

OSCAR ELIECER OJEDA TORO

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ELÉTRICA E MAGNÉTICA DE
CdMnTe OBTIDO POR EPITAXIA DE FEIXE MOLECULAR**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2016

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

O29c
2016

Ojeda Toro, Oscar Eliecer, 1986-

Caracterização estrutural, elétrica e magnética de CdMnTe
obtido por epitaxia de feixe molecular / Oscar Eliecer Ojeda
Toro. – Viçosa, MG, 2016.

xv, 68f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Clodoaldo Irineu Levartoski de Araujo.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.65-68.

1. Magnetismo. 2. Semicondutores. 3. Materias magnéticos
- Condutividade. I. Universidade Federal de Viçosa.

Departamento de Física. Programa de Pós-graduação em Física.
II. Título.

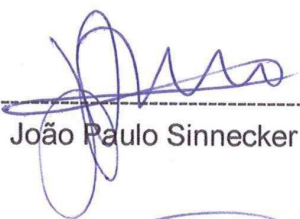
CDD 22. ed. 538.4

OSCAR ELIECER OJEDA TORO

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ELÉTRICA E MAGNÉTICA DE CdMnTe
OBTIDO POR EPITAXIA DE FEIXE MOLECULAR**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Física Aplicada,
para obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

APROVADA: 28 de abril de 2016.



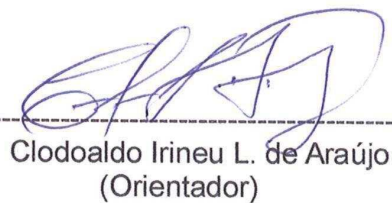
João Paulo Sinnecker



Sérgio Luís de Abreu Mello



Sukarno Olavo Ferreira



Clodoaldo Irineu L. de Araújo
(Orientador)

A la persona más importante de mi vida, mi madre, por ser fuente de amor inagotable...

“Si anhelamos con seguridad y pasión la seguridad, el bienestar y el libre desarrollo del talento de todos los hombres, no hemos de carecer de los miedos necesarios para conquistarlos.”

Albert Einstein

“Make Physics as simple as possible, but no simpler...”
Albert Einstein

Agradecimentos

Agradeço de coração a Deus, quem me escutou nos momentos difíceis e me confortou quando senti a ausência de minha família.

A minha família, que me apoiaram desde longe. Apesar da distância sempre ficaram perto de mim. Minha mãe, meu pai e meus prezados irmãos, brindando-me todo seu amor e força. Também quero agradecer a minha noiva, quem sempre esteve comigo, incluso nos momentos em que pensei que não poderia continuar.

A meu orientador, o professor Clodoaldo, principalmente por acreditar em mim, permitindo-me fazer parte de seu grupo de trabalho. Por me sugerir o tema de pesquisa e estar presente em meus progressos, dedicando parte de seu tempo para esclarecer minhas dúvidas e usar sua experiência para guiar este trabalho.

A meu coorientador, o professor Joaquim, quem corrigiu meus erros no laboratório e me ajudou a interpretar meus resultados. Quem sempre tinha disponibilidade para escutar-me contribuindo com seus conhecimentos.

Ao professor Sukarno, pela sua contribuição neste trabalho, e pela sua paciência quando precisei manipular os equipamentos de laboratório e discutir alguns resultados.

Ao professor Sergio, pelas discussões que sempre esclareciam minhas dúvidas e a todos os professores do departamento de física da UFV que me ajudaram a crescer academicamente.

Ao professor Jorlandio quem realizou as medidas de magnetização no magnetômetro SQUID na UFB.

Ao professor João Paulo por aceitar ler meu texto e participar da banca que avaliou este trabalho.

A meus colegas e companheiros de estudo, especialmente ao Rafael Gonçalves, Renan, Anderson, Emerson, Sylvestre, Rafael Freitas, Thiago, Paulo Victor, Wilson, José, Viviane, Cleyd e Henrique que de um ou outro jeito fizeram parte deste projeto.

À Universidade Federal de Viçosa, ao departamento de física e ao pessoal da secretaria.

À agencia CAPES e à OEA pela ajuda financeira, peça chave na realização de meus estudos e no desenvolvimento deste trabalho.

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xiii
Resumo	xiv
Abstract	xv
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica.	3
2.1 Introdução aos semicondutores.	3
2.1.1 Bandas de energia em cristais.	3
2.1.2 Metais, semicondutores e isolantes.	5
2.1.3 Semicondutores intrínsecos	6
2.1.4 Semicondutor extrínseco.	7
2.2 Princípios do magnetismo.	10
2.2.1 Princípio de exclusão de Pauli e as regras de Hund.	10
2.2.2 Propriedades magnéticas dos materiais.	11
2.2.3 Materiais diamagnéticos.	12
2.2.4 Materiais paramagnéticos.	12
2.2.5 Materiais ferromagnéticos.	14
2.2.6 Materiais antiferromagnéticos.	17
2.3 Introdução aos Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD)	19
2.3.1 Condutividade “ <i>hopping</i> ”.	22
2.3.2 Propriedades Magnéticas.	24
2.3.3 Estrutura cristalina da liga ternária $II_{1-x}Mn_xVI$	26
2.3.4 Telureto de Cadmio e Manganês (CdTe e CdMnTe).	28

3	Técnicas Experimentais.	32
3.1	Epitaxia de feixe molecular - MBE.	32
3.2	Difração de raios X - DRX.	35
3.3	Magnetômetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). .	37
3.4	Criostato - dedo frio.	39
3.5	Litografia.	40
4	Medidas de laboratório, resultados e discussões.	43
4.1	Preparação dos filmes de CdMnTe crescidos sobre substrato de Si por MBE.	43
4.2	Medidas de raios X nos filmes de CdMnTe crescidos sobre substrato de Si.	44
4.3	Medidas de magnetização em função da temperatura e em função do campo magnético para filmes de CdMnTe crescidos sobre substrato de Si.	48
4.4	Litografia, medidas de DRX e de espessura dos filmes de CdTe e de CdMnTe crescidos sobre SiO ₂	51
4.5	Medidas de resistência em função da temperatura para amostras litografa- das de CdTe e CdMnTe crescidas sobre SiO ₂	58
5	Considerações finais e perspectivas.	63
	Referências Bibliográficas	65

Lista de Figuras

2.1	<i>Formação de bandas de energia como função da separação dos átomos. Se houver muitos átomos cada nível de energia é dividido em um conjunto quase contínuo de níveis que constituem uma banda [6].</i>	4
2.2	<i>A parte em cinza representa o preenchimento das bandas de condução e valência em um material (A) isolante em $T = 0K$, (B) semicondutor em $T = 0K$ e (C) condutor em qualquer temperatura, do ponto de vista da teoria de bandas, E_{gap} representa a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução [6].</i>	5
2.3	<i>Variação da resistividade em função da temperatura para um material (A) Semicondutor, e (B) Condutor [7].</i>	6
2.4	<i>Representação das bandas de energia, densidades de estados, probabilidade de ocupação de estados e concentração de portadores em um material semicondutor [7].</i>	8
2.5	<i>Rede cristalina bidimensional de Si com impurezas (A) pentavalentes ou doadoras, (B) trivalentes ou aceitadoras [6].</i>	9
2.6	<i>Função de onda para um átomo com dois elétrons.</i>	10
2.7	<i>Configuração do dipolo atômico para um material diamagnético em ausência e em presença do campo magnético $\mathbf{H}$ [8].</i>	13
2.8	<i>Configuração dos dipolos atômicos para um material paramagnético em ausência e em presença do campo magnético $\mathbf{H}$ [8].</i>	13
2.9	<i>Magnetização de um material paramagnético, (A) em função do campo magnético para uma determinada temperatura e (B) em função da temperatura [9].</i>	14
2.10	<i>Material ferromagnético, (A) sem campo magnético externo aplicado, (B) na presença de campo magnético externo e (C) depois de tirar o campo magnético aplicado [8].</i>	15

