5.5). Seja o conjunto composto por $(m+1)$ planos. Consideraremos o ângulo de Bragg θ como uma variável e θ_B será o ângulo que satisfaz a equação 5.6 para valores particulares de λ e d .

Na figura 5.5, os raios A,D,...M fazem exatamente este ângulo θ_B em relação aos planos refletores. O raio D', espalhado pelo primeiro plano abaixo da superfície, é portanto um comprimento de onda fora de fase em relação a A'; e o raio M', espalhado pelo plano m abaixo da superfície, é m comprimentos de onda fora de fase em relação a A'. Portanto, em um ângulo de difração $2\theta_B$, os raios A', B', ...M' estão completamente em fase e unidos para formar um feixe difratado de amplitude máxima.

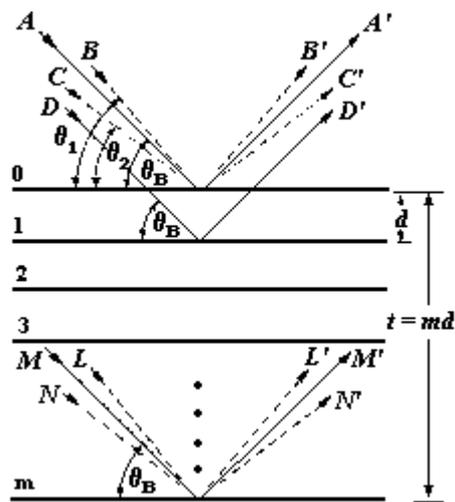


Figura 5.5: Efeito da dimensão do cristal sobre a difração [38].

Quando consideramos raios incidentes que fazem ângulos de Bragg apenas levemente diferentes de θ_B , encontraremos que a interferência destrutiva não é completa. O raio B, por exemplo, faz um ângulo levemente maior que θ_1 , tal que o raio L' do plano m abaixo da superfície é $(m+1)$ comprimentos de onda fora de fase em relação à B', que é o raio espalhado pela superfície do plano. Isto significa que na metade do cristal existe um plano espalhando um raio que é meio comprimento de onda fora de fase em relação a B' da superfície do plano. Estes raios se cancelam mutuamente, e assim também os outros pares de planos similares através do cristal, o efeito resultante é os raios da metade superior do cristal anulando os raios da metade inferior do mesmo. A intensidade do feixe difratado em um ângulo 2θ , é portanto zero. É também igual a zero em um ângulo $2\theta_2$ onde θ_2 é tal que o raio N' do plano m abaixo da superfície é $(m-1)$ comprimentos de onda fora de fase em relação ao raio C' da superfície do plano. Daí resulta que a intensidade do feixe difratado em ângulos próximos de $2\theta_B$, mas não maiores que $2\theta_1$, ou menores que $2\theta_2$, é “não nula” mas tem um valor intermediário entre zero e a intensidade máxima do feixe difratado em um ângulo $2\theta_B$. A curva de intensidade do feixe difratado contra 2θ terá uma forma semelhante à da figura 5.6a em contraste com a figura 5.6b, que ilustra o caso hipotético da difração ocorrendo apenas em ângulos de Bragg exatos.

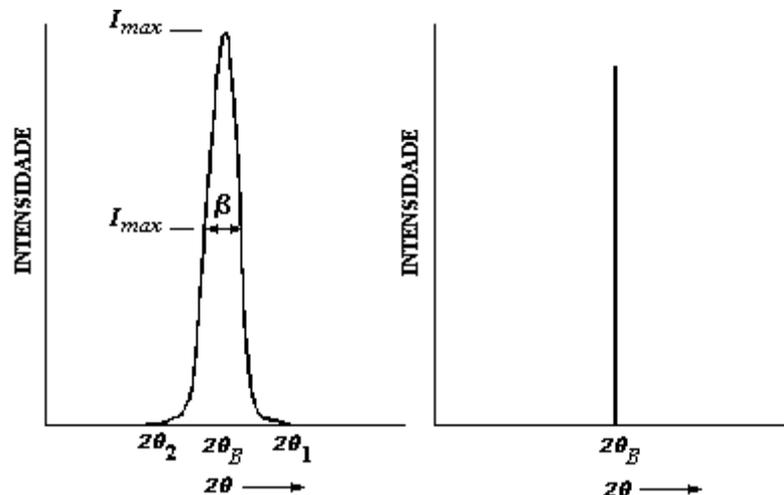


Figura 5.6: Efeito do pequeno tamanho de partícula sobre a curva de difração [38].

A largura da curva de difração da figura 5.6a cresce à medida que a espessura do cristal decresce. A largura B é normalmente medida em radianos em uma intensidade igual

a metade da intensidade máxima. A fim de medir B , se pode tomar a metade da diferença entre os dois ângulos extremos no qual a intensidade é zero, isto é,

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2. \quad (5.7)$$

As diferenças de caminho para estes dois ângulos são:

$$2t \operatorname{sen} \theta_1 = (m+1)\lambda, \quad (5.8)$$

$$2t \operatorname{sen} \theta_2 = (m-1)\lambda. \quad (5.9)$$

Subtraindo 5.9 de 5.8 encontramos

$$t(\operatorname{sen} \theta_1 - \operatorname{sen} \theta_2) = \lambda, \quad (5.10)$$

$$2t \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda. \quad (5.11)$$

Mas θ_1 e θ_2 são ambos igualmente muito próximos de θ_B tal que

$$\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_B \quad (5.12)$$

e

$$\operatorname{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right). \quad (5.13)$$

Portanto,

$$2t \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cos \theta_B = \lambda, \quad (5.14)$$

$$t = \frac{\lambda}{B \cos \theta_B}. \quad (5.15)$$

Em um tratamento mais rigoroso do problema a equação anterior torna-se

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B}, \quad (5.16)$$

que é conhecida como fórmula de Scherrer. Ela é usada para estimar o tamanho das partículas de cristais muito pequenos a partir da largura das curvas do espectro de difração medido.

Resultados Experimentais de Raios-X

Os difratogramas de raios-X, mostraram a existência de duas fases; uma amorfa correspondente a alumina, e a outra cristalina, que é identificada por um pico correspondendo ao Fe. Na figura 5.7 se observa os picos de difração, localizado na posição que corresponde à reflexão (110) do Fe bcc, das amostras 1 e 2. Como foi apresentado acima o alargamento do pico de difração de raios-X é uma consequência do pequeno tamanho dos cristalitos (grãos).

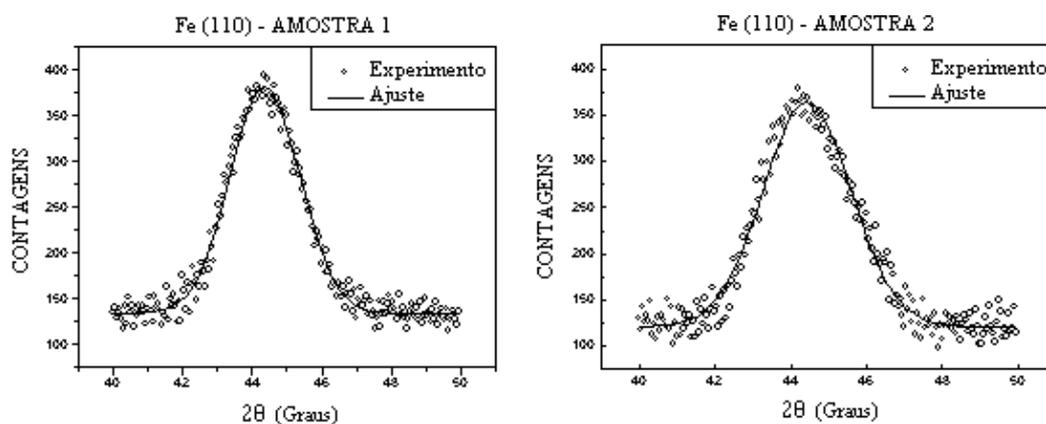


Figura 5.7: Espectros de difração de raios-x das amostras 1 e 2 (pontos) e ajuste com uma função gaussiana (linha contínua), com varredura realizada sobre o pico do Fe(110).

Assim, a estimativa do diâmetro dos grãos de Fe das amostras foi possível graças a esse efeito de alargamento das linhas de difração, utilizando a equação 5.16 escrita como

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (5.17)$$

onde d é o diâmetro médio dos grãos, $\beta = (\Delta 2\theta^2 - \Delta 2\theta_0^2)^{1/2}$, θ é a posição do pico de difração, $\Delta 2\theta$ é a largura de linha do pico de difração medida na altura correspondente à metade de sua intensidade máxima, e $\Delta 2\theta_0$ é o alargamento experimental e K é o fator de forma com valor aproximadamente igual a 0.9 [38].

O quadro 5.3. apresenta os valores dos parâmetros e o respectivo valor estimado do diâmetro médio dos grãos de Fe das amostras 1 e 2.

Amostra	Parâmetros de ajuste			Diâmetro (Å)
	x_c	ω	$\Delta 2\theta_0$	
$x_v = 0,43$	44,4	2,51	0,15	34,2
$x_v = 0,34$	44,4	2,48	0,15	34,6

Quadro 5.3: Resultados do ajuste das curvas de difração de raios-x para as amostras 1 e 2.

O valor do diâmetro médio dos grãos de metal na amostra é um dado indispensável no conhecimento da estrutura da amostra granular. Este, juntamente com o valor da fração

volumétrica de metal possibilita a obtenção de uma estimativa da distância média que separa os grãos da amostra. Assim, através da relação (3.15) proposta por Abeles no capítulo 3, obtém-se os valores médios da distância que separa os grãos da amostra 1 $s_1=2,3\text{Å}$ e da amostra 2, $s_2=5,3\text{Å}$. Com base nessas informações já se pode esboçar a estrutura das amostras 1 e 2. Considerando o modelo simplificado da rede cúbica de esferas de metal, teremos para a amostra 1 uma estrutura de esferas com $d=34,2\text{Å}$ e constante de rede $d+s=36,5\text{Å}$ e para a amostra 2 a estrutura terá $d=34,6\text{Å}$ e $d+s=39,9\text{Å}$.

5.3 Caracterização Magnética e de Magnetotransporte

5.3.1 Magnetometria

As medidas de magnetização foram realizadas no laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da UFRGS em um Magnetômetro de Gradiente Alternado (AGM) [39,40].

Magnetômetro de Gradiente Alternado (AGM)

O diagrama esquemático do magnetômetro de gradiente alternado, é apresentado na figura 5.8.

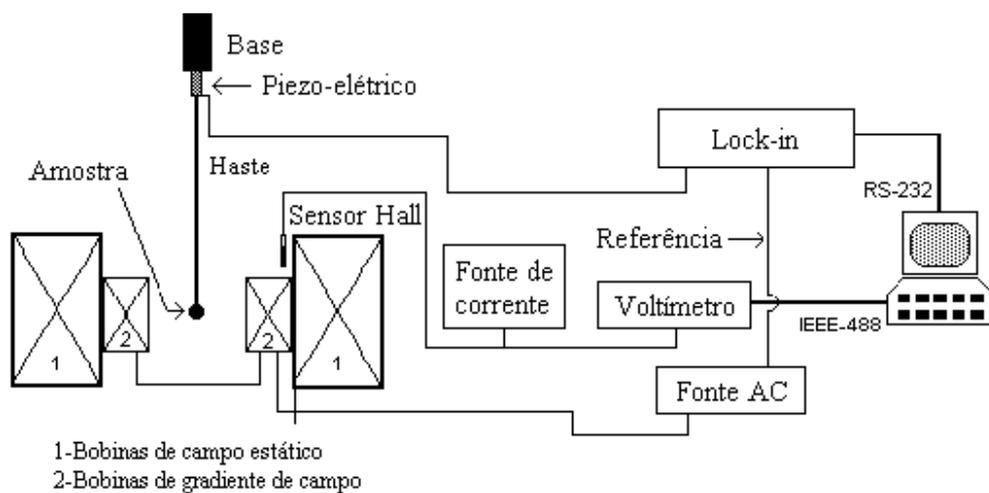


Figura 5.8: Diagrama em blocos representando o magnetômetro de gradiente alternado (AGM).

O equipamento consiste de uma haste flexível e não magnética, colocada entre os pólos de um eletroímã, os quais geram um campo magnético estático (H_0). Paralelamente aos pólos do eletroímã existem duas bobinas alimentadas por corrente alternada gerando um campo magnético variável no tempo. O gradiente de campo magnético alternado (H_{AC}), produzido entre as bobinas alimentadas com corrente alternada atua sobre a amostra, fazendo-a oscilar com a mesma frequência deste campo magnético variável e com a amplitude proporcional a magnetização. A haste que porta a amostra é presa em um cristal piezo-elétrico, conforme a figura 5.8, com uma das extremidades livre para oscilar, completando assim o sistema ressonante mecânico.

As vibrações mecânicas deste sistema são convertidas uma diferença de potencial elétrico nos terminais do cristal piezo-elétrico localizados na extremidade fixa do mesmo. Esta diferença de potencial elétrico alternada, ou sinal elétrico, é amplificado e comparado ao sinal elétrico que alimenta as bobinas que produzem o gradiente de campo através de um Lock-in. O resultado do processamento do sinal pelo amplificador Lock-in é comunicada a um computador. A informação do campo magnético estático aplicado sobre a amostra, também comunicada ao computador, advém de um voltímetro HP ligado a um sensor Hall que converte campo magnético em sinal elétrico. As informações do amplificador Lock-in e do voltímetro HP são processadas pelo computador e o resultado é uma curva de milivolts (mV) contra campo em Oersteds (Oe). A medida de um padrão do qual se conhece previamente a magnetização possibilita a posterior conversão do sinal em mV para uma unidade de magnetização, normalmente emu/g.

Algumas considerações a respeito da frequência de operação e vibrações mecânicas merecem destaque. A princípio qualquer frequência de operação deveria ser adequada, entretanto na frequência de ressonância o sistema mecânico normalmente composto pela amostra, haste e cristal piezoelétrico, oscila com amplitude máxima. Quanto maior for a oscilação mecânica do cristal piezoelétrico maior será a amplitude do sinal elétrico obtido, portanto, a frequência de operação adequada deve de ressonância do sistema. Contudo, mesmo que o sistema esteja operando na frequência mais adequada, as vibrações mecânicas podem prejudicar a obtenção de uma medida. Neste sentido, o sistema é suspenso por molas ou cabos e protegido por uma cobertura acústica, evitando assim que vibrações, principalmente na faixa de frequências próximas a de operação (aproximadamente 30Hz), prejudiquem a obtenção das medidas de magnetização.