2.11	<i>Curva de histereses magnética: Magnetização em função do campo para um material fortemente ferromagnético. É mostrada a saturação em ambos sentidos do campo, pontos (2) e (5). A linha do meio representa a evolução da magnetização inicial [10].</i>	16
2.12	<i>Curva da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um material ferromagnético, indicando a temperatura de Curie [9].</i>	17
2.13	<i>Material antiferromagnético (A) em estado natural (sem campo aplicado), e (B) na presença de campo magnético externo [8].</i>	18
2.14	<i>Curva da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um material antiferromagnético, indicando a temperatura de Néel [9].</i>	18
2.15	<i>Representação esquemática de um (A) Semicondutor não magnético, (B) Semicondutor magnético diluído, (C) Semicondutor magnético. (As setas indicam os átomos magnéticos) [33].</i>	19
2.16	<i>Magnetização e resistividade em função da temperatura para o SMD GaMnAs [24].</i>	21
2.17	<i>Temperatura de Curie para diferentes semicondutores magnéticos diluídos, a linha vertical indica a temperatura ambiente [26].</i>	22
2.18	<i>Representação do $\ln(\rho)$ em função do inverso da temperatura, dividido em diferentes regiões de temperatura [27].</i>	23
2.19	<i>Em um material com impurezas magnéticas despolarizado, a energia de interação impureza-elétrons de condução é nula. A configuração de mínima energia para uma integral de troca positiva (negativa) corresponde a um estado polarizado, com acoplamento impureza-elétrons de tipo antiferromagnético (ferromagnético) [2].</i>	25
2.20	<i>Diagrama de fase magnético para $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [35].</i>	26
2.21	<i>Diagrama das ligas ternárias $II_{1-x}Mn_xVI$ e suas estruturas cristalinas [36].</i>	27
2.22	<i>Variação do parâmetro de rede em função da concentração molar x de Mn para SMD formados pelas ligas ternárias $II_{1-x}Mn_xVI$ [12].</i>	28
2.23	<i>Representação esquemática da estrutura cristalina do CdTe [38].</i>	29
2.24	<i>Diagrama de fase do CdTe, reproduzido de [40].</i>	30
2.25	<i>Representação esquemática da estrutura cristalina do CdMnTe [42].</i>	30
2.26	<i>Variação do Gap de energia em função da concentração molar x de Mn para SMD formados pelas ligas ternárias $II_{1-x}Mn_xVI$ [12].</i>	31

3.1	<i>Diagrama do sistema de MBE. (A) Parte externa do sistema com alguns de seus componentes. (B) Parte interna da câmara de crescimento com alguns de seus componentes [45].</i>	33
3.2	<i>Desenho esquemático do interior da câmara de crescimento do sistema MBE, mostrando as três zonas onde ocorrem diferentes fenômenos físicos [47].</i>	34
3.3	<i>Representação esquemática dos processos que ocorrem na superfície do substrato durante o crescimento de um filme mediante a técnica de MBE [46]. . .</i>	34
3.4	<i>Esquema da difração de raios X nos planos cristalinos de um sólido.</i>	35
3.5	<i>Diagrama da difração de raios X para o CdTe policristalino [49].</i>	36
3.6	<i>Representação esquemática do princípio de funcionamento do magnetômetro SQUID. Adaptação de [50].</i>	37
3.7	<i>Representação esquemática do criostato [53].</i>	40
3.8	<i>Ação do revelador sobre uma resina positiva (a zona exposta se dissolve) e sobre uma resina negativa (a zona exposta permanece).</i>	41
3.9	<i>Diagrama das diferentes estratégias de litografia. Em branco representa o substrato, em cinza o filme, e em rosa a resina. Etching se mostra do lado esquerdo, primeiro deposita-se o filme e depois se realiza a litografia. Lift-off do lado direito, deposita-se a resina sobre o substrato e o depósito do filme se faz no meio do processo.</i>	42
4.1	<i>Difração de raios X para filmes de CdMnTe crescidos sobre substrato de Si com diferentes concentrações de Mn.</i>	44
4.2	<i>(A) Difração de raios X para um filme de CdMnTe/CdTe/Si. (B) Zoom do pico correspondente ao CdTe e CdMnTe.</i>	46
4.3	<i>Variação do parâmetro de rede em função da concentração molar de Mn. (A) Para curvas de diferentes ligas da família IIMnVI [12]. (B) Pontos experimentalmente encontrados na linha correspondente ao CdMnTe. . . .</i>	47
4.4	<i>Variação da magnetização em função da temperatura do CdMnTe/Si para concentrações de Mn de 19% e 40%.</i>	48
4.5	<i>Variação da suscetibilidade magnética em função da temperatura do CdMnTe/Si para concentrações de Mn de 19% e 40%.</i>	49
4.6	<i>Variação da magnetização em função do campo magnético à temperatura de 5K para um filme de CdMnTe com 40% de Mn.</i>	50
4.7	<i>Variação da magnetização em função do campo magnético à temperatura de 300K para um filme de CdMnTe com 40% de Mn.</i>	50

4.8	<i>Dispositivo litografado e metalizado com a geometria prevista de fabricação. (A) amostra completa com 4 quadrados de Au e os 4 contatos no meio da amostra. (B) Zoom a escala de 200 μm. (C) Zoom a escala de 50 μm. (D) Geometria de fabricação dos contatos.</i>	52
4.9	<i>Espectros DRX para os filmes crescidos sobre SiO_2 com litografia. (A) Filme de CdTe. (B) Filme de CdMnTe, com 9,5% de Mn.</i>	53
4.10	<i>Diagrama da amostra fabricada litografada. (A) Geometria dos elementos presentes na amostra, os valores de cada um dos elementos correspondem à espessura do elemento (não está em proporção real devido a que a espessura do Cr é de 5 nm e a espessura do CdTe de 1600 nm assim como a espessura do substrato é de 300 μm, apenas estamos tentando dar a conhecer a geometria da amostra). (B) Diagrama em 3D da amostra (escala e proporção real).</i>	54
4.11	<i>Medida de espessura do filme de CdTe. (A) esboço em 2D com dois ponteiros de medida. (B) Imagem em 3D da região medida. (C) Medida do ponteiro vertical em correspondente à medida da espessura do filme de CdTe, 1837 nm.</i>	55
4.12	<i>Medida de espessura do filme de CdMnTe. (A) esboço em 2D com dois ponteiros de medida. (B) Medida do ponteiro vertical correspondente à medida da espessura do filme de CdMnTe, 1362 nm.</i>	56
4.13	<i>Filme de CdTe/SiO_2. (A) Zoom da parte central da amostra depois de tirar a máscara de fotorresister (B) Diagrama da amostra em 3D depois de tirar a máscara de fotorresister.</i>	57
4.14	<i>Filme de CdMnTe/SiO_2 depois de tirar a máscara de fotorresister.</i>	57
4.15	<i>Numeração dos fios usados no dedo frio para a medida de resistência em função da temperatura para os filmes de CdTe e CdMnTe sobre SiO_2. . . .</i>	58
4.16	<i>Curvas de corrente em função da tensão para o CdTe em diferentes temperaturas. (A) Entre 300K e 230K e (B) entre 220K e 180K.</i>	59
4.17	<i>(A) Curvas de corrente em função da tensão para o CdTe na faixa linear. (B) Variação da resistência em função da temperatura para o filme de CdTe.</i>	59
4.18	<i>Variação da resistividade em função da temperatura para o filme de CdTe crescido sobre SiO_2.</i>	60
4.19	<i>(A) Variação da resistência em função da temperatura para. (B) Variação da resistividade em função da temperatura para o filme de CdMnTe com 9,5% de Mn crescido sobre SiO_2.</i>	60

4.20	<i>Variação do logaritmo natural da condutividade em função de $1000/T$ para (A) um filme de CdTe e (B) um filme de CdMnTe com 9,5% de Mn crescidos sobre SiO_2.</i>	61
4.21	<i>Variação do logaritmo natural da condutividade em função da temperatura para um filme de CdTe e um filme de CdMnTe com 9,5% de Mn crescidos sobre SiO_2.</i>	62
5.1	<i>(A) Diagrama de um dispositivo vertical que pode ser fabricado e medido buscando reduzir a resistência dos filmes de CdTe e de CdMnTe em trabalhos futuros. (B) Tentativa de fabricar dispositivos verticais.</i>	64

Lista de Tabelas

4.1	<i>Características do crescimento dos filmes CdMnTe/Si no MBE.</i>	43
4.2	<i>Calculo da concentração de Mn nos filmes de CdMnTe-Si.</i>	45
4.3	<i>Parâmetros de crescimento dos filmes de CdTe e CdMnTe mediante MBE nos substratos litografados.</i>	53

Resumo

OJEDA TORO, Oscar Eliecer, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2016. **Caracterização estrutural, elétrica e magnética de CdMnTe obtido por epitaxia de feixe molecular.** Orientador: Clodoaldo Irineu Levartoski de Araujo. Coorientador: Joaquim Bonfim Santos Mendes.

Nos semicondutores magnéticos diluídos (SMD) parte dos átomos da rede cristalina são substituídos por átomos magnéticos, tais como, metais de transição (Mn, Fe, Ni, Co, Cr) ou terras raras (Eu, Gd, Er). Esta inserção de íons magnéticos na estrutura induzem comportamento ferromagnético em um semicondutor não-magnético. O caráter magnético dos átomos dopantes vem dos elétrons desemparelhados no ultimo nível d (metais de transição) ou f (terras raras) [12]. Assim, as características semicondutoras e ferromagnéticas coexistem nestes materiais onde as propriedades de carga e de spin dos elétrons podem ser manipulados simultaneamente. Este é um fato potencialmente importante para aplicações tecnológicas. O CdMnTe é um SMD formado pela ligação entre os elementos dos grupos II-VI da tabela periódica, no qual foram introduzidas impurezas magnéticas de Mn substituindo alguns átomos de Cd. Nosso estudo foi iniciado com o crescimento de camadas epitaxiais de CdMnTe com diferentes concentrações de Mn (9%, 19%, 40% e 66%). Medidas de difração de raios-x foram efetuadas para determinar a estrutura cristalina do semicondutor e para estimar a concentração de Mn. Medidas de magnetização em função da temperatura e curvas de histerese magnética foram realizados com um dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID). A presença de características magnéticas foi observada nas amostras a temperaturas baixas para todas as concentrações testadas. Medidas de resistividade foram realizados nos filmes para uma ampla gama de temperaturas entre $5K$ e $300K$. Um comportamento típico paramagnético foi observado a temperaturas elevadas (acima de $40K$). Processos de condutividade tipo hopping foi verificado em temperaturas abaixo de $40K$ para filmes com concentração de 9% de Mn.

Abstract

OJEDA TORO, Oscar Eliecer, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, april, 2016. **Structural, electrical and magnetic characterization of CdMnTe obtained by molecular beam epitaxy.** Adviser: Clodoaldo Irineu Levartoski de Araujo. Co-Adviser: Joaquim Bonfim Santos Mendes.

In diluted magnetic semiconductors (DMS) part of the atoms in the lattice have been replaced by magnetic atoms, such as, transition metals (Mn, Fe, Ni, Co, Cr) or rare earths metal (Eu, Gd, Er). This insertion of magnetic ions on the lattice did in order to induce ferromagnetic behavior in a semiconductor non-magnetic. The magnetic character of dopant atoms comes from unpaired electrons in the outer levels d (transition metal) or f (rare earth) [12]. Thus, the semiconductor and ferromagnetic characteristics coexist in these materials where the property of charge and spin of the electrons can be simultaneously manipulate. This is the potentially important fact for technological applications. The CdMnTe is a DMS formed by the bond between elements of II-VI groups of the periodic table, where it was introduced magnetic impurities of Mn replacing some Cd atoms. Our study was initiated with the growth of epitaxial layers of CdMnTe for different concentrations of Mn (9%, 19%, 40% and 66%). Measurements of X-ray diffraction were made to determine the crystalline structure of the semiconductor and for to estimate the concentration of Mn. Magnetization measurements in function of temperature and magnetic hysteresis curves were performed with a superconducting quantum interference device (SQUID). The presence of magnetic order in our samples was observed at low temperatures for all the concentrations tested. Resistivity measurements were performed in the films for a wide range of temperatures between $5K$ and $300K$. The typical paramagnetic behavior was observed at high temperatures (above $40K$). The conductivity due hopping processes is checked at temperatures below $40K$ for the films with concentration of 9% of Mn.

Capítulo 1

Introdução

Nos dispositivos eletrônicos atuais, semicondutores e materiais magnéticos são complementares, os semicondutores são utilizados nos microprocessadores, para gerir a informação que está sendo utilizada no momento, e os materiais magnéticos são aplicados no armazenamento de informação de maneira permanente. Portanto, dentro de um dispositivo estes diferentes tipos de materiais trocam informação continuamente. Fabricando-se um material tanto com as propriedades dos materiais semicondutores como com as propriedades dos materiais magnéticos simultaneamente, poder-se-ia evitar a troca continua de informação, o que permitiria desenvolver dispositivos mais rápidos, eficazes e com menor consumo de energia.