Este tipo de magnetômetro destina-se a medidas de magnetização de amostras que contém pouco material magnético, como ocorre em filmes finos ou amostras com pouca massa [39]. A sensibilidade do equipamento, em torno de 10^{-8} emu é comparável a de um magnetômetro SQUID, com a vantagem adicional da rapidez na execução das medidas. Entretanto, deve-se salientar que uma das desvantagens do equipamento é a impossibilidade de execução de medidas em temperaturas variáveis, visto que em tais condições a frequência de ressonância do sistema varia devido às alterações no comprimento da haste [40].

Resultados experimentais :

As medidas de magnetização realizadas no magnetômetro de gradiente alternado (AGM) tornam possível desvendar alguns detalhes da característica magnética das amostras granulares de Fe-Al₂O₃, além de ratificar e ampliar o conhecimento sobre a estrutura das amostras. As curvas características de magnetização das amostras 1 e 2 apresentadas na figura 5.9 evidenciam o comportamento superparamagnético esperado para amostras granulares contendo partículas com dimensões inferiores a 100nm [9].

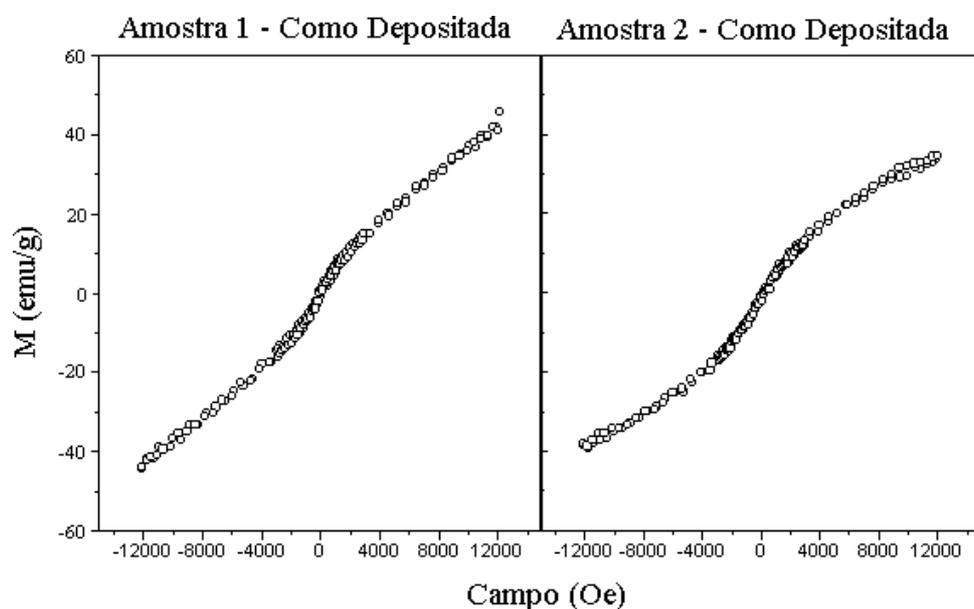


Figura 5.9: Curvas de magnetização das amostras granulares 1 e 2 de Fe-Al₂O₃ obtidas no magnetômetro de gradiente alternado.

As curvas inicialmente em mV por Oe, foram convertidas em emu/g pela comparação da medida de magnetização de um padrão composto por um filme de níquel com 1000Å de espessura e área igual a 4mm² depositado sobre um substrato de silício. Todavia, é importante ressaltar que a medida do padrão deve ser obtida nas mesmas condições experimentais das medidas das amostras, para que a conversão seja fiel. A partir do volume de níquel contido no padrão e da magnetização de saturação do mesmo é possível saber o momento magnético do padrão em emu. Portanto, da curva obtida em mV por Oe para o padrão de níquel se obtém um fator de conversão em emu/mV. Entretanto, para a obtenção da curva de magnetização em emu/g, por exemplo, deve-se conhecer também a massa de material magnético contido na amostra. Assim, conhecendo a quantidade de níquel contido no padrão se obtém a magnetização em emu/g e, sabendo a intensidade do sinal obtido em mV, nas mesmas condições de medida das amostras é possível a conversão de mV para emu.

O ajuste das curvas de magnetização superparamagnéticas pode fornecer o diâmetro dos grãos de ferro dispersos na amostra. Contudo, as curvas de magnetização exibindo o caráter superparamagnético não ficaram bem ajustadas por apenas *uma* função de Langevin que corresponde a um diâmetro médio de grão, como também foi observado por outros autores [41,42]. Entretanto essas curvas de magnetização, da figura 5.10, podem ser bem ajustadas pela soma de *três* funções de Langevin, indicando que o tamanho de grão está distribuído de forma assimétrica em torno de três grupos de grãos [41,42].

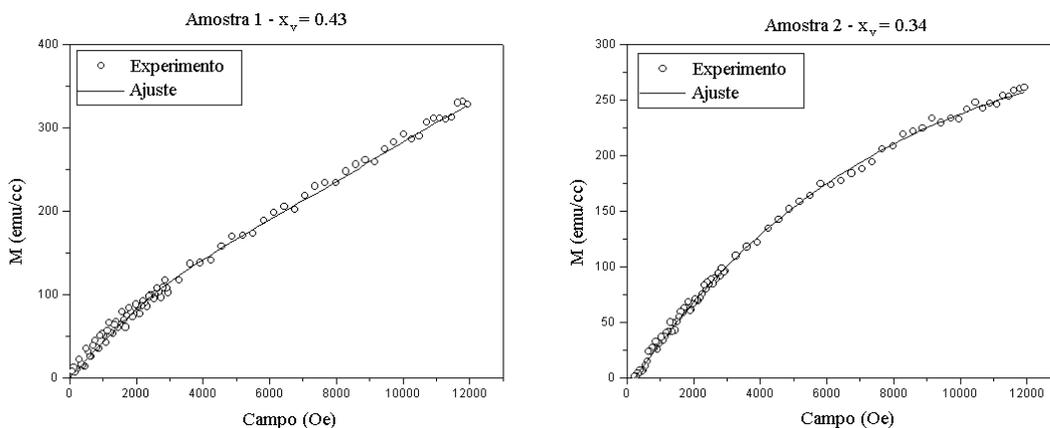


Figura 5.10: Ajuste das curvas de magnetização das amostra 1 e 2 com três funções de Langevin.

Os parâmetros do ajuste das curvas de magnetização juntamente com a estimativa das dimensões dos grãos contidos nas amostras 1 e 2, são apresentados no quadro 5.4.

	Amostra 1			Amostra 2		
	Grãos menores	Grãos intermediários	Grãos maiores	Grãos menores	Grãos intermediários	Grãos maiores
M_s (emu/cc)	1151	404	52	988	317	78
μ (μ_B)	177	310	4436	133	222	2129
D_{SPM} (Å)	14	24	114	14	24	67
N	0,85	0,62	0,03	0,98	0,75	0,08

Quadro 5.4: Resultados obtidos do ajuste das curvas de magnetização das amostras 1 e 2 com três funções de Langevin.

A função mais adequada para descrever como ocorre essa distribuição dos grãos na amostra é a Log-Normal. Nesse tipo de distribuição existem três parâmetros que podem ser usados para a medida de posição: (i) O valor típico, ou moda, que é a posição do máximo da densidade de probabilidade. (ii) A mediana, que é a posição que separa a população na metade (50% acima e 50% abaixo). (iii) O valor médio, que é o “centro de gravidade” da distribuição. Para uma distribuição simétrica todas as três posições tem o mesmo valor, mas para distribuições assimétricas elas tem valores diferentes. A distribuição log-normal para o diâmetro dos grãos é dada por:

$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_D^2}} \frac{1}{D} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{D}{\langle D \rangle}\right)}{2\sigma_D^2}\right)$$

onde temos: Moda $\langle D \rangle \exp(-\sigma_D^2)$; Mediana: $\langle D \rangle$; e Média: $\langle D \rangle = \exp\left(\frac{\sigma_D^2}{2}\right)$. A partir da distribuição de diâmetros das partículas se obtém a distribuição de volumes da seguinte forma:

$$f(V)dV = f(D)dD$$

$$V = D^3 \frac{\pi}{6}$$

$$\frac{dV}{dD} = \frac{\pi D^2}{2}$$

$$f(V) = \left(\frac{2}{\pi D^2} \right) f(D)$$

$$f(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_D^2}} \frac{2}{\pi D^3} \exp \left(- \frac{\ln^2 \left(\sqrt[3]{\frac{V}{\langle V \rangle}} \right)}{2\sigma_D^2} \right)$$

$$f(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_D^2}} \frac{6}{3\pi D^3} \exp \left(- \frac{\left(\frac{1}{9} \right) \ln^2 \left(\frac{V}{\langle V \rangle} \right)}{2\sigma_D^2} \right)$$

$$f(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_V^2}} \frac{1}{V} \exp \left(- \frac{\ln^2 \left(\frac{V}{\langle V \rangle} \right)}{2\sigma_V^2} \right)$$

Assim, a dispersão em volumes é o triplo da dispersão em diâmetros:

$$\sigma_V = 3\sigma_D$$

A figura 5.11 apresenta as distribuições log-normal dos diâmetros dos grãos de ferro obtida para cada uma das amostras.

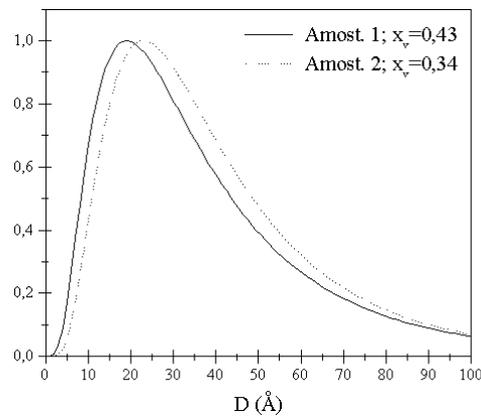


Figura 5.11: Distribuição Log-Normal do tamanho dos grãos de Fe das amostras 1 e 2.

A partir dos gráficos das distribuições é possível observar que, para a amostra 1 o valor médio é aproximadamente 30Å e que os grãos estão mais amplamente dispersos que na amostra 2 cujo valor médio é aproximadamente 31Å. As distribuições com larguras diferentes já eram esperadas visto que a amostra 1 foi depositada sobre SiO₂ e a amostra 2 foi depositada sobre Al₂O₃.

Os valores médios de diâmetro dos grãos extraído das medidas de magnetização são próximos aos tamanhos de grão obtidos por difratometria de raios-x. Contudo as medidas de magnetização fornecem detalhes da distribuição dos grãos possibilitando um esboço mais claro da estrutura das amostras que, por sua vez, está relacionada com as propriedades de magnetotransporte e transporte elétrico do material.

Em filmes granulares Fe-Al₂O₃ com $x_v=45\%$ fabricadas por sputtering, Zhu e Wang [41] encontraram grãos dispersos em torno dos valores de $d=8\text{Å}$ (grão pequenos), $d=20\text{Å}$ (grãos médios) e $d=27\text{Å}$ (grãos grandes). Estes valores diferem dos valores encontrados para as amostras estudadas neste trabalho devido provavelmente as diferenças de composição e método de fabricação das amostras.

5.3.2 Magnetorresistência DC em Temperatura Ambiente

As medidas de magnetorresistência-dc em temperatura ambiente foram realizadas no laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da UFRGS em um equipamento montado no próprio laboratório e dedicado a esse fim. O princípio de funcionamento do referido equipamento é ilustrado na figura 5.12.

Em suma o equipamento realiza a medida da variação da resistência elétrica na amostra contra o campo magnético aplicado. A fim de aumentar a sensibilidade na medida de resistência elétrica se fez uso da configuração de quatro pontas em linha, na qual a corrente é aplicada aos terminais externos e a queda de tensão é medida nos terminais internos. O sistema de medida é todo controlado por computador cuja comunicação com o equipamento é realizada por uma interface HP-VEEE. O equipamento descrito permite a aplicação do campo magnético tanto na configuração longitudinal quanto transversal a corrente elétrica aplicada.

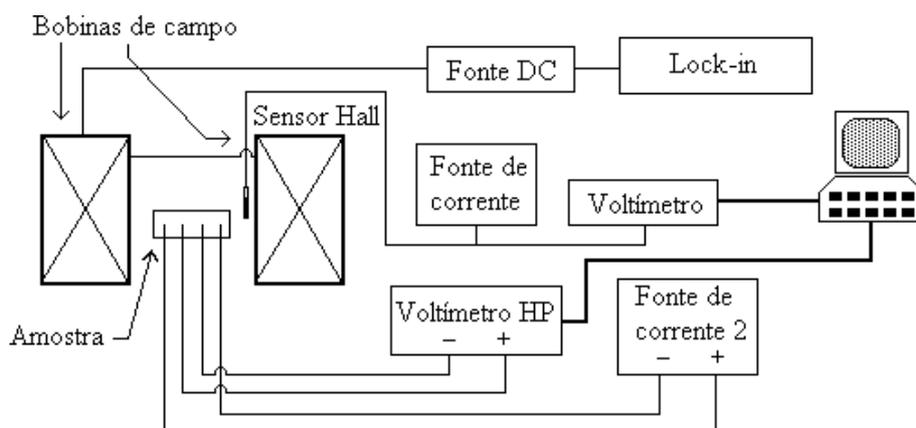


Figura 5.12: Diagrama em blocos do equipamento utilizado na medição de magnetoresistência em temperatura ambiente.

Resultados Experimentais

A investigação das características de magnetotransporte nas amostras granulares de Fe-Al₂O₃ produzidas por evaporação em ultra alto vácuo limitou-se à magnetoresistência. Inicialmente foram obtidas as curvas de magnetoresistência das amostras 1 e 2 em temperatura ambiente. Estas curvas características apresentadas na figura 5.13, apresentam uma variação da resistência elétrica contra o campo aplicado de aproximadamente 3.2% e 1.1% para as amostras 1 e 2, respectivamente.