Este novo material teria suas propriedades magnéticas e de transporte acopladas, de forma que o estado de magnetização do material, que guarda a informação de maneira permanente, modifique as propriedades de transporte, que podem ser lidas rapidamente. Este acoplamento é possível já que o elétron, partícula responsável pela condução elétrica, tem momento angular (spin) e assim o estado magnético do material em que se encontra, pode modificar suas propriedades de condução.

Uma possibilidade de explorar esta forma de acoplamento é utilizar um material magnético para gerar correntes polarizadas em spin, correntes de elétrons com o spin orientado majoritariamente em uma direção [2]. Os dispositivos eletrônicos convencionais estão baseados apenas no controle do fluxo de carga elétrica, mas este novo tipo de tecnologia pode também controlar o fluxo dos spins eletrônicos (denominada “corrente de spin”) dentro do dispositivo, adicionando mais um grau de liberdade: o spin, pelo que

recebe o nome de spintrônica. A palavra spintrônica é um neologismo derivado dos conceitos de “spin” e “eletrônica” que se conhece também com o nome de magnetoeletrônica.

Como o spin de um elétron pode mudar do estado “spin-up” para o estado “spin-down” com velocidade maior que o movimento da carga eletrônica em um circuito, os dispositivos spintrônicos podem funcionar mais rápido e produzir menos calor que os componentes da microeletrônica convencional.

Nesta dissertação, nosso objetivo foi produzir semicondutores magnéticos diluídos (SMD), compostos por CdMnTe, pela técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE) sobre substrato de silício $\langle 100 \rangle$. Foram testadas diferentes doses de dopagem de Mn e estas diferentes doses foram caracterizadas através da técnica de difração de raios X. As propriedades magnéticas e resistivas dos materiais, medidas em função da temperatura, são ferramentas importantes para análise do sucesso da obtenção de magnetismo e dos tipos de transporte eletrônico, a determinadas temperaturas, em tais materiais.

A motivação para o desenvolvimento deste estudo vem da possibilidade de futura utilização destas heteroestruturas no estudo de injeção e transporte de spin em silício [3], uma vez que o descasamento de impedância na interface destas estruturas [4] é potencialmente muito menor do que o encontrado nas interfaces metal ferromagnético/silício. Outra importante vantagem na utilização deste material, vem da possibilidade de diferentes dopagens e consequentemente obtenção de diferentes resistências, característica importante na medida local de injeção de spin [5].

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica.

2.1 Introdução aos semicondutores.

O estudo das propriedades físicas dos materiais semicondutores e suas surpreendentes aplicações no desenvolvimento tecnológico de dispositivos eletrônicos, representam uma das revoluções científico-tecnológicas de maior impacto sobre nossa sociedade. Para ter uma ideia da real magnitude desta revolução pensemos nos transistores, a aplicação tecnológica mais importante dos semicondutores. Qualquer habitante do mundo moderno se encontra rodeado cotidianamente por milhões de transistores. Estão no computador, no televisor, na máquina de lavar, no relógio de pulso, no telefone celular, etc... Um computador pessoal pode chegar a ter alguns bilhões de transistores. Naturalmente, uma coisa é usar esta tecnologia e outra muito distinta é entender como funciona. Este último é o objetivo que persegue esta breve seção.

2.1.1 Bandas de energia em cristais.

A condutividade σ varia enormemente entre isolantes e condutores. O quociente de condutividades entre os melhores condutores (como o cobre, Cu, a baixas temperaturas) e os melhores isolantes é da ordem de $\sigma_{Cu}/\sigma_{isolante} \approx 10^{32}$, representando a faixa de valores mais ampla para uma propriedade física dos sólidos. A enormidade desta faixa constitui um forte indício de que as propriedades de transporte de carga não são suscetíveis a uma explicação baseada em um modelo clássico. Como veremos a seguir, uma adequada explicação para este fenômeno só pode ser proporcionada pela mecânica quântica.

A teoria quântica nos diz que os átomos têm níveis de energia discretos quando estão isolados uns dos outros. Mas, se consideramos um grande número de átomos interligados, a situação muda dramaticamente. Suponhamos um conjunto de N átomos idênticos isolados inicialmente e que são gradualmente aproximados uns aos outros para formar uma rede. Nesta nova configuração observamos as seguintes alterações na estrutura eletrônica:

- Quando os N átomos estão muito próximos, as funções de onda eletrônicas se sobrepõem e a interação entre elas faz com que cada nível de energia seja dividido em N níveis com energias ligeiramente diferentes.
- Em um sólido macroscópico, N é da ordem de 10^{23} , de modo que cada nível é dividido em um grande número de níveis de energia, que se pode considerar como uma banda de energia (Figura 2.1). Os níveis são espaçados quase continuamente dentro desta banda.
- As bandas de energia, também chamadas bandas permitidas, estão separadas umas das outras por intervalos de energias não permitidas, chamados bandas proibidas (*band gaps*). A largura destas bandas depende do tipo de átomo e do tipo de ligação na fase sólida. As bandas são designadas pelas letras s , p , d etc., de acordo com o valor do momento angular orbital do nível de energia ao qual estão associadas.

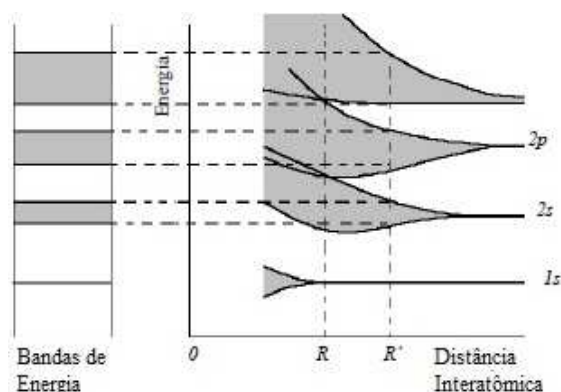


Figura 2.1: Formação de bandas de energia como função da separação dos átomos. Se houver muitos átomos cada nível de energia é dividido em um conjunto quase contínuo de níveis que constituem uma banda [6].

De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, se considerarmos um cristal que consiste de N átomos, cada banda pode acomodar um máximo de $2(2l + 1)N$ elétrons, correspondentes às duas orientações do spin e às $(2l + 1)$ orientações do momento angular orbital. Os estados que compõem estas bandas de energia são ocupados seguindo

o princípio de exclusão de Pauli. Se não fosse pelo princípio de exclusão, os elétrons agrupariam-se em seu estado de energia mais baixa. O estudo das bandas de energia faz possível classificar os diferentes materiais em condutores, semicondutores ou isolantes.

2.1.2 Metais, semicondutores e isolantes.

A Figura 2.2(A) mostra as bandas de energia de um sólido isolante, à temperatura zero absoluto ($T = 0K$). A última banda completamente cheia de elétrons é a banda de valência (BV), acima da banda de valência, em um nível com maior energia, encontra-se a banda de condução (BC) que está completamente vazia (sem elétrons). Se aplicamos campo elétrico, luminosidade, calor, etc., os elétrons da banda de valência são excitados e precisam saltar até a banda de condução que está vazia, pois na própria banda de valência os outros níveis estão ocupados por outros elétrons. Porém, nos isolantes o elétron não pode saltar até a banda de condução, porque a região proibida (*gap de energia*, E_{gap}) entre a banda de valência e a banda de condução é muito grande.

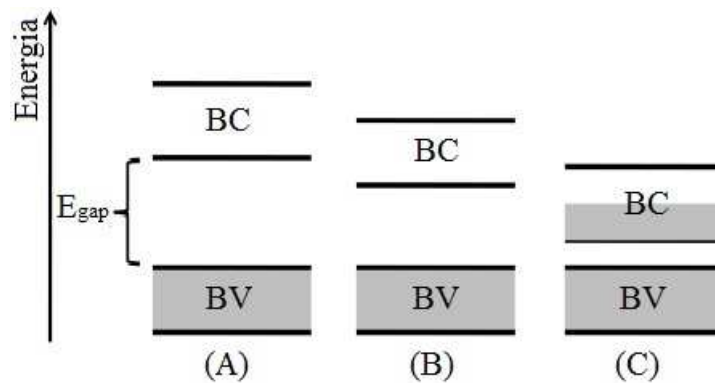


Figura 2.2: A parte em cinza representa o preenchimento das bandas de condução e valência em um material (A) isolante em $T = 0K$, (B) semicondutor em $T = 0K$ e (C) condutor em qualquer temperatura, do ponto de vista da teoria de bandas, E_{gap} representa a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução [6].

Para os sólidos semicondutores (Figura 2.2(B)) à temperatura $0K$, a banda de valência está completamente cheia e a banda de condução completamente vazia, e eles se comportam nesta temperatura como isolantes perfeitos, porém nestes materiais o *gap de energia* é menor que nos isolantes e existe a probabilidade de um elétron saltar da banda de valência até a banda de condução ao ser excitado. Se aumentamos a temperatura do semicondutor, muitos elétrons passarão para a banda de condução, aumentando a condutividade do material e portanto diminuindo sua resistividade. A variação da resistividade em função da temperatura para um material semicondutor é mostrada na Figura 2.3(A).

Por último nos materiais condutores ou metais (Figura 2.2(C)) a banda de valência está completamente cheia e a banda de condução semicheia (existem alguns elétrons), mesmo à temperatura $0K$, desta forma só é necessária uma mínima energia de excitação para que os elétrons na banda de condução saltem para outro estado próximo que esteja vazio, por esta razão estes materiais são utilizados para conduzir a eletricidade. A condutividade dos materiais condutores também depende da temperatura, e estes se comportam como bons condutores para baixas temperaturas, a Figura 2.3(B) mostra a variação da resistividade em função da temperatura para um material condutor. Nota-se que para temperaturas perto do $0K$ o comportamento não é mais linear, e tende para um valor fixo de resistividade próprio de cada material.

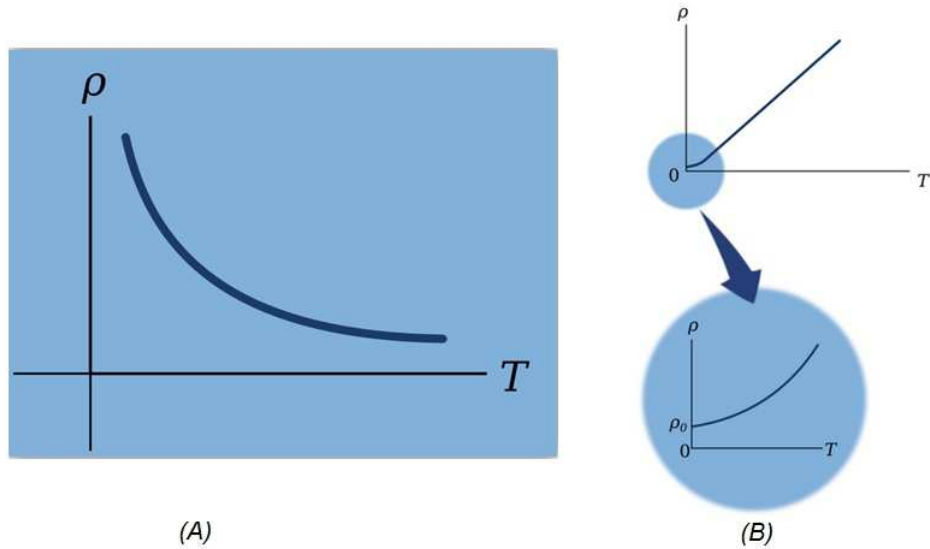


Figura 2.3: Variação da resistividade em função da temperatura para um material (A) Semicondutor, e (B) Condutor [7].

2.1.3 Semicondutores intrínsecos

Alguns materiais semicondutores cristalinos, por exemplo, o silício, formam tal estrutura mediante ligações covalentes entre seus átomos. Ao aumentar a temperatura, alguns elétrons que estão participando da ligação covalente, podem usar parte da energia cinética que adquirem para saltar a banda de energia proibida até chegar à banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. Este processo se chama geração de par elétron-buraco. As energias mínimas requeridas (E_{gap}) são características de cada material e dependem da temperatura do semicondutor.

O processo inverso também ocorre, os elétrons na banda de condução podem perder parte de sua energia em forma de calor, luz ou vibrações no cristal e cair para o buraco na banda de valência. Este fenômeno se chama recombinação de pares elétron-buraco. Os dois processos, tanto de geração como de recombinação ocorrem com igual probabilidade quando o material está no estado de equilíbrio, fazendo que a concentração de elétrons e buracos permaneça constante. Já que os elétrons na banda de condução e os buracos na banda de valência aparecem por pares, a concentração dos dois é igual:

$$n = p = n_i, \quad (2.1)$$

onde n_i é a concentração intrínseca do semiconductor, função exclusiva da temperatura, n é a concentração de elétrons (n° de e^- / unidade de volume), e p é a concentração de buracos (n° de b^+ / unidade de volume). A Figura 2.4(A) mostra o diagrama de bandas, a densidade de estados nas bandas de condução e valência, a probabilidade de ocupação de cada nível de energia e a concentração de portadores nas bandas de condução e de valência.

2.1.4 Semiconductor extrínseco.

Dado que o número de portadores de carga nos materiais semicondutores intrínsecos depende drasticamente da temperatura e dos agentes externos é conveniente para aplicações práticas fabricar matérias com características elétricas específicas, este processo consiste em adicionar de forma controlada impurezas que passam a formar parte da estrutura cristalina substituindo alguns átomos do material semiconductor, o que se denomina dopagem.

O processo de dopagem pode ser realizado incorporando-se impurezas de diferentes tipos (Figura 2.5) à rede cristalina semicondutora, com o objetivo de aumentar o número de portadores, estes semicondutores dopados se conhecem como semicondutores extrínsecos.

Semicondutores tipo N, impurezas doadoras.