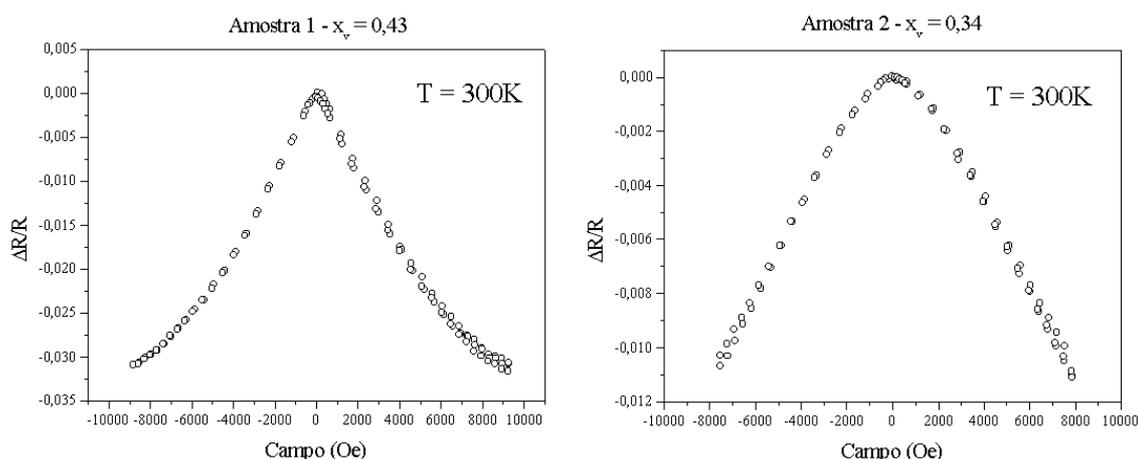


Figura 5.13: Medidas da magnetoresistência realizadas em temperatura ambiente para as amostras 1 e 2.

As medidas realizadas com o campo magnético na geometria longitudinal à amostra não apresentaram diferença das medidas realizadas com o campo magnético disposto

transversalmente à amostra. Conforme foi mencionado no capítulo 4, a variação da resistência elétrica da amostra, para campos relativamente baixos, é proporcional ao quadrado da magnetização relativa, isto é, $\Delta R/R \propto (M/M_S)^2$.

Os gráficos abaixo, figura 5.14, mostram as curvas de magnetorresistência versus a magnetização relativa, das amostras 1 e 2, levando em conta a distribuição dos grãos encontrada pelas medidas de magnetização. A função utilizada para o ajuste foi:

$$\frac{\Delta R}{R} = -\kappa \left(\frac{M}{M_S} \right)^2,$$

onde κ é uma constante, equivalente ao máximo valor da magnetorresistência.

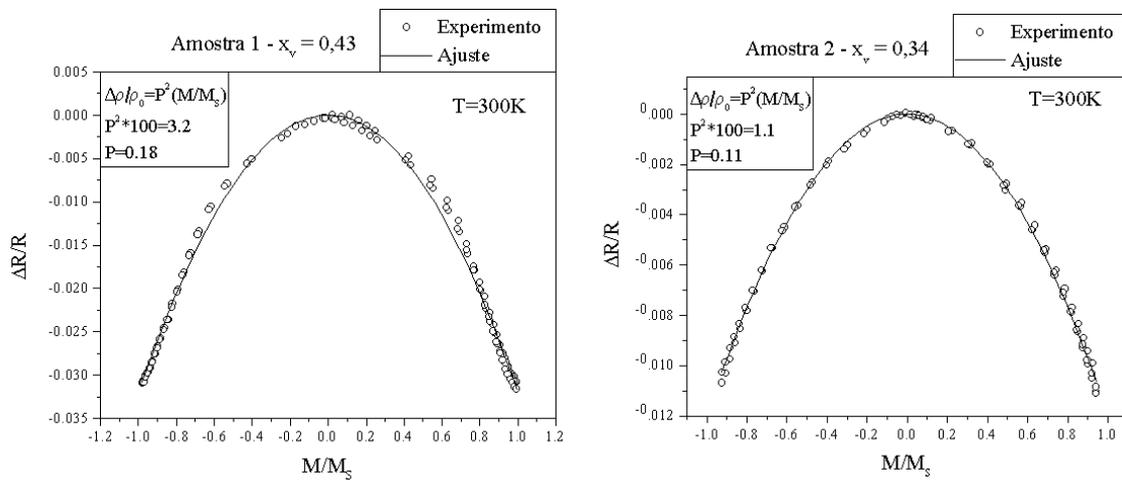


Figura 5.14: Gráficos de $\Delta R/R$ versus magnetização reduzida (M/M_S) das amostras 1 e 2, ajustadas por uma função parabólica.

As curvas de magnetorresistência contra a magnetização reduzida apresentam um caráter perfeitamente parabólico e os valores da polarização foram: $P=0,18$ para a amostra 1 e $P=0,11$ para a amostra 2.

5.4 Caracterização Elétrica

5.4.1 Medidas de $R \times T$

As medidas da característica de resistência versus temperatura das amostras granulares foram realizadas em um criostato de quartzo de duplo isolamento utilizando-se hélio líquido como refrigerante e nitrogênio líquido como “isolante térmico”. Este criostato é espelhado para minimizar os efeitos de aquecimento por radiação e possui uma pequena

“janela” que possibilita o monitoramento do nível de Hélio. A figura 5.15 apresenta um diagrama esquemático do criostato utilizado.

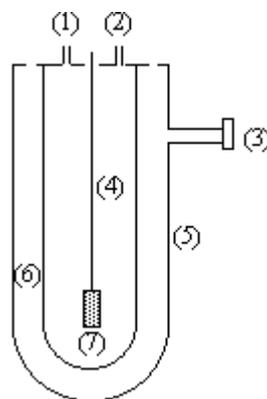


Figura 5.15: Diagrama esquemático do criostato utilizado nas medições de resistividade elétrica. (1) Saída de recuperação do hélio, (2) Transferência de hélio, (3) Entrada para obtenção do vácuo no tubo externo, (4) vara-porta-amostra, (5) Tubo externo, (6) tubo interno e (7) Porta-amostra

A cana de medida ou vara-porta-amostra é feita basicamente de aço inox, e presa a um dos extremos está a mesa de cobre termalizada. Na mesma mesa de cobre são colocadas as amostras a serem medidas, utilizando-se o método de quatro pontas por contatos de pressão, além de aquecedor e sensor de temperatura. O aquecedor é feito de fio de Manganina, com resistência total de 94.6Ω enrolado não indutivamente num pequeno cilindro de cobre ancorado à mesa. Este aquecedor é conectado a um controlador de temperatura fabricado pelo Laboratório de Eletrônica deste Instituto (LE. IF-UFRGS), e cuja fonte de potência pode fornecer correntes de 500m A. O controlador utiliza o valor de temperatura lido para, juntamente com o gerador do tipo rampa (figura 5.16), proporcionar um acréscimo lento e constante na temperatura sobre a amostra. O acréscimo na temperatura é realizado com uma taxa aproximada de $1.5K\text{-min}^{-1}$, alcançando um tempo total de medida de até 8 horas.

A temperatura foi medida utilizando-se um sensor de resistência de carbono modelo Carbon Glass -1-2000, colocado próximo às amostras e termicamente ancorado a um bloco de cobre também termalizado. O termômetro utilizado, foi calibrado por outro Carbon Glass, CGR -1-200, calibrado na fábrica Lake Shore Cryotronics. Com a variação da temperatura, a condutância ($G=1/R$) do sensor varia e é detectada pelo condutômetro. Este condutômetro, também feito no LE. IF-UFRGS, utiliza o método de detecção AC síncrona, e gera uma tensão que é proporcional à condutância do sensor que, por sua vez, é lida por

um multímetro acoplado a um microcomputador através de uma interface paralela padrão IEEE 488. O computador armazena perto de 8 pontos por segundo durante todo o intervalo da realização da medida.

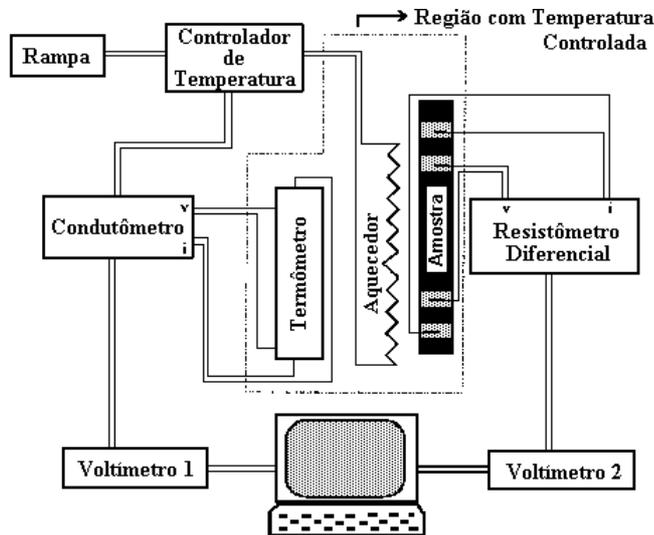


Figura 5.16: Representação esquemática do equipamento de medida utilizado nas medições de resistividade elétrica.

Resultados Experimentais de $R \times T$:

A investigação das propriedades elétricas das amostras granulares de $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ foi efetuada com medidas de resistência versus temperatura das amostras 1 e 2 (figura 5.17).

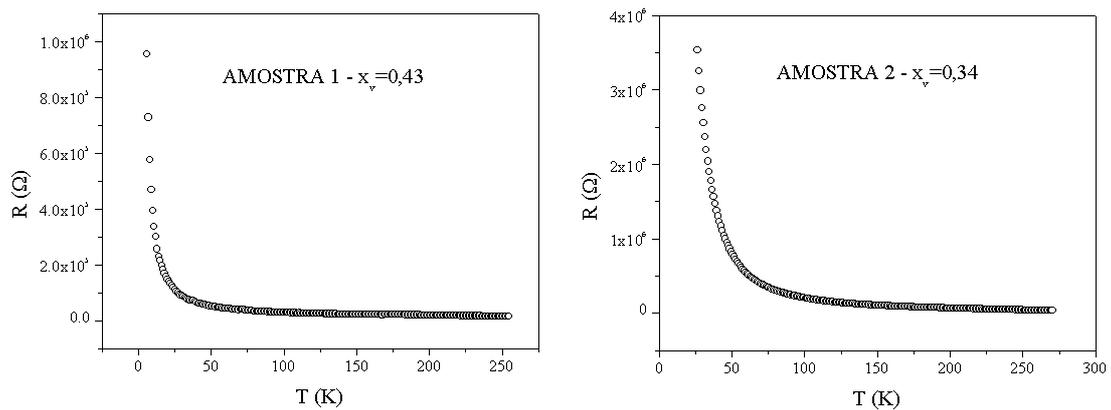


Figura 5.17: Curvas de resposta de resistência (em Ω) versus temperatura (em K), para as amostras 1 e 2..

Nos gráficos da figura 5.16 se observa que a resistência da amostra varia exponencialmente com a temperatura. Entretanto, somente no gráfico da resistência contra $T^{-1/2}$, figura 5.18,

fica evidente o comportamento linear característico de amostras granulares na região dielétrica.

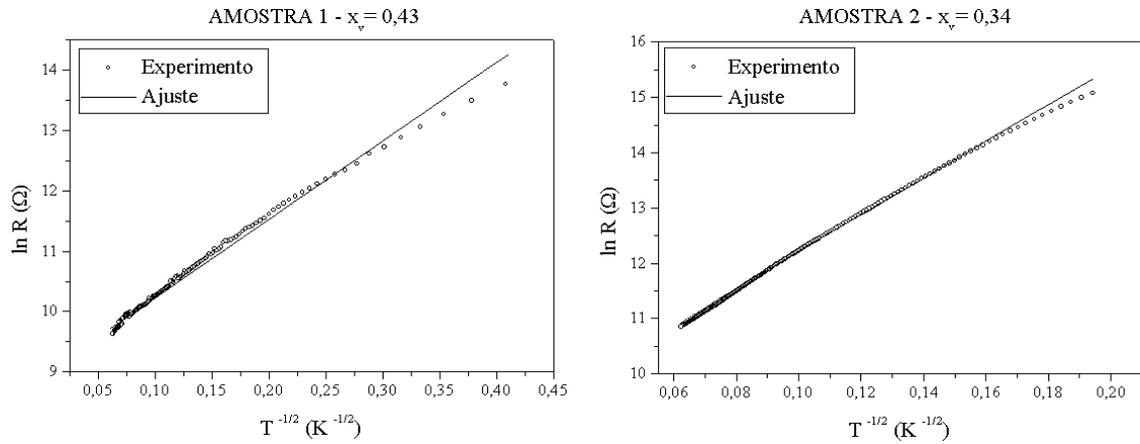


Figura 5.18: Gráficos de $\ln(R)$ versus $T^{-1/2}$ para as amostras 1 e 2 com ajuste pela teoria de Abeles[4].

O ajuste dos dados foi obtido através da equação 3.24 rescrita para resistência como:

$$R = R_0 \exp\left(\sqrt{\frac{C}{kT}}\right)$$

No regime de baixo campo da região dielétrica os valores encontrados para a constante C foram: $C=7.6\text{meV}$ para a amostra 1 e $C=33.1\text{meV}$ para a amostra 2. Estes valores estão próximos do valor calculado a partir da fração volumétrica de metal utilizando a equação 3.31, os quais são $C=8,1\text{meV}$ e $C=36,6\text{meV}$, respectivamente. Os valores determinados a partir da fração volumétrica foram obtidos com $\eta=1\text{eV}$ [4,41,43].

Portanto, a partir do valor encontrado para a fração volumétrica de metal é possível estimar com razoável precisão a energia de ativação dos portadores de carga no regime de baixo campo da região dielétrica [4,5].

5.4.2 Medidas da Característica I x V

As medidas IxV foram realizadas no laboratório de Microeletrônica do instituto de Informática da UFRGS em um equipamento que tem como base um analisador de parâmetros semicondutores da Hewlett Packard HP4145B utilizado tipicamente para

medições e caracterização de circuitos e dispositivos eletrônicos e em testes de circuitos integrados (CI,s) microfabricados. O equipamento usado é composto por:

Um Analisador de Parametros Semicondutores Hewlett Packard 4145 B que é um instrumento de teste programável completamente automático designado a medir analisar e apresentar graficamente as características DC em uma larga faixa de dispositivos semicondutores, tais como diodos, transistores bipolares, transistores de efeito de campo, waffers, CIs, etc. Esse analisador é equipado com quatro unidades programáveis Fonte / Monitor (SMU), duas unidades de fonte de voltagem programáveis (Vs), duas unidades (canais) de monitor de voltagem, um display gráfico totalmente interativo e uma unidade de disco flexível. Portanto o HP4145B (figura 5.19) pode ser usado na bancada, como uma parte de um sistema de medida completo no laboratório, ou na linha de produção.