Um semiconductor tipo N se obtém dopando um material puro com impurezas que incrementam o número de elétrons na banda de condução, já que adicionam elétrons debilmente ligados aos átomos do cristal. No caso do Si, adicionando átomos pentavalentes (P, As ou Sb) que se incorporam à rede cristalina, substituindo alguns átomos de Si por átomos de impureza, sobra um elétron por cada impureza que não participa de ligações com átomos de Si vizinhos (Figura 2.5(A)). Estes elétrons estão em estados de energia

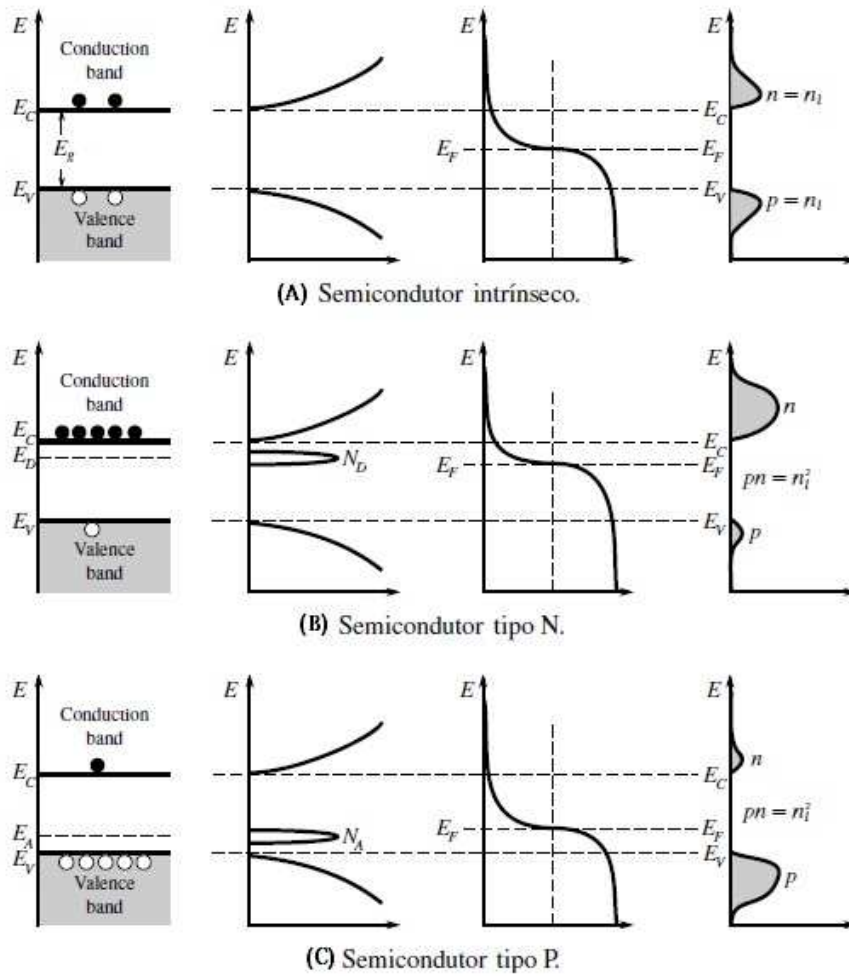


Figura 2.4: Representação das bandas de energia, densidades de estados, probabilidade de ocupação de estados e concentração de portadores em um material semiconductor [7].

que se encontram dentro da banda de energias proibidas, mas muito próximos da banda de condução. É importante lembrar que quando se libera este elétron, não fica vaga na estrutura de ligações para chegada de outro elétron ligado pois a principal propriedade destes elementos pentavalentes é que podem ceder elétrons livres sem criar buracos simultaneamente, por isso são conhecidos como impurezas doadoras quando são incorporados em uma rede semicondutora de Si. Na Figura 2.4(B) pode-se ver os estados adicionados pelas impurezas, com energia E_D . Como a concentração de elétrons é maior que a de buracos, já que o semiconductor intrínseco está dopado com impurezas doadoras, além de aumentar o número de elétrons, diminui o número de buracos pois o grande número de elétrons presentes aumenta a velocidade de recombinação elétron-buraco, respeitando a lei de ação de massas abaixo.

$$p * n = n_i^2. \quad (2.2)$$

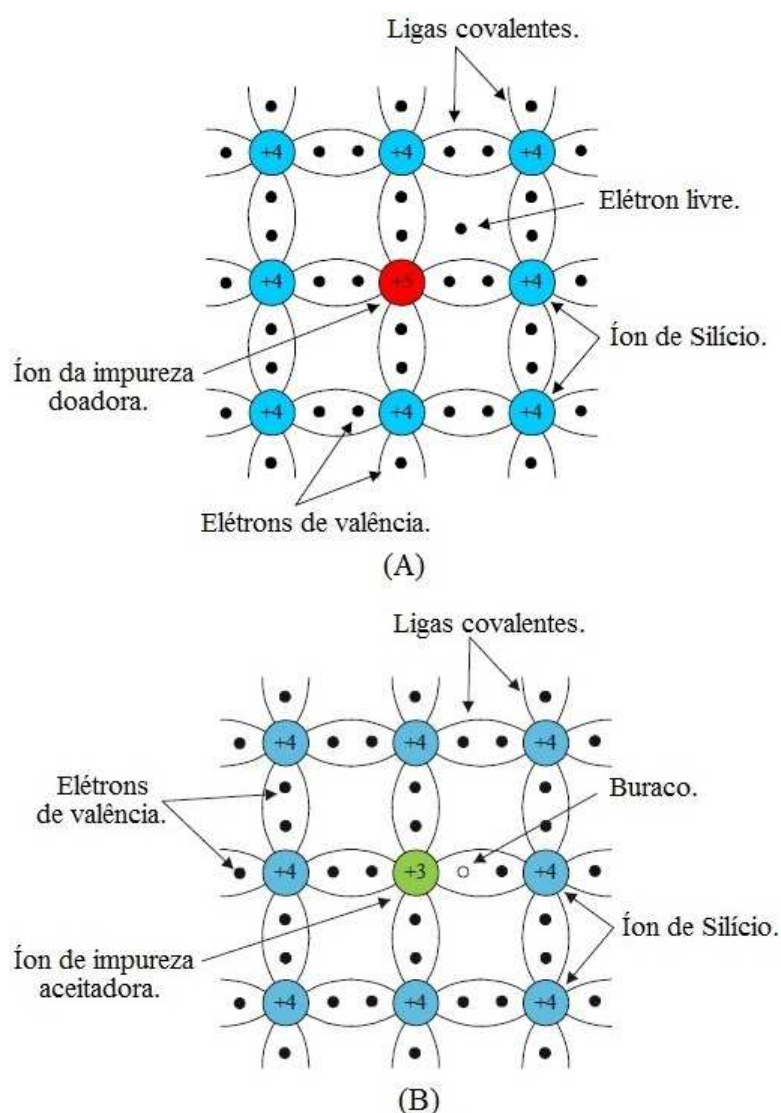


Figura 2.5: Rede cristalina bidimensional de Si com impurezas (A) pentavalentes ou doadoras, (B) trivalentes ou aceitadoras [6].

Semicondutores tipo P, impurezas aceitadoras.

Para o caso de um semicondutor de Si tipo P, impurezas trivalentes (B, Al ou Ga) são adicionadas ao cristal semicondutor (Figura 2.5(B)) para fortalecer a aparição de buracos na banda de valência. Neste caso as impurezas vão gerar estados permitidos na banda de energias proibidas muito próximos da banda de valência, de forma que os elétrons na banda de valência podem alcançar estes estados inclusive em baixas temperaturas, gerando assim buracos na banda de valência. Tais impurezas são conhecidas como impurezas aceitadoras e o semicondutor dopado com estas impurezas como semicondutor de tipo P. Na Figura

2.4(C) são mostrados os estados adicionados gerados pelas impurezas aceitadoras que tem uma energia E_A com concentração de buracos maior que a de elétrons.