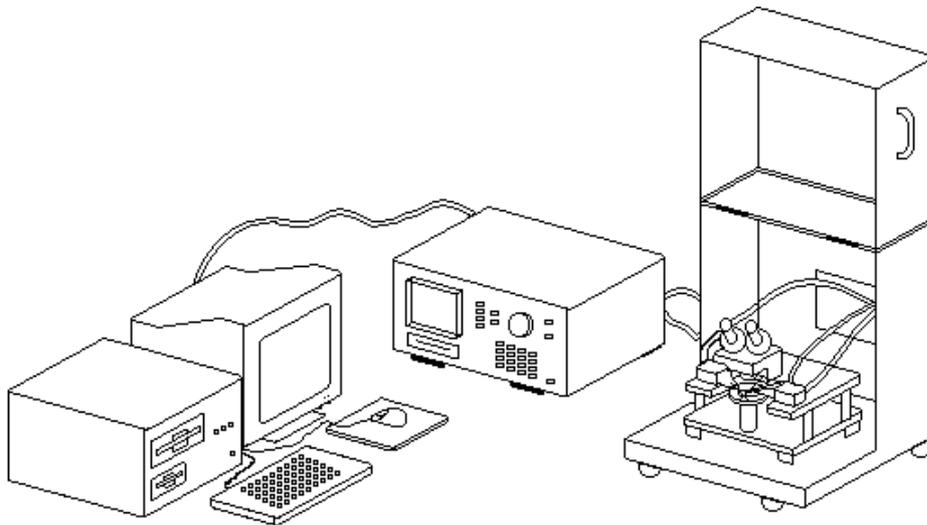


Figura 5.19: Representação esquemática do equipamento usado na caracterização elétrica.

A cabine hermética modelo 8832, que tem por objetivo proteger a amostra de ruídos e outras perturbações provenientes do ambiente externo a medida, tem como características ser inteiramente feita em aço dobrado padrão 12, possui dobradiças de .75'' para fornecer rigidez extra, um assoalho que tem como base uma esteira macia anti-estática de .175'' a fim de fornecer uma superfície anti derrapante para o equipamento. A cabine oferece um acesso frontal, que permite a manipulação das pontas de prova, microposicionadores e outros ajustes mecânicos além da colocação das amostras, um acesso lateral, por onde passam os alimentadores de vácuo e um acesso traseiro por onde passam os cabos de alimentação da parte elétrica .

As pontas de prova são pequenas “agulhas” capazes de tocar alvos menores que um micron. As pontas de prova são presas em um braço com ajuste mecânico denominado microposicionador. Um microscópio óptico (Microzoom) compõe o sistema de posicionamento fornecendo uma localização mais precisa das pontas de prova sobre a amostra. Uma pequena bomba de sucção alimenta o sistema de vácuo dos microposicionadores fazendo com que estes fiquem bem aderidos aos suportes, evitando assim que qualquer vibração mecânica desloque as pontas de prova durante a realização da medida.

O procedimento experimental consiste na colocação da amostra dentro da cabine protetora, na fixação dos microposicionadores que permitem a movimentação das pontas de prova e na realização do contato elétrico das pontas de prova com a amostra. Em um segundo momento é feito o ajuste do Analisador de Parâmetros Semicondutores HP4145 B. O sistema no qual foi realizada a medida admite o controle do analisador de parâmetros por computador. O programa de controle do equipamento permite, por exemplo, a fixação da faixa de tensão na qual a medida será realizada.

A medição realizada consistiu na aplicação de um campo elétrico (tensão) e leitura da corrente produzida na amostra. O equipamento usado realizou uma varredura no valor de tensão dentro de uma faixa pré determinada pelo programa de automatização da medida. Para cada valor de tensão aplicado tem-se um correspondente valor de corrente lido e armazenado. Por exemplo, na faixa de medida de -1 a $+1$ Volt se obtém 200 pontos. Este procedimento é muito usado em caracterização elétrica de dispositivos eletrônicos e conhecido como levantamento da curva $I \times V$. É importante ressaltar que essas medidas relativas a caracterização elétrica foram realizadas em temperatura ambiente.

Resultados Experimentais de $I \times V$:

Também fez parte do levantamento das propriedades elétricas das amostras granulares de $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ a obtenção da curva de corrente versus tensão.

O procedimento experimental em parte dedicado a colocação da amostra no equipamento acima descrito obedeceu a um mesmo critério de posicionamento das micro pontas de prova sobre a amostra.

Os dados obtidos, figura 5.20, apresentam o comportamento da corrente elétrica na amostra em função da tensão aplicada. Este tipo de comportamento não linear, apresentado

tanto pela amostra 1 quanto pela amostra 2, é atribuído ao tunelamento dos elétrons de condução entre os grãos separados por uma barreira isolante.

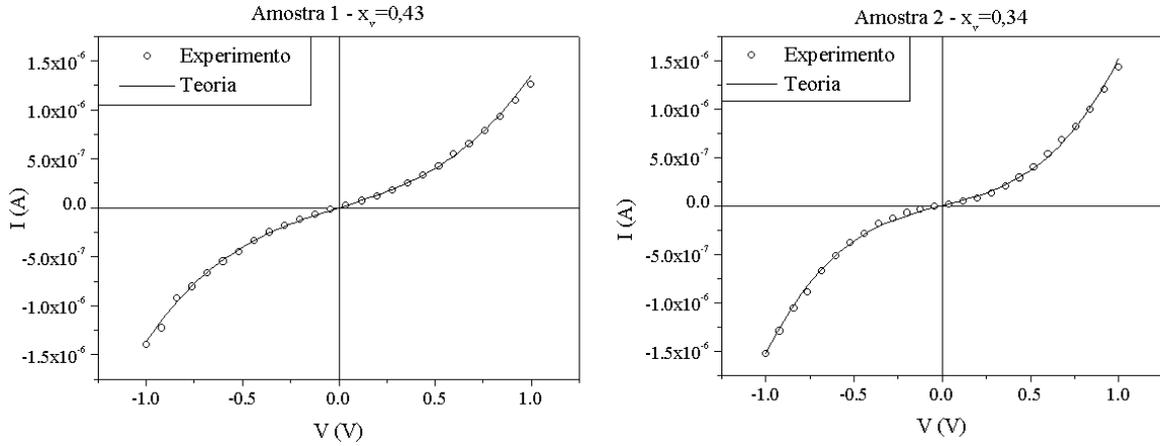


Figura 5.20: Medidas e respectivo ajuste das curvas de I versus V para as amostras 1 e 2 .

O ajuste das curvas foi realizado pela soma das equações 3.26 e 3.30 rescritas para a corrente em função da tensão aplicada. Os valores obtidos pelo ajuste de curva, com $C=8,6\text{meV}$ para a amostra 1 e $C=38\text{meV}$ para a amostra 2 em baixo campo confirmam o resultado obtido para o comportamento resistivo, típico do regime de baixo campo da região dielétrica, encontrado nas amostras 1 e 2.

Em alto campo o valor encontrado para a energia de carga E_c^1 foi igual a 4meV e 17meV para as amostras 1 e 2 respectivamente.

Capítulo 6

Conclusões

As conclusões deste trabalho apresentam-se sob dois aspectos. O primeiro e mais geral refere-se a caracterização das amostras sob o ponto de vista das informações obtidas a partir das técnicas utilizadas. Isto é, a eficiência das técnicas utilizadas na caracterização das amostras granulares de Fe-Al₂O₃. Para isso devemos destacar que entre os parâmetros mais importantes das amostras granulares se encontram a fração volumétrica de metal e o tamanho dos grãos. As características elétricas e magnéticas das amostras granulares encontram-se intimamente ligadas a estes dois parâmetros, característicos da morfologia e estrutura deste tipo de amostra. A caracterização estrutural e morfológica das amostras que foi realizada através das técnicas de RBS, difratometria de raios-x e magnetometria forneceu dados sobre a fração volumétrica de metal e dimensões dos grãos que compõem as amostras. As propriedades magnéticas e de magnetotransporte, enfocando o comportamento magnetoresistivo, foram investigadas também através da magnetometria além da técnica de medida da magnetoresistência DC para as amostras deste trabalho. Além destas, também o comportamento elétrico característico das amostras granulares de Fe-Al₂O₃ dentro do regime dielétrico foi foco de revisão e investigação. Entre as técnicas utilizadas para isso constam as medidas de resistividade contra temperatura e o levantamento da curva de resposta da corrente contra a tensão aplicada.

O conjunto de técnicas mencionado acima compôs a caracterização de amostras granulares de Fe-Al₂O₃ de forma satisfatória visto que foi possível a confirmação de alguns comportamentos característicos previstos tais como o regime de condução dielétrico, o comportamento superparamagnético em temperatura ambiente e a presença de magnetoresistência em temperatura ambiente. Além disso, as medidas realizadas possibilitaram a obtenção de parâmetros capazes de caracterizar e classificar este tipo de material dentro do conjunto dos filmes de metal granular.

A obtenção de um valor de composição para as amostras granulares de Fe-Al₂O₃ através da técnica de RBS possibilitou a determinação de um dos principais parâmetros que caracterizam um filme de metal granular, que é a fração volumétrica de metal. As duas

amostras convencionalmente nominadas por amostra 1 e 2 apresentaram os valores da fração volumétrica iguais a 43% e 32% respectivamente. A técnica de RBS possibilitou ainda a obtenção da espessura do filme depositado, confirmando assim, o valor calculado para a taxa de deposição do filme.

O detalhamento da estrutura das amostras iniciou com a informação sobre o tamanho médio dos grãos obtidas da difração de raios-x. Essa informação sobre tamanho de grão e a relação (3.15) proposta por Abeles no capítulo 3 possibilitaram um esboço da estrutura das amostras 1 e 2. Então ao se considerar o modelo simplificado da rede cúbica de esferas de metal, a amostra 1 passou a ser representada por grãos esféricos com $d=34,2\text{Å}$ e constante de rede $d+s=36,5\text{Å}$ e a amostra 2 representada por grãos com $d=34,6\text{Å}$ e $d+s=39,9\text{Å}$.

Nas medidas de magnetização foi possível observar um caráter superparamagnético, que é comum em granulares metálicos ferromagnéticos com baixa concentração de metal. Neste caso, os grãos de metal estão extremamente dispersos na matriz isolante e com dimensões suficientemente reduzidas para que se considere cada grão como um monodomínio magnético. Também se considera que a distância entre dois grãos vizinhos é relativamente grande para que não haja acoplamento magnético. Portanto, o campo de saturação deste material é extremamente elevado e a curva de magnetização não apresenta histerese. Além disso, o ajuste das curvas de magnetização indica que o tamanho de grão está distribuído em torno de três grupos de grãos conforme o que também foi observado por [41, 42] em amostras granulares de Fe-Al₂O₃ com baixa concentração de metal, preparadas por sputtering. Essa informação sobre a distribuição dos grãos é indispensável quando se deseja obter o comportamento magnetoresistivo das amostras em função da magnetização reduzida e também ajuda a compreender melhor a estrutura das mesmas.

A magnetoresistência observada em temperatura ambiente nas amostras 1 e 2 é comum em sistemas granulares compostos por grãos de metal ferromagnético dispersos em uma matriz isolante [16,25,41,42]. As medidas de magnetoresistência realizadas com o campo magnético na geometria longitudinal às amostras não apresentaram diferença das medidas realizadas com o campo magnético disposto transversalmente às amostras, indicando que não há uma orientação preferencial para a resposta de magnetoresistência com o campo magnético. A variação da resistência elétrica contra o campo aplicado foi de aproximadamente 3.2% para a amostra 1, e 1.1% para a amostra 2.

Ao se considerar a influência da distribuição dos grãos sobre as curvas de magnetização se obteve o comportamento parabólico esperado para a magnetoresistência ($\Delta R/R$) em função da magnetização reduzida (M/M_S). Os valores da polarização obtidos pelo ajuste dessas curvas foram: $P=0,18$ para a amostra 1 e $P=0,11$ para a amostra 2.

Nos gráficos de $\ln R$ contra $T^{-1/2}$ se observa a dependência prevista no modelo para o transporte em baixo campo na região dielétrica, apresentado no capítulo 3. Neste modelo o produto da energia de ativação térmica dos portadores de carga pela distância que separa os grãos é proporcional a constante C . Isto é, a medida que a energia de carga muda com a temperatura há um “ajuste” da distância em que ocorrem os saltos (s) dos portadores de carga.

Os resultados encontrados a partir dos dados experimentais concordam com a teoria proposta para o transporte elétrico na região dielétrica. Isto também mostra que a simples consideração $s/d=\text{constante}$ para um determinado valor de x_v , que é consistente com o requisito de composição uniforme, pode explicar a dependência da resistividade com a temperatura e com o campo elétrico na região dielétrica.

Também no comportamento da corrente elétrica em função da diferença de potencial aplicada foi observada a dependência prevista pelo modelo utilizado para explicar o transporte na região dielétrica, com os resultados muito próximos dos obtidos através das medidas de resistência contra temperatura.

Entre as propostas para futuros trabalhos destacam-se:

- 1) A utilização da técnica de microscopia eletrônica de transmissão com o objetivo de acrescentar mais dados à caracterização morfológica das amostras de granulares metálicos.
- 2) Com o objetivo de acrescentar mais sobre as características magnéticas desse tipo de material se pode fazer uso de medidas de suscetibilidade magnética.
- 3) Ao estudo do magneto-transporte nestes granulares metálicos podem ser acrescentadas medidas de resistividade Hall e magnetoresistência versus temperatura.
- 4) Também pode ser realizado um estudo comparativo entre amostras granulares de $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, Fe-SiO_2 , Co-SiO_2 e $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$.

7. Referências Bibliográficas

- [1]BAIBICH, M.N. et al. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. **Physical Review Letters**, v.61, n.21, p.2472-2475, nov. 1988.
- [2]JULLIERE, M. Tunneling between ferromagnetic films. **Physics Letters**, v.54 A, n.3, p.225-226, sep. 1975.
- [3]MYAZAKI, T.; TEKUZA, N. Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 139, n. 3, p. L231-L234, jan. 1995.
- [4]ABELES, B. Granular metal films. **Applied Solid State Science: Advances in Materials and Device Research**, p.1-117, 1976.
- [5]ABELES, B. et al. Structural and electrical properties of granular metal films. **Advances in Physics**, v. 24, n.3, p.407-461, 1975.
- [6]FERRARI, E.F.; SILVA, F.C.S.; KNOBEL, M. Influence of the distribution of magnetic moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys. **Physical Review B**, v.56, n.10, p.6086-6093, sep. 1997.
- [7]CHIEN, C.L. Granular magnetic solids. **Journal of Applied Physics**, v.69, n.8, p.5267-5272, apr. 1991.
- [8]CHIEN, C.L. Magnetism and giant magneto-transport properties in granular solids. **Annual Review of Material Science**, v.25, p.125-160, 1995.
- [9]BEAN, C.P.; LIVINGSTON, J.D. Superparamagnetism. **Journal of Applied Physics**, v.30, n.4, p.120S-129S, apr. 1959.
- [10]MORRISH, A.H. **The Physical Principles of Magnetism**. New York: John Wiley, 1965.
- [11]COWACHE, C. et al. Comparison of structural, magnetic, and transport properties of (CoFe)_xAg_{1-x} granular alloys grown by sputtering and evaporation in ultra-high vacuum. **The Physics of Metals and Metallography**, v.79, n.1, p.61-68, jan. 1995.
- [12]ZHANG, S.; LEVY, P.M. Conductivity and magnetoresistance in magnetic granular films. **Journal of Applied Physics**, v.73, n.10, p. 5315-5319, may 1993.
- [13]MILLER, N.C. HARDIMAN, B.; SHIRN, G.A. Transport properties, microstructure, and conduction model of cosputtered Au-SiO₂ cermet films. **Journal of Applied Physics**, v.41, n.4, p.1850-1851, mar. 1970.
- [14]MILLER, N.C.; SHIRN, G.A. Co-sputtered Au-SiO₂ cermet films. **Applied Physics Letters**, v.10, n.3, p.86-88, feb. 1967.

- [15]DEUTSCHER, G. et al. Granular superconducting films. **The Journal of Vacuum Science Technology**, v.10, n.5, p.697-701, sep. 1973.
- [16]GITTLEMAN, J.I.; ABELES, B.; BOZOWSKI, S. Superparamagnetism and relaxation effects in granular Ni-SiO₂ and Ni-Al₂O₃ films. **Physical Review B**, v.9, n.9, p.3891-3897, may 1974.
- [17]ABELES, B.; PINCH, H.L.; GITTLEMAN, J.I. Percolation conductivity in W-Al₂O₃ granular metal films. **Physical Review Letters**, v.35, n.4, p.247-251, july 1975.
- [18]SONDHEIMER, E.H. The mean path of electrons in metals. **Advances in Physics**, v.1, n.1, p.1-42, jan. 1952.
- [19]GLANG, R.; HOLMWOOD, A.; HERD, S.R. Resistivity and structure of Cr-SiO cermet films. **The Journal of Vacuum Science and Technology**, v.4, n.4, p.163-170, july 1967.
- [20]DEVENYI, A.; DEVENYI, R. M.; HILL, R.M. Hopping conduction through localized states in Nb/Al₂O₃ films. **Physical Review Letters**, v.29, n.26, p.1738-1741, dec. 1972.
- [21]NEUGEBAUER, C.A.; WEBB, M.B. Electrical conduction mechanism in ultrathin, evaporated films. **Journal of Applied Physics**, v.33, n.1, p.74-82, jan. 1962.
- [22]HILL, R.M. Hopping conduction in amorphous solids. **Philosophical Magazine**, v.24, n.192, p.1307-1325, dec. 1971.
- [23]ABELES, B. Tunneling conductivity in granular metal films. **RCA Review**, v. 36, p. 594-620, sep. 1975
- [24]XIAO, G.; CHIEN, C.L. Temperature dependence of spontaneous magnetization of ultrafine Fe particles in Fe-SiO₂ granular solids. **Journal of Applied Physics**, v.61, n.8, p.3308-3310, apr. 1987.
- [25] FUJIMORI, H.; MITANI, S.; OHNUMA, S. Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films. **Materials Science and Engineering B**, v.31, n.1, p.219-223, apr. 1995.
- [26] SLONCZEWSKI, J.C. Conductance and exchange of two ferromagnets separated by a tunneling barrier. **Physical Review B**, v. 39, n. 10, p. 6995-7002, apr. 1989.
- [27] MacLAREN, J.M.; ZHANG, X. G.; BUTLER, W. H. Validity of the Julliere model of spin-dependent tunneling. **Physical Review B**, v. 56, n. 18, p. 11827-11832, nov. 1997.
- [28]HELMAN, J.S.; ABELES, B. Tunneling of spin-polarized electrons and magnetoresistance in granular Ni films. **Physical Review Letters**, v.37, n.21, p.1429-1432, nov. 1976.
- [29] SHENG, P.; ABELES, B.; ARIE, Y. Hopping conductivity in granular metals. **Physical Review Letters**, v.31, n.1, p.44-47, july 1973.

- [30]GITTLEMAN, J.I. GOLDSTEIN, Y. and BOZOWSKI, S. Magnetic properties of granular nickel films, **Physical Review B**, v.5, n.9, p.3609-3620, may 1972.
- [31]INOUE, J.; OGURI, A.; MAEKAWA, S. Theory of giant magnetoresistance in metallic superlattices. **Journal of Physics Society of Japan**, v.60, n.2, p.376-379, feb. 1991.
- [32]LANDAUER, R. Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices. **Physical Magazine**, v.21, n.173, p.863-867, may 1970.
- [33]MAEKAWA, S.; GÄFVERT, U. Electron tunneling between ferromagnetic films. **IEEE Transactions on Magnetics**, v.18, n.2, p.707-708, mar. 1982.
- [34]MITANI, S.; TAKAHASHI, S.; TAKANASHI, K.; YAKUSHIJI, K.; MAEKAWA, S.; FUJIMORI, H. Enhanced magnetoresistance in insulating granular system: evidence for higher-order tunneling. **Physical Review Letters**, Woodbury, v.81, n.13, p.2799-2802, sept. 1998.
- [35]CHU, W.K.; MAYLER, J.W.; NICOLET, M.A. **Backscattering Spectrometry**. London: Academic Press, 1978.
- [36]DOOLITTLE, L.R. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B**, Amsterdam, v. 15, n. 1, p. 227-231, Jan. 1986.
- [37]RODMACQ, B. X-ray diffraction study of Silver-Nickel superlattices. **Journal of Applied Physics**, v.70, n.8, p.4194-4201, oct. 1991.
- [38]CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Amsterdam: Addison Wesley, 1967.
- [39]REEVES, R. An Alternating force magnetometer. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v.5, p.547-552, apr. 1972.
- [40] FLANDERS, P.J. An alternating-gradient magnetometer. **Journal of Applied Physics**, v.63, n.8, p.3940-3945, apr. 1988.
- [41]ZHU, T.; WANG, Y.J. Enhanced tunneling magnetoresistance of Fe-Al₂O₃ granular films in the coulomb blockade regime. **Physical Review B**, v. 60, n.17, p.11918-11921, nov. 1999.
- [42] SHENG, J.; ZHEN-YA, L. Tunneling magnetoresistance in granular composites. **Journal of Applied Physics**, v.92, n.9, p.5281-5285, nov. 2002.
- [43]HONDA, S.; OKADA, T.; NAWATE, M. Tunneling giant magnetoresistance in heterogeneous Fe-SiO₂ granular films. **Physical Review B**, v. 56, n.22, p.14566-14573, dec. 1997.

- [44]YIPING, L. et al. Magnetic and structural properties of ultrafine Co-B particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.79, n.3, p.321-326, jul. 1989.
- [45]BERKOWITZ, A.E.; WALTER, J.L.; WALL, K.F. Magnetic properties of amorphous particles produced by spark erosion. **Physical Review Letters**, v.46, p.1484-1487, jun. 1981.
- [46]AMBROSE, T.; GAVRIN, A.; CHIEN, C.L. Formation and magnetic properties of nanocomposite Fe-Al₂O₃ using high-energy ball milling. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.116, p.L311-L314, 1992.
- [47]TASAKI, A. et al. Magnetic properties of ferromagnetic metal fine particles prepared by evaporation in argon gas. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.4, n.10, p.707-711, oct. 1965.
- [48]EDELSTEIN, A.S.; CAMMARATA, R.C. **Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications**. Bristol: Institute of Physics Publishing, 1996. 596p.
- [49]DIENY, B. et al. Structural, magnetic and transport properties of NiFe_xAg_(1-x) heterogeneous alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.130, n.1-3, p.197-215, feb. 1994.
- [50]LIOU, S.H.; CHIEN, C.L. Particle size dependence of the magnetic properties of ultrafine granular films. **Journal of Applied Physics**, v.63, n.8, p.4240-4242, apr. 1988.
- [51]ECKERTOVÁ, L. **Physics of Thin Films**. New York: Plenum Press, 1986. 340p.
- [52]OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. London: Academic Press, 1992. 704p.
- [53] BALZERS. **Manual UMS-500P**. Liechtenstein: Balzers, 1980. 103p.
- [54]WALTON, D.; RHODIN, T.N.; ROLLINS, R.W. Nucleation of silver on sodium chloride. **The Journal of Chemical Physics**, v.38, n.11, p.2698-2704, jun. 1963.

Apêndice

Obtenção das Amostras de Filme Fino Granular

1.1 Métodos de obtenção de amostras granulares

Antes de abordarmos os métodos de fabricação, merece destaque mais uma vez, o fato de que para a formação de um granular metálico é necessário que os componentes sejam imiscíveis, caso contrário teremos a formação de uma liga homogênea.

Na fabricação de amostras granulares vários métodos podem ser empregados. Exemplos desses métodos incluem precipitação química [44], erosão [45], moenda de esferas de alta energia [46], evaporação em atmosfera de gás inerte [47], e métodos de sol-gel [48]. Os métodos anteriores são capazes de fornecer amostras com partículas ultra finas isoladas em uma faixa compreendida entre algumas dezenas de angstroms até 1000Å. Entretanto, se for necessária a fabricação de amostras com partículas de metal também de dimensões nanométricas e ao mesmo tempo protegê-las contra a oxidação, os métodos anteriormente citados não são os mais indicados.

As partículas metálicas dos granulares metálicos podem ser, como mostram alguns trabalhos, metais elementares (por exemplo Fe, Co, Ag) [4,5,7] ou ligas tais como Ni-Fe [49].

Algumas características morfológicas podem ser alteradas mediante as condições de fabricação das amostras. Por exemplo, um filme de metal granular fabricado com o substrato mantido em temperaturas criogênicas terá um tamanho de partícula bem diferente de um filme de mesmo material fabricado com o substrato em temperatura ambiente [50].

Até agora, os métodos físicos de deposição de vapor (PVD) de um metal e um material imiscível apresentam-se como os mais versáteis na fabricação de sólidos granulares porque se pode obter simultaneamente partículas de dimensões nanométricas e a proteção de partículas contra oxidação.

Entre os métodos físicos de deposição de vapor (PVD), situam-se a evaporação e a pulverização (sputtering). A evaporação térmica é um dos métodos mais usados na fabricação de filmes finos pois vislumbra, sob condições experimentais apropriadas, amostras com alto grau de pureza e de morfologia, até certo ponto, selecionada. A evaporação térmica pode ser resistiva, se a fonte de vapor for um cadinho aquecido pela

passagem de uma corrente elétrica ou a evaporação pode ser por canhão de elétrons onde o vapor será obtido de uma fonte aquecida por um feixe de elétrons.

1.1.1 Considerações Sobre a Evaporação Térmica

Visto que, as amostras dos filmes granulares metálicos utilizadas neste trabalho foram preparadas por evaporação em ultra alto vácuo, nesta secção serão apresentados alguns aspectos importantes sobre a evaporação de materiais em ultra alto vácuo.

Fundamentos Físicos da evaporação térmica

A evaporação em ultra alto vácuo é um dos métodos mais utilizados na preparação de filmes finos. Esse método de fabricação de filmes finos é considerado simples porém, só em condições experimentais apropriadas se pode obter filmes com alta pureza e estrutura pré selecionada.

O processo de formação do filme por evaporação térmica consiste de vários estágios físicos :

- a) A transformação do material a ser depositado da fase sólida ou líquida para a fase de vapor ou gás (evaporação ou sublimação);
- b) A transferência de átomos (moléculas) da fonte de vapor até o substrato;
- c) A deposição destas partículas (átomos ou moléculas) sobre o substrato;
- d) Os rearranjos ou modificações das ligações entre as partículas durante os primeiros momentos de residência sobre a superfície do substrato.

É um fato conhecido que átomos ou moléculas são liberados por aquecimento de qualquer material em sua fase sólida ou líquida, e que em um sistema fechado em uma dada temperatura se estabelece uma certa pressão de equilíbrio, que é chamada pressão de vapor saturado. A dependência da pressão de vapor com a temperatura pode ser vista na figura 1, onde curvas para vários tipos de materiais são apresentadas.

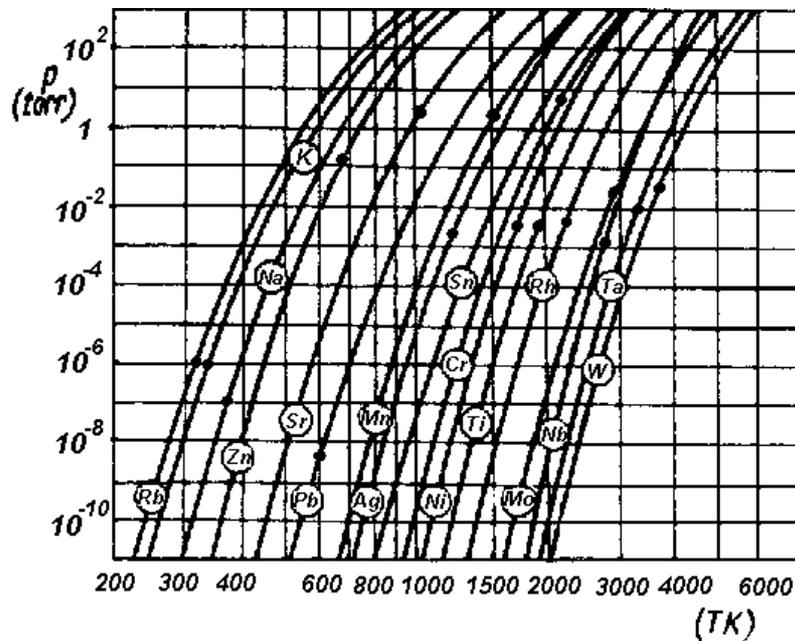


Figura 1: Dependência da temperatura da pressão de vapor para vários materiais. • - Ponto de fusão [51].