2.2 Princípios do magnetismo.

As propriedades magnéticas dos materiais vêm da contribuição dos momentos magnéticos de spin que geram um campo global. As principais fontes de momento magnético em um átomo livre são: o spin do elétron, o momento angular orbital devido ao núcleo atômico e a variação no momento orbital devido à presença de campos magnéticos externos. Para um elétron em um orbital atômico existe um número quântico associado de spin, s , e um número quântico de momento orbital angular, l , que somados para todos os elétrons do átomo dão o momento total orbital, L , e o momento total de spin, S .

2.2.1 Princípio de exclusão de Pauli e as regras de Hund.

O princípio de exclusão de Pauli estabelece que dois elétrons em um átomo não podem ter o mesmo número quântico, este princípio se aplica para os elétrons, e para outras partículas com spin semi-inteiro (férmions), e não se aplica para partículas com spin inteiro (bósons). Vamos supor dois elétrons 1 e 2, que estão nos estados a e b respectivamente. A função de onda para este sistema é mostrada na Figura 2.6.

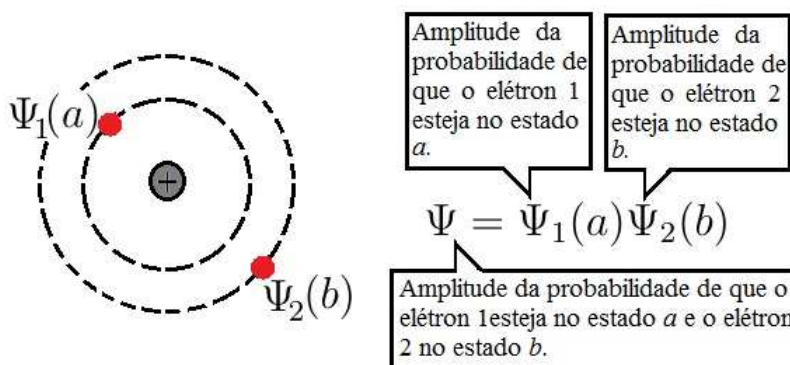


Figura 2.6: Função de onda para um átomo com dois elétrons.

Mas, a função de onda presente na Figura 2.6 não é aceitável porque os elétrons são idênticos e indistinguíveis. Assim temos que usar uma combinação linear das duas possibilidades, pois não é possível determinar qual elétron está em qual estado.

A função de onda para um estado no qual os dois estados a e b são ocupados pelos elétrons pode ser escrita como:

$$\Psi = \Psi_1(a)\Psi_2(b) \pm \Psi_1(b)\Psi_2(a). \quad (2.3)$$

Na Equação 2.3, Ψ é a probabilidade de que a amplitude de ambos estados a e b sejam ocupados pelos elétrons 1 e 2 em qualquer ordem, onde o sinal $(+)$ é requerido para os bósons e o sinal $(-)$ é requerido para os férmions.

O princípio de exclusão de Pauli é parte de uma das observações mais básicas da natureza: as partículas de spin semi-inteiro, devem ter funções de onda antissimétricas, e as partículas de spin inteiro devem ter funções de onda simétricas. O sinal menos na Equação 2.3 obriga à função de onda a desaparecer, se ambos estados são a ou b , isto implica que é impossível que dois elétrons ocupem o mesmo estado quântico.

As regras de Hund explicam como as transições de energia válidas determinam o estado fundamental quando a repulsão elétron – elétron das camadas externas são maiores que a interação spin – órbita. As regras de Hund são:

- Os elétrons mais externos da camada de valência são os que contribuem ao ordenamento dos níveis de energia.
- O estado atômico que maximize o valor de S , será o estado de mínima energia. Do princípio de exclusão de Pauli sabe-se que cada orbital pode ter dois elétrons, um com spin $s = +1/2$, e outro com spin $s = -1/2$. Os elétrons desemparelhados ao se colocarem em diferentes orbitais terão maior distância de separação e menor repulsão elétron – elétron.
- A menor energia do sistema é consequência do maior valor de L . Classicamente quando os elétrons orbitam na mesma direção se obtém o maior valor para L . Nesta situação os elétrons terão menor energia repulsiva, pois se encontram com menor frequência.
- Para átomos onde a camada mais externa está meio cheia ou ainda menos, o momento angular total é, $J = |L - S|$. Isto ocorre quando se consideram deslocamentos dos níveis de energia devido ao acoplamento spin – órbita.

2.2.2 Propriedades magnéticas dos materiais.

Denomina-se susceptibilidade magnética, χ , à constante de proporcionalidade adimensional que indica o grau de sensibilidade à magnetização de um material na presença de

campo magnético.

$$\chi = \frac{M}{H}, \quad (2.4)$$

onde M é a magnetização do material (ou momento magnético por unidade de volume) e H é a intensidade de campo magnético.

A indução magnética $\mathbf{B}$ pode ser calculada mediante:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M = \mu_0 (H + M) = \mu_0 (H + \chi H) = \mu_0 (1 + \chi) H = \mu_0 \mu_r H = \mu H, \quad (2.5)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo, $\mu_r = (1 + \chi)$ representa a permeabilidade relativa do material e $\mu = \mu_0 \mu_r = \mu_0 (1 + \chi)$ a permeabilidade magnética do material.

Os materiais podem ser classificados, dependendo de sua susceptibilidade magnética χ como: diamagnéticos, para os quais $\chi < 0$; paramagnéticos, se $\chi \approx 0$ e ferromagnéticos, se $\chi > 0$.

2.2.3 Materiais diamagnéticos.

Os materiais diamagnéticos repelem o campo magnético, fazendo com que as linhas de campo passem pelo exterior do material. Nestes materiais a disposição dos elétrons de cada átomo é tal que se produz uma anulação global dos efeitos magnéticos. Mas se o material é introduzido em um campo induzido, a substância adquire magnetização fraca e oposta ao campo indutor. A permeabilidade relativa é menor que a unidade e a susceptibilidade magnética é negativa, isto significa que a magnitude da densidade do fluxo magnético no interior de um sólido diamagnético é menor que no vácuo. A Figura 2.7 mostra a configuração do dipolo magnético atômico para um material diamagnético, na ausência de campo não existe orientação preferencial dos momentos magnéticos do material, e na presença de campo magnético externo os dipolos são alinhados na direção oposta à direção do campo [8].