É importante destacar que tanto a evaporação quanto a sublimação são utilizadas no processo de deposição de filmes finos.

Para que uma dada molécula possa deixar a superfície de um material, é necessário que a energia cinética da molécula seja maior que a energia de atração entre as moléculas do mesmo material. A energia cinética é determinada pelo movimento térmico das moléculas, logo essa energia cinética aumenta com a temperatura. A evaporação ocorre às custas da energia interna do material. Para prevenir um decréscimo em sua temperatura, calor deve ser fornecido ao material (calor de evaporação interno). Contudo, existe um trabalho adicional feito durante a evaporação em consequência da expansão do volume ocorrida durante a transição para a fase gasosa (calor de evaporação externo).

Em um estado de equilíbrio, isto é, quando a pressão de vapor se iguala a pressão de vapor supersaturado, as quantidades básicas são relacionadas pela equação de Clausius-Clayperon:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{T\Delta V} \tag{1}$$

onde p é a pressão de vapor, ΔV é a variação de volume e T a temperatura absoluta.

O número de partículas com peso molecular M evaporadas por unidade de tempo à uma temperatura T (no equilíbrio) em uma área unitária de um centímetro quadrado, pode ser determinado utilizando-se a teoria cinética, e assim expresso pela equação:

$$N_e = \frac{P_e}{\sqrt{(2\pi MN_A kT)}} = 3.513 \times 10^{22} \frac{P_e^{torr}}{\sqrt{(MT)}} \quad (2)$$

onde p_e é a pressão de vapor e k é a constante de Boltzmann e N_A a constante de Avogadro.

Se o sistema não está em equilíbrio e há uma temperatura relativamente baixa em alguma parte do mesmo, o vapor irá se condensar sobre esta parte e assim se estabelecerão as condições para uma transferência de material entre a fonte de evaporação e um substrato aquecido. A deposição de um filme por evaporação é assim essencialmente um processo de não equilíbrio.

As partículas (átomos ou moléculas) liberadas pelo material sob evaporação viajam pelo espaço com velocidades ao longo de uma linha reta até uma colisão com outra partícula. Para assegurar um caminho direto das partículas que partem da fonte e chegam ao substrato, a concentração de moléculas de gás deve ser baixa, isto é, o espaço deve estar devidamente exaurido. A porção de partículas (átomos ou moléculas do material) espalhadas pelas colisões com átomos ou moléculas de gás residual é proporcional a $(1 - \exp(-d/\lambda))$ onde d é a distância entre fonte e substrato e λ é o livre caminho médio entre as partículas.

Para o ar em 25° C λ está na faixa de 50 a 5000 cm em pressões na faixa de 10^{-4} a 10^{-6} torr. Assim, nas dimensões dos aparatos comuns (dezenas de centímetros), para se evitar uma considerável dispersão das partículas é necessário uso de pressões na faixa de 10^{-5} torr. Além disso, como o substrato não é bombardeado somente por partículas da substância evaporada, mas também por partículas do gás residual, a necessidade de valores muito baixos para as pressões de trabalho é bem maior.

O número de partículas evaporadas por unidade de tempo de uma área unitária de superfície do material com peso molecular M é dada pela equação (2).

O número de partículas que acabam incidindo sobre o substrato também depende da configuração geométrica do sistema, entretanto esse número é proporcional a quantidade N_e . Simultaneamente, com as partículas do material que foi evaporado, um certo número de partículas de gás residual chegam ao substrato, do qual uma fração, determinada pelo

também chamado coeficiente de adesão s , podem ser adsorvidas sobre o substrato. O número de partículas que incidem sobre o substrato é dado por:

$$N_e = 3.513 \times 10^{22} \frac{P_a}{\sqrt{(M_a \cdot T_a)}} \quad (3)$$

onde p_a é a pressão de gás em equilíbrio na temperatura T_a . Disto segue que os requisitos de pureza extrema do filme impõem o uso de pressões na região de ultra alto vácuo, isto é, menores que 10^{-8} torr.

A pureza e a morfologia de filmes pode ser influenciada pela pressão de gás residual, taxa de evaporação, e também pela temperatura e estrutura do substrato. Isto significa que para a formação de filmes com propriedades reprodutíveis, é necessário que estes parâmetros sejam constantes e, é claro, mensuráveis.

Neste ponto cabe apresentar um esquema que representa a influência da pressão sobre a densidade do gás, o caminho livre médio, as taxas de incidência e os tempos de formação de uma monocamada. A ampla faixa de pressões apresentadas no esquema da figura 2 cobre praticamente toda a pesquisa em filmes finos.

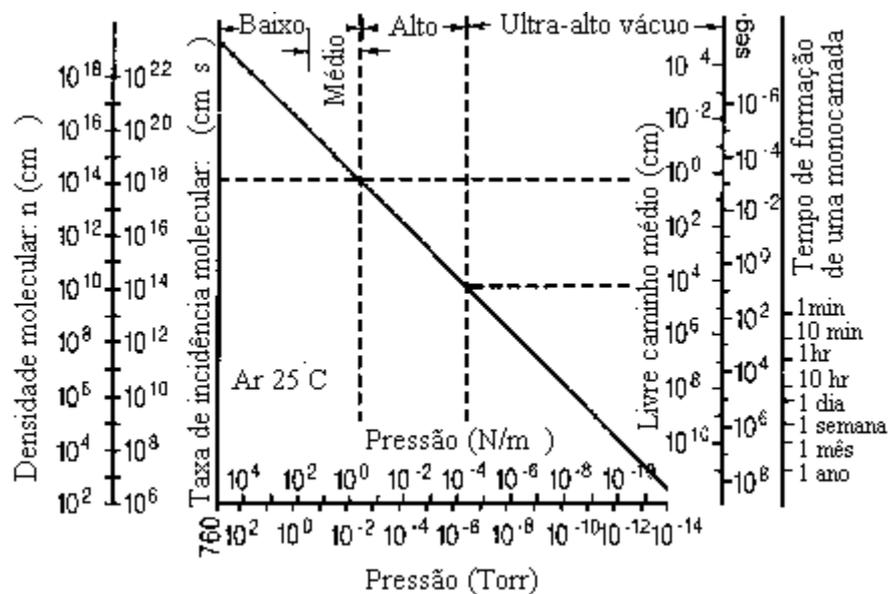


Figura 2: Densidade molecular, taxa de incidência, caminho livre médio, e tempo de formação de uma mono-camada em função da pressão [52].

A escala de pressão é arbitrariamente subdividida nos correspondentes domínios de baixo, médio e ultra alto vácuo, cada um destes domínios caracteriza-se por requisitos

diferentes em relação ao equipamento de vácuo (por exemplo, bombas, medidores, válvulas, juntas, alimentadores, etc). Por exemplo, a deposição de um filme através de evaporação requer uma pressão entre os regimes de alto vácuo e ultra alto vácuo, enquanto que na deposição por sputtering (pulverização) ou na deposição química de vapor, a pressão encontra-se entre as faixas de médio e alto vácuo. Em instrumentos analíticos como, por exemplo, os microscópios eletrônicos operam com pressões na faixa de alto vácuo, e os equipamentos de análise de superfície com rigorosos requisitos de limpeza são operativos somente em ultra alto vácuo.

O número de partículas na deposição em vácuo depende da configuração geométrica do sistema, isto é, da forma e posição relativa entre a fonte de evaporação e o substrato. Se a fonte é aproximadamente puntual e o substrato é plano (figura 3), a espessura do filme (depositado em um certo tempo) decresce com o quadrado da distância.

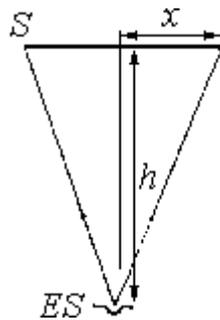


Figura 3: Ilustração esquemática para a determinação da distribuição de espessura: ES - fonte de evaporação; S - substrato [51].

A maior espessura t_0 é obtida no centro, a uma distância h da fonte, e diminui com x , sendo obtida através da fórmula:

$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{x}{h}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}} \quad (4)$$

Se a substância é evaporada de um plano de emissão comparativamente pequeno sobre um plano paralelo, a fórmula relevante é

$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{x}{h}\right)^2\right]^2} \quad (5)$$

Considerando h suficientemente grande em relação ao tamanho do substrato, a homogeneidade do filme pode ser garantida. Esta característica é apresentada pelo aparato de evaporação, UMS 500 P Balzers, disponível no laboratório de filmes finos do Instituto de Física da UFRGS, que será descrito em detalhes mais adiante.

O aparato de evaporação

As condições apropriadas para a fabricação de filmes por evaporação térmica não são facilmente obtidas, portanto o aparato utilizado neste método assume uma posição de destaque. Assim serão apresentadas aqui algumas características importantes desses equipamentos.

Na evaporação de filmes finos em ultra alto vácuo a eficiência dos sistemas utilizados depende de algumas características especiais, tais como:

- a) Um limiar de pressão suficientemente baixo;
- b) Obtenção suficientemente rápida do limiar de pressão a partir da pressão atmosférica;
- c) Uma câmara de trabalho não contaminada por vapores orgânicos;
- d) Uma câmara de trabalho espaçosa e de fácil acesso;
- e) A possibilidade de instalação de um número suficiente de alimentadores na câmara de deposição e também a possibilidade de movimentar algumas peças no interior da câmara.

Os primeiros dois requisitos são alcançados através do uso de bombas de alto vácuo com velocidades de bombeamento suficientemente grande e com tubos de conexão entre a bomba e o espaço a ser exaurido o mais curto e largo quanto possível. Entre as bombas mais usadas estão as bombas difusoras de metal-óleo com óleo mineral de alta qualidade como fluido de trabalho e as bombas rotativas para o pré-vácuo. A penetração dos vapores de óleo na câmara de trabalho é prevenida pela inserção de armadilhas (traps) apropriadas (aletas refrigeradas por água ou nitrogênio líquido) sobre a bomba.

A obtenção do baixo limiar de pressão requer uma vedação suficientemente boa do sistema e o uso de materiais apropriados para baixas pressões de vapor. O melhor material para a construção da câmara de deposição é o aço inoxidável 316L. Os selos de vedação em aparatos comuns são feitos de borracha. Em aparatos de maior demanda os selos de vedação são feitos de Viton, que podem ser desgaseificados em temperaturas acima de 150° C, e em aparatos de ultra alto vácuo somente selos de vedação de metal devem ser usados, normalmente estes selos são feitos de cobre ou de ouro.

Uma câmara de trabalho normalmente é composta por duas partes. A parte superior da câmara é móvel e denominada sino da câmara (bell jar). Geralmente o sino da câmara possui janelas para inspeção visual e um sistema hidráulico ou mecânico responsável pela abertura da câmara. Na base da câmara de trabalho estão localizados os alimentadores do sistema (elétricos e mecânicos-para a transmissão do movimento rotativo ou translacional no vácuo) e com ramos para a conexão de um medidor de vácuo, espectrômetro de massa, ou outros dispositivos auxiliares. A câmara de trabalho normalmente possui válvulas que controlam a entrada de gases, uma balança de quartzo e um sistema de refrigeração composto por tubos geralmente presos ao revestimento externo do sino da câmara.

Nesta altura cabe salientar também alguns detalhes a respeito dos tipos de fontes de evaporação utilizadas que integram o aparato de evaporação, e também assumem um papel de destaque na fabricação do filme por evaporação em ultra alto vácuo.

Um dos tipos de fonte de evaporação normalmente utilizados em aparatos de ultra alto vácuo dedicados a fabricação de filmes finos são as fontes de evaporação aquecidas resistivamente. Neste tipo de fonte o material a ser evaporado é colocado em contato com um resistor que é aquecido pela passagem de uma corrente elétrica (efeito Joule). Esse resistor é normalmente constituído por um material com alto ponto de fusão, tal como o tungstênio, tântalo ou molibidênio e em alguns casos pode ser recoberto com um material isolante, tal como a alumina (Al_2O_3), para evitar o contato elétrico entre o resistor e o material a ser evaporado.

São freqüentemente utilizados resistores em forma de filamentos helicoidais, botes e cadinhos. Esse formato depende dos detalhes de construção das fontes bem como dos tipos de material que se deseja evaporar. Entretanto, as fontes de evaporação aquecidas resistivamente incluem como desvantagens a possível contaminação por cadinhos, aquecedores e suportes do material a ser evaporado além dos limites de níveis de potência

de entrada, que são em geral relativamente baixos. Assim, as fontes de evaporação com aquecimento resistivo criam dificuldades na deposição de filmes com alta pureza ou na evaporação de materiais com altos pontos de fusão em taxas apreciáveis. Uma alternativa para se contornar estas desvantagens é a técnica de evaporação em vácuo que utiliza o aquecimento por canhão de elétrons na evaporação dos materiais. Este tipo de fonte de evaporação, representada na figura 4, é largamente empregada no preparo de filmes altamente puros.

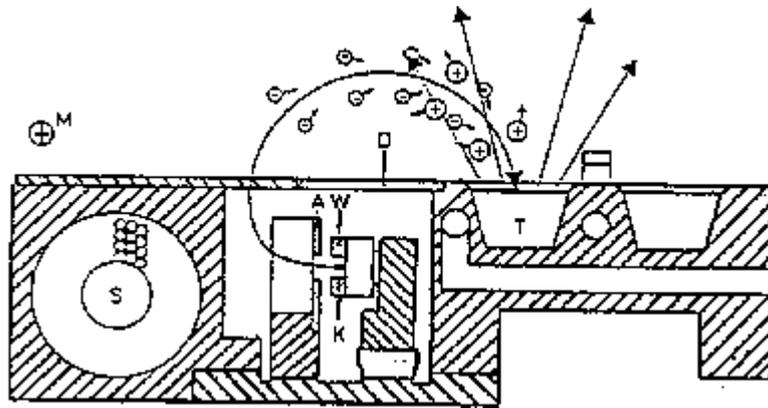


Figura 4: Diagrama esquemático do canhão de elétrons utilizado como fonte de evaporação [53].

Em princípio, este tipo de fonte permite a evaporação da maioria dos materiais em qualquer taxa. Em geral, a carga evaporante (material) é posta em um cadinho refrigerado por água ou na depressão de um coração de cobre também refrigerado por água. A pureza do material é assegurada porque somente uma parte do material é fundida ou sublimada tal que o cadinho efetivo é o material residual não fundido próximo ao coração refrigerado. Por essa razão não há contaminação do evaporante pelo material que constitui o cadinho, em geral o cobre (Cu). Unidades de fontes múltiplas permitem a deposição seqüencial ou paralela de mais de um material.

Na maioria das configurações comuns de canhão fonte, não há visão em linha direta entre a fonte de onde são emitidos os elétrons e o substrato. Isto evita uma possível contaminação do filme por algum material desprendido do filamento ou de alguma outra parte do canhão fonte. O potencial do conjunto cátodo-filamento é negativo em relação a um ânodo vizinho que está aterrado e serve para acelerar os elétrons emitidos do cátodo. Além disso, é aplicado um campo magnético, que serve para deflexionar o feixe de

elétrons em um arco circular de 270° e focalizá-lo sobre a carga evaporante posta no cadinho.

A maioria dos aparatos de evaporação eficientes, possuem as características acima citadas. Entretanto, a medida que a tecnologia avança são acrescentadas novas unidades aos aparatos bem como modificadas as unidades já existentes a fim de que se possa melhorar a qualidade e a eficiência na fabricação dos filmes.

UMS-500 P Balzers

As amostras de filmes de metal granular deste trabalho foram preparadas por evaporação em ultra alto vácuo, utilizando a câmara de deposição (UMS-500 P Balzers - Figura 5), do Laboratório de Filmes Finos do IF-UFRGS, que permite a co-deposição de até três tipos de materiais diferentes [53].

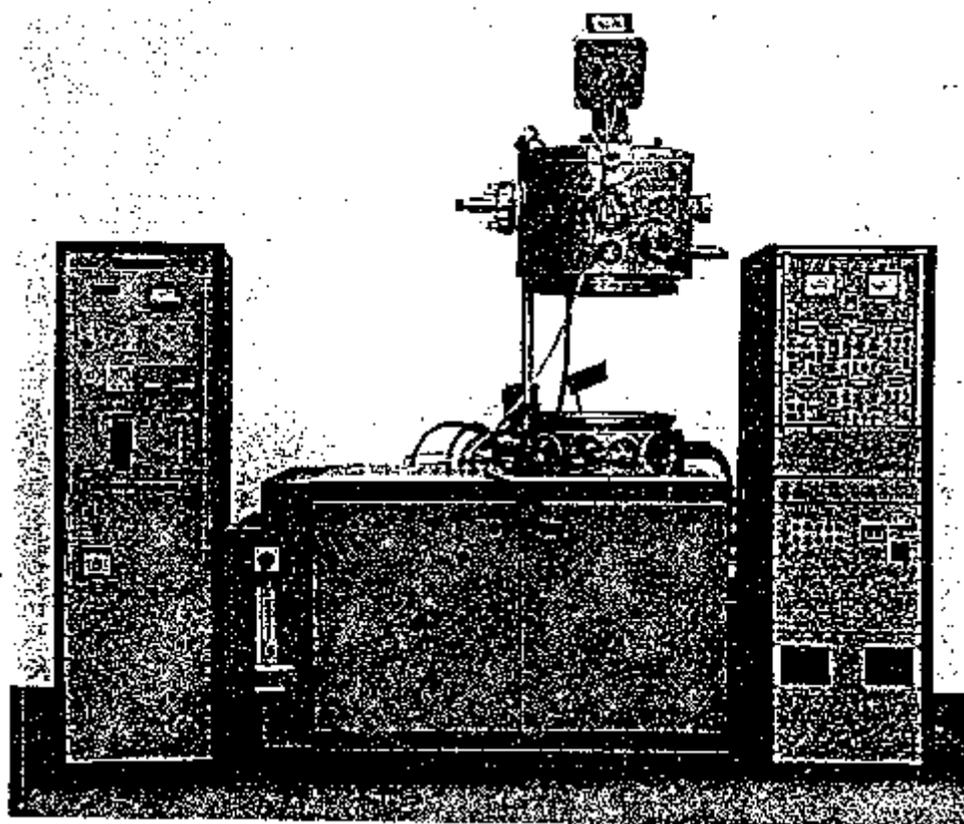


Figura 5: Equipamento, UMS 500P Balzers, dedicado a fabricação de filmes finos em ultra alto vácuo [53].

O sistema UMS foi especialmente desenvolvido para processos de vácuo que requerem uma pressão de trabalho que vai além dos limites de sistemas de alto vácuo convencionais mas que requerem um tempo de evacuação semelhante aos dos sistemas convencionais. O aparato de evaporação UMS 500 P Balzers conta com um sistema capaz de realizar o aquecimento da câmara (bake-out) que por sua vez auxilia na desgaseificação do sistema. Esses “aquecedores” são montados no interior das paredes da câmara e nas proteções (shields) de maneira a compor três zonas independentes de aquecimento. Isso permite que se faça tanto o aquecimento de todo o sistema quanto o aquecimento de uma zona particular do sistema UMS 500 P. A eficiência e o curto tempo de evacuação da câmara de trabalho devem-se ao sistema de bombeamento que combina adequadamente as bombas turbomolecular e de sublimação de titânio, utilizadas em conjunto com o sistema de bake-out (aquecimento) da câmara da UMS 500 P Balzers.

A câmara de trabalho é composta pelo sino, onde estão localizados os porta amostras e as janelas para inspeção visual e pela base, onde se localizam os alimentadores elétricos e mecânicos. Além disso, a câmara possui um sistema de refrigeração formado por tubos refrigerados por água e presos diretamente às paredes da câmara. O sino da câmara é erguido através de um sistema pneumático que garante um movimento suave e livre de vibrações.

Os painéis que compõem o sistema podem ser abertos ou removidos, o que caracteriza uma excelente acessibilidade ao sistema de bombeamento e às instalações das fontes de alimentação. O sistema UMS 500 P Balzers permite o controle de formação de vácuo no interior da câmara bem como de todo o processo de fabricação do filme. Entre as unidades do sistema responsáveis pela monitoração do processo destacam-se as que controlam o tipo de material evaporado, a espessura do filme depositado, a temperatura e a pressão no interior da câmara de trabalho. A monitoração do tipo de material a ser depositado sobre o substrato é realizada por um espectrômetro de masa quadrupolar (quadrupole mass gauge-QMG 420). A unidade eletrônica que monitora a espessura do filme depositado é composta por um oscilador cujo sensor é um cristal de quartzo localizado próximo ao substrato e onde parte do material evaporado se deposita. A quantidade de material depositado sobre o cristal de quartzo provoca uma variação na frequência do oscilador. O sinal proveniente do oscilador é convenientemente processado e na saída dessa unidade se lê a espessura do filme em ângstrons.

Conforme o que foi apresentado na secção referente aos aparatos freqüentemente utilizados na fabricação de filmes em ultra alto vácuo, se pode concluir que o sistema UMS 500 P Balzers é capaz de produzir as condições físicas apropriadas para a produção de filmes finos com alto grau de pureza. Entretanto, além dessas razões, a possibilidade de controle das taxas de evaporação de cada material separadamente e a disponibilidade do equipamento foram decisivas na escolha do método de evaporação em ultra alto vácuo para a fabricação das amostras granulares deste trabalho.

1.2 Crescimento de filmes

O estudo da técnica de evaporação em vácuo e da formação dos filmes é importante para entendermos algumas características das amostras de filmes finos de metal granular utilizadas neste trabalho. Assim, em continuidade, abordaremos resumidamente os estágios e os mecanismos envolvidos na formação de filmes.

Na observação da formação dos filmes finos se pode distinguir três mecanismos diferentes de condensação do filme. Dependendo do tipo de interação entre os átomos do filme em crescimento e entre os átomos do filme e do substrato, a formação do filme pode ser classificada dentro dos seguintes mecanismos (Figura 6):

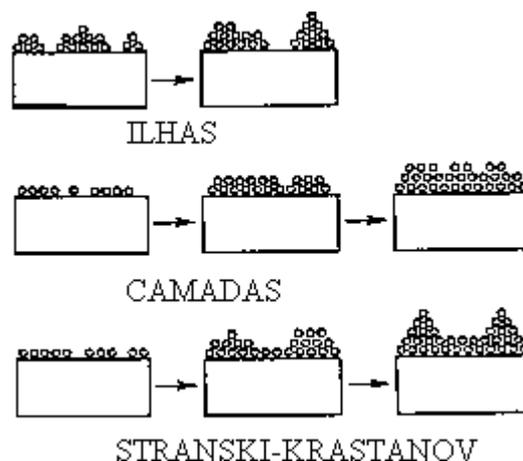


Figura 6: Modos básicos de crescimento dos filmes [52].

(a) Mecanismo de nucleação tri-dimensional, formação crescimento e coalescência de ilhas (mecanismo Volmer-Weber), figura 6(a);

(b) Mecanismo de crescimento camada por camada (mecanismo de van der Merwe), na figura 6(b);

(c) Mecanismo de adsorção de uma monocamada e a subsequente nucleação do tipo ilha no topo desta camada (mecanismo Stranski-Krastanov), figura 6(c).

Na maioria dos casos observados ocorre o mecanismo (a), portanto iremos investigá-lo em mais detalhes. Na observação de filmes evaporados diretamente sobre o campo de visão de um microscópio eletrônico [51,52], vemos que o crescimento de um filme normalmente é dividido em três estágios:

(1) Nucleação; período durante o qual pequenos núcleos se formam e são distribuídos estatisticamente (com algumas exceções) sobre a superfície do substrato. As exceções são os núcleos formados em pontos especiais sobre o substrato. Estes pontos caracterizam-se, em geral, por defeitos, degraus e deslocamentos emergentes.

(2) Crescimento de núcleos e formação de grandes ilhas, que frequentemente tem a forma de pequenos cristais (cristalitos).

(3) Coalescência de ilhas (cristalitos) e formação de uma rede mais ou menos conectada contendo canais vazios.

O processo é esquematicamente mostrado na figura 7. (Pode-se notar que a figura 7 mostra núcleos já crescidos pois nos primeiros estágios de sua formação as dimensões dos núcleos está aquém do poder de resolução do microscópio eletrônico).

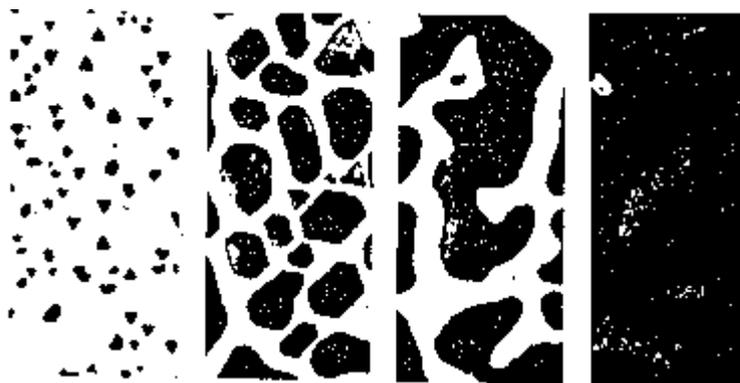


Figura 7: Processos de formação de um filme de prata Ag sobre um substrato de MoS₂ [51].

É importante notar que quando uma certa concentração de núcleos é alcançada as partículas incidentes não formam novos núcleos, mas aderem aos núcleos já existentes ou

às ilhas já formadas. Como nós veremos a seguir, os processos de nucleação, crescimento dos núcleos e coalescência em ilhas separadas tem uma importância fundamental para a formação da estrutura dos filmes, isto é, tamanho dos cristalitos, sua orientação, etc. As considerações mais importantes dos estágios acima citados são apresentados na sequência deste capítulo.

1.2.1 Nucleação

A nucleação, como foi anteriormente mencionado, é o estágio inicial da formação dos filmes no qual pequenos núcleos se formam sobre a superfície do substrato. Assim, é importante que façamos algumas considerações, mesmo que qualitativas, a respeito da nucleação.

Durante este estágio as partículas que são evaporadas da fonte de evaporação e alcançam o substrato, sobre o qual um filme fino é depositado, geralmente perdem parte da energia na incidência. Estas partículas são normalmente atraídas pela superfície do substrato por forças de dipolo e quadrupolo tornando-se, após certo tempo, adsorvidas sobre a superfície (adátomos). As partículas que não foram totalmente acomodadas retêm um certo “excesso” de energia. Devido a este excesso de energia e a energia térmica do substrato, as partículas movem-se sobre a superfície. Esse movimento é chamado de migração ou difusão de superfície. Como a energia de ligação não é a mesma sobre toda a superfície, o movimento de uma partícula partindo de uma posição de adsorção para uma posição adjacente dependerá da superação de uma certa barreira de potencial, conforme ilustra a figura 8. Durante a ocorrência de difusão na superfície, a partícula se afasta do ponto de incidência, por uma distância média X . É importante destacar que, quando dois núcleos adjacentes formados por várias partículas estão tão próximos um do outro que as regiões de difusão das partículas (de diâmetro aproximadamente igual a X) se sobrepõem, a formação de núcleos adicionais pára, pois todas as novas partículas incidentes acabarão por juntar-se às ilhas existentes.

Observa-se que, durante a formação do filme, a taxa de evaporação deve ser suficientemente alta para que se possa assegurar a formação de núcleos condensados, mas por outro lado, uma partícula migrando sobre a superfície pode re-evaporar antes do encontro com outra partícula.

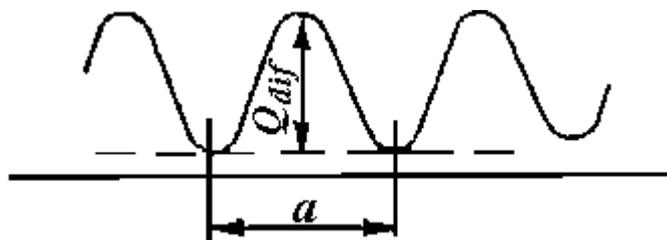


Figura 8: Representação do potencial da superfície de um sólido cristalino ideal, onde Q_{dif} representa a energia que deve ser superada para que a difusão ocorra e a é a distância entre pontos equivalentes sobre a superfície [51].

Um parâmetro importante, é a concentração de partículas individuais sobre a superfície n_1 que, é constante e proporcional ao fluxo de partículas incidentes ($N\downarrow$) vezes o tempo que as partículas permanecem sobre o substrato durante a adsorção para uma duração suficientemente grande da adsorção ($t \rightarrow \infty$). Isto significa que no estado estacionário o fluxo de partículas incidentes $N\downarrow$ é igual ao fluxo $N\uparrow$ de partículas re- evaporadas.

Em taxas de evaporação muito baixas, a concentração de partículas individuais, n_1 , sobre a superfície será também muito baixa e a probabilidade de ocorrer a condensação de núcleos será desprezível. As melhores condições para a formação de núcleos e o subsequente crescimento do filme será em altas taxas de evaporação. Durante a formação e crescimento do filme o processo será, é claro, não estacionário; o fluxo incidente é maior que o fluxo re- evaporante.

A razão entre o fluxo de partículas incidentes e o fluxo de partículas re- evaporadas $N\downarrow/N\uparrow$ é chamada supersaturação e é um parâmetro importante para a condensação do filme fino, como veremos mais adiante.

A condensação de vapor sobre o substrato depende principalmente da razão entre duas quantidades, a saber, da energia de dessorção (Q_{des}), que caracteriza a ligação entre átomos incidentes com o substrato, e do calor de sublimação (Q_s), caracterizando a ligação mútua entre átomos durante a condensação.

Destas duas quantidades podemos estabelecer qualitativamente que:

- (a) Se a energia de dessorção for muito menor que o calor de sublimação ($Q_{des} \ll Q_s$) a condensação ocorrerá sem supersaturação (p/p_e pode ser menor que 1) e a cobertura obtida será alta.

- (b) Se a energia de dessorção for aproximadamente igual ao calor de sublimação ($Q_{des} \approx Q_s$), a condensação ocorre em um nível moderado de supersaturação. Esta é a região na qual a formação de núcleos é satisfatoriamente explicada pela teoria clássica de nucleação baseada nos conceitos termodinâmicos (teoria de capilaridade).
- (c) Se a energia de dessorção for muito maior que o calor de sublimação ($Q_{des} \gg Q_s$), somente coberturas muito pequenas são obtidas para pequenas taxas de evaporação e uma alta supersaturação deve ser usada para efetuar a condensação. A teoria termodinâmica de nucleação heterogênea é dificilmente aplicável aqui e é necessário o uso de uma teoria atomística.

Cabe aqui uma ressalva sobre as teorias empregadas na descrição do processo de nucleação. A teoria de capilaridade possibilita o entendimento de certas leis básicas que governam a formação de filmes finos e também fornece uma idéia qualitativamente correta sobre a influência de fatores particulares sobre o estágio inicial do crescimento do filme. Sua deficiência reside no emprego de conceitos termodinâmicos e quantidades que dizem respeito a sistemas macroscópicos. Estes conceitos podem somente ser empregados nos casos onde os núcleos críticos contém mais que aproximadamente cem átomos. Em muitos casos, contudo, o núcleo crítico tem um raio de várias dezenas de nanômetros e consistem portanto de somente alguns poucos átomos. Em tais casos, é necessário que se empregue uma teoria diferente para a explicação do processo de nucleação e crescimento dos filmes.

Nos casos onde a teoria de capilaridade não se aplica, isto é, quando o núcleo crítico consiste em um número muito pequeno de átomos (normalmente de 1 a 10), são utilizadas as teorias atomísticas para se descrever o processo de nucleação. Nestes casos os núcleos são descritos como pequenos conjuntos de átomos e as ligações individuais entre os átomos são levadas em consideração. Entre as teorias atomísticas destaca-se a teoria desenvolvida por Walton e colaboradores [54], que trata os núcleos como macromoléculas e aplica conceitos de mecânica estatística na descrição do processo de nucleação.

Influência de Fatores Individuais Sobre o Processo de Nucleação

Os principais fatores que influenciam os processos de nucleação e crescimento dos núcleos formados serão destacados aqui, apesar de terem sido abordados nas seções anteriores. Contudo, é necessário mencionar que as teorias de nucleação acima

apresentadas são validas somente para valores da taxa de nucleação (J) no “estado estacionário”, isto é, quando o espaço médio entre os núcleos é maior que o comprimento de difusão X . Quando o espaço internuclear apenas se iguala a X , a densidade dos núcleos alcança um valor máximo. Depois disso, os núcleos crescem somente pela anexação de partículas adicionais por difusão de superfície. Esta densidade de saturação de núcleos é independente da taxa de incidência, os átomos incidentes fornecidos são acomodados instantaneamente, seu momento não é significativo, e o fluxo de partículas incidentes é menor que o fluxo de difusão.

Devido a dependência exponencial de J sobre a energia crítica de formação dos núcleos (ΔG^* ou E_i^*), a taxa de nucleação depende da supersaturação e esta por sua vez depende da temperatura. Como pode-se visualizar a partir da figura 9, J muda rapidamente de valores desprezíveis a valores muito altos. A supersaturação crítica corresponde a uma certa temperatura crítica.

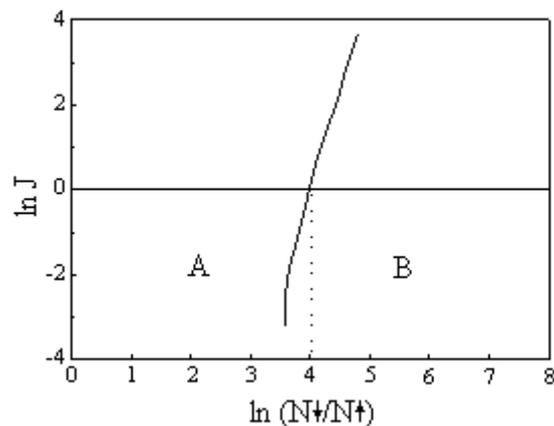


Figura 9: Taxa de nucleação em função da supersaturação: A – região onde não ocorre formação de filme; B – região de formação de filme.[51].

Observa-se que somente aquelas partículas que permanecem adsorvidas sobre a superfície e se condensam, é que tomam parte na formação do filme. Seu número relativo à quantidade total incidente é dado pelo coeficiente de condensação. Este coeficiente decresce com o crescimento da temperatura do substrato e decresce a energia de ligação dos átomos adsorvidos ao substrato. Ela depende também da cobertura e cresce normalmente durante a evaporação e aproxima-se da unidade ao término da cobertura do substrato.

O coeficiente de condensação depende consideravelmente da presença de camadas adsorvidas sobre a superfície do substrato. Em alguns casos, contudo, a adsorção de gases sobre a superfície facilita a condensação (por exemplo, condensação de estanho ou índio sobre vidro é facilitada pela adsorção de oxigênio) [51]. Assim a influência de camadas adsorvidas depende da combinação particular entre o material condensado e o substrato.

Se o coeficiente de acomodação de superfície (α) for menor que 1, a acomodação das partículas sobre a superfície é insuficiente, isto é, um estado de equilíbrio termodinâmico não é atingido. Em tais casos, são observados altos valores para saturação crítica. Este fato sugere que as partículas sobre a superfície conserve uma parte de sua energia, isto é, eles permanecem “quentes” relativamente à temperatura da superfície. Sendo assim a temperatura do substrato, deve ser usada para o cálculo de supersaturação crítica.

A existência de ilhas tri-dimensionais isoladas sobre a superfície do substrato estabelecida por microscopia eletrônica de transmissão (figura 7) indica, a existência de uma barreira de nucleação e o crescimento de ilhas primariamente devido a difusão de superfície. Uma mono-camada bi-dimensional surge somente em casos excepcionais: (a) se a barreira de nucleação é pequena e a energia da partícula é alta, (b) se ocorre nucleação em uma vizinhança restrita do sítio incidente sobre o substrato, isto é, para baixas temperaturas do substrato ou altos pontos de fusão do material evaporado. Quando a última condição é satisfeita, surge uma alta concentração de centros de nucleação (10^{15} cm^{-2}), tal que o filme é aproximadamente contínuo desde o início. A densidade de equilíbrio dos centros para metais depositados sobre substratos isolantes é usualmente 10^{10} até 10^{12} cm^{-2} , que corresponde a variação de 10 até 100 nm de espaçamento. As dimensões das ilhas em um dado estágio de crescimento estão distribuídas em torno de um certo valor médio.

A densidade de centros de nucleação pode ser afetada também por certos agentes externos, isto é, pela presença de cargas elétricas sobre o filme que reduz a barreira de nucleação e cresce a energia de ligação, ou pelo uso da chamada “pré-nucleação”. A última consiste da deposição de uma camada ultra fina (mais fina que uma monocamada) de algum metal (usualmente uma com um alto ponto de fusão) sobre o substrato no qual um filme contínuo de outra substância está para ser depositado. As camadas preliminarmente depositadas facilitam o surgimento de centros de nucleação por causa do crescimento da energia de ligação que é possível pela escolha de uma conveniente combinação de substâncias para alcançar uma cobertura contínua mesmo com uma espessura muito pequena.

Tanto das considerações teóricas termodinâmicas quanto das considerações atomísticas, pode-se derivar a dependência da nucleação com a temperatura do substrato. A diferenciação das equações para os raios dos núcleos críticos com relação a temperatura em uma taxa constante de incidência e substituição de valores típicos resultam em uma derivada positiva, que significa que o tamanho dos núcleos críticos cresce com o crescimento da temperatura. Conseqüentemente, o filme preserva a característica de ilhas até que altos valores são alcançados. Durante a nucleação de metal sobre metal, no qual as vezes não há nenhuma barreira de energia, a barreira pode surgir em uma temperatura elevada (isto é, o filme, que foi originalmente crescido em forma bi-dimensional, é transformado em um filme com uma estrutura de ilhas tri-dimensional).

1.3 Coalescência

O estágio final de formação do filme é a coalescência, que corresponde a união dos núcleos ou ilhas já formadas resultando em núcleos maiores ou, em última instância, em um filme contínuo. O crescimento dos núcleos já foi abordado na secção sobre nucleação, entretanto, é importante destacar que o crescimento das ilhas ocorre principalmente pela difusão de superfície dos átomos que foram adsorvidos e a sua conseqüente conexão à superfície dos núcleos existentes.

As observações da formação de filmes finos, realizadas por microscopia eletrônica de transmissão evidenciaram três mecanismos distintos de ocorrência do fenômeno de coalescência. Estes mecanismos, representados na figura 10, são:

(a) Mecanismo de adesão de Ostwald (Ostwald ripening): Ocorre por causa da diferença na pressão de vapor das partículas pequenas de diferentes raios. Um grande núcleo irá crescer às custas dos pequenos; assim eventualmente os núcleos pequenos desaparecerão completamente. Este processo é lento, contudo é mais importante após a deposição dos filmes finos, isto é, em tratamentos térmicos subsequentes.

(b) Mecanismo de coalescência devido a mobilidade das ilhas: As ilhas menores são, via de regra, mais móveis que as grandes. Este processo é normalmente muito lento, portanto tem pouca influência durante a deposição do filme. Entretanto, se o núcleo consistir de um par de átomos a mobilidade é grande e conseqüentemente a velocidade do processo também é muito maior.

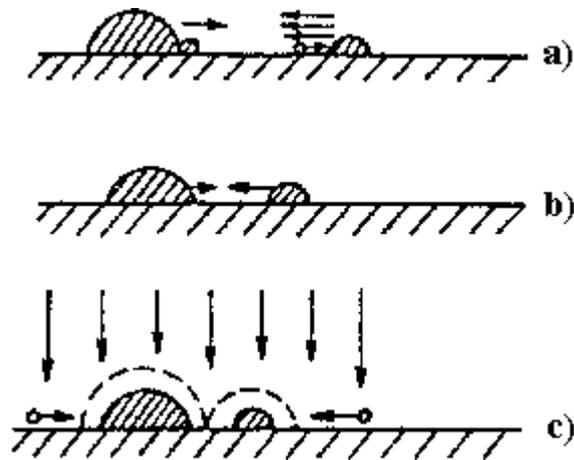


Figura 10: Mecanismos de coalescência: (a) reunião de Ostwald (Ostwald ripening); (b) mobilidade de conjuntos de átomos; (c) coalescência por crescimento [51].

(c) Mecanismo de coalescência por crescimento: Neste mecanismo, se duas ilhas se tocam, elas podem, dependendo da temperatura do substrato e das energias de superfície, tanto reter sua forma quase completamente, o que corresponde a sinterização (aglomeração), quanto apresentar um comportamento líquido e coalescer formando uma única ilha, ver figura 11. As ilhas comportam-se durante a coalescência como duas gotas líquidas. Por este processo, a grande energia interfacial que possui o sistema de ilhas isoladas decresce.



Figura 11: Coalescência de ilhas e subsequente cristalização [51].

Os núcleos que crescem sobre o substrato podem apresentar orientações cristalográficas que por sua vez podem condicionar o crescimento. As ilhas maiores crescem mais rápido e as menores desaparecem devido a coalescência com as maiores. Se observa que, em cada instante existe uma certa distribuição de tamanho das ilhas, e que, esta distribuição não é Gaussiana. Em alguns casos também se pode notar que as ilhas assumem a forma de um cristalito (com pronunciados planos cristalinos) mas comportam-

se como líquido durante a coalescência, após a qual, um novo cristalito se forma. Se estabelece que quando duas ilhas, que tem diferentes dimensões e orientações cristalinas, coalescem, o cristalito resultante assume, via de regra, a orientação da maior. Este fato pode modificar substancialmente a orientação cristalina resultante do filme. Por exemplo, pode ocorrer que um núcleo possua mais do que uma orientação cristalina e que uma delas, digamos a orientação [100] prevaleça sobre a outra, que no nosso exemplo será a [111]. Se, contudo, as condições para o crescimento são melhores para as ilhas com orientação [111], elas terão um tamanho maior quando coalescerem que as ilhas de orientação [100]. Assim as ilhas resultantes estarão orientadas na direção [111], tal que a orientação [111] seja dominante mesmo que a orientação [100] tenha prevalecido durante a nucleação.

Entre os mecanismos de coalescência apresentados, merece destaque, o mecanismo de coalescência por crescimento (c), já que sua ocorrência é bem maior que os mecanismos citados nos itens (a) e (b).

Todas as etapas de formação dos filmes são ricas em vários aspectos que não foram discutidos neste trabalho visto que o nosso objetivo é fornecer uma idéia concisa dos mecanismos envolvidos na fabricação do filme por evaporação térmica em ultra alto vácuo.