2.2.4 Materiais paramagnéticos.

Para determinados materiais, cada átomo têm um dipolo permanente por conta da eliminação incompleta dos momentos magnéticos de spin e orbital. As orientações destes momentos magnéticos são randômicas na ausência de campo magnético externo, conse-

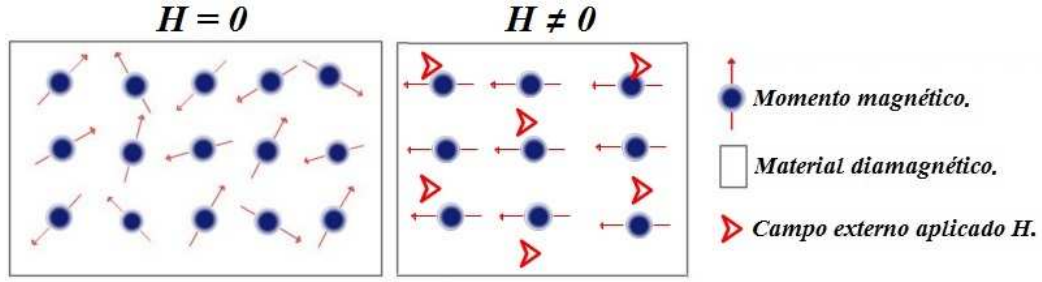


Figura 2.7: Configuração do dipolo atômico para um material diamagnético em ausência e em presença do campo magnético $\mathbf{H}$ [8].

quentemente, a magnetização macroscópica total do material é nula. Na presença de campo magnético se estabelece um balanço entre o alinhamento dos momentos e a desordem térmica, de forma que ao aumentar o campo magnético aplicado, tem-se um maior ordenamento dos momentos magnéticos e portanto uma maior magnetização, que cresce linearmente com o campo magnético $\mathbf{H}$. Mas se a temperatura aumenta, se eleva a desordem e a susceptibilidade paramagnética irá diminuir [8]. Na Figura 2.8 se mostra o comportamento dos dipolos com e sem campo magnético aplicado para um material paramagnético.

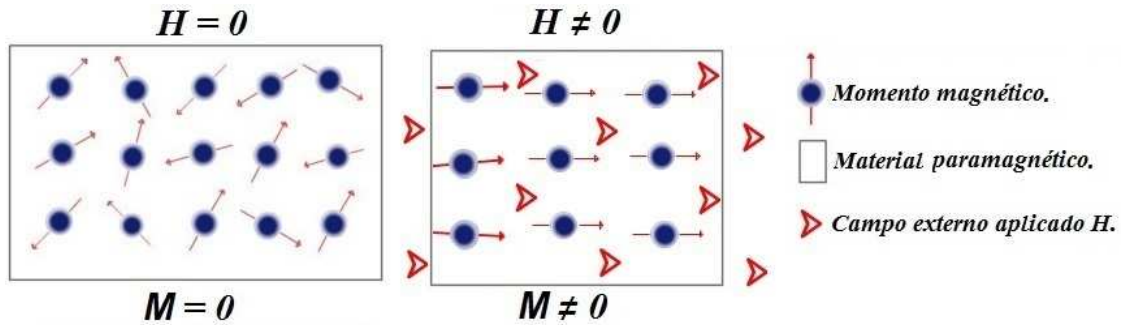


Figura 2.8: Configuração dos dipolos atômicos para um material paramagnético em ausência e em presença do campo magnético $\mathbf{H}$ [8].

Em um material paramagnético a lei de Curie estabelece que a magnetização do material é diretamente proporcional ao campo magnético aplicado e inversamente proporcional à temperatura (Equação 2.6).

$$M = C \frac{B}{T}. \quad (2.6)$$

Onde M é a magnetização resultante, B é a indução magnética, T é a temperatura absoluta e C é a constante de proporcionalidade específica do material, conhecida como a constante de Curie, $C = (\mu^2 N)/k_B$, onde N é o número de spins e k_B é a constante de Boltzman.

A lei indica que o material paramagnético tende a tornar-se cada vez mais magnético ao aumentar o campo aplicado e cada vez menos magnético ao elevar-se a temperatura (Figura 2.9) [9].

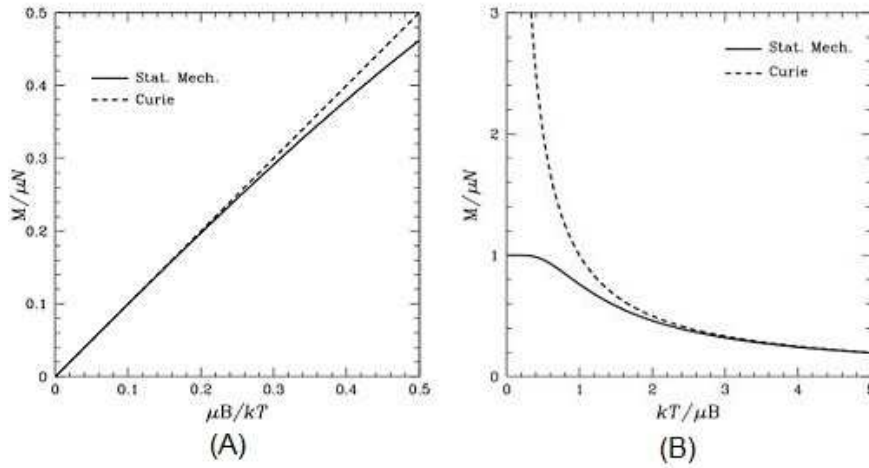


Figura 2.9: *Magnetização de um material paramagnético, (A) em função do campo magnético para uma determinada temperatura e (B) em função da temperatura* [9].

A curva de magnetização em função do campo aplicado é totalmente reversível, portanto segue a mesma linha tanto ao aumentar o campo como ao diminuir o campo.

A lei de Curie só se aplica para temperaturas altas ou campos magnéticos fracos, pois a descrição do fenômeno falha quando os momentos magnéticos se encontram alinhados, ou seja, quando estão próximos da saturação magnética. Neste ponto a resposta da magnetização ao campo aplicado deixa de ser linear. No ponto de saturação a magnetização é máxima e não pode aumentar mais, independentemente de que se aumente o campo magnético ou se reduza a temperatura.

Tanto os materiais diamagnéticos como os paramagnéticos são considerados não magnéticos pois apresentam magnetização apenas na presença de campo magnético externo.

2.2.5 Materiais ferromagnéticos.

Alguns materiais têm momento magnético permanente em ausência de campo externo e apresentam valores grandes de magnetização, estes materiais são chamados ferromagnéticos e os mais comuns são os metais de transição: ferro, cobalto e níquel, e algumas terras raras. Os momentos magnéticos permanentes são o resultado de momentos atômicos devidos ao

spin do elétron, pois a contribuição do momento magnético orbital é pequena em comparação com a contribuição do momento magnético de spin. Interações de acoplamentos geram momentos magnéticos de spin entre átomos próximos, alinhando-se paralelamente uns com outros ainda em ausência de campo externo e dentro de regiões denominadas domínios magnéticos, porém estes domínios se orientam aleatoriamente sem geração de magnetização residual no material (Figura 2.10(A)).

Aplicando-se campo magnético a um material ferromagnético, os dipolos magnéticos se orientam na direção do campo aplicado, desaparecendo paulatinamente os domínios magnéticos até que todos os dipolos se alinhem na direção do campo externo. Esta situação corresponde à máxima magnetização do material, conhecida como magnetização de saturação M_s . Para este ponto também se associa uma densidade de fluxo de campo B_s (Figura 2.10(B)).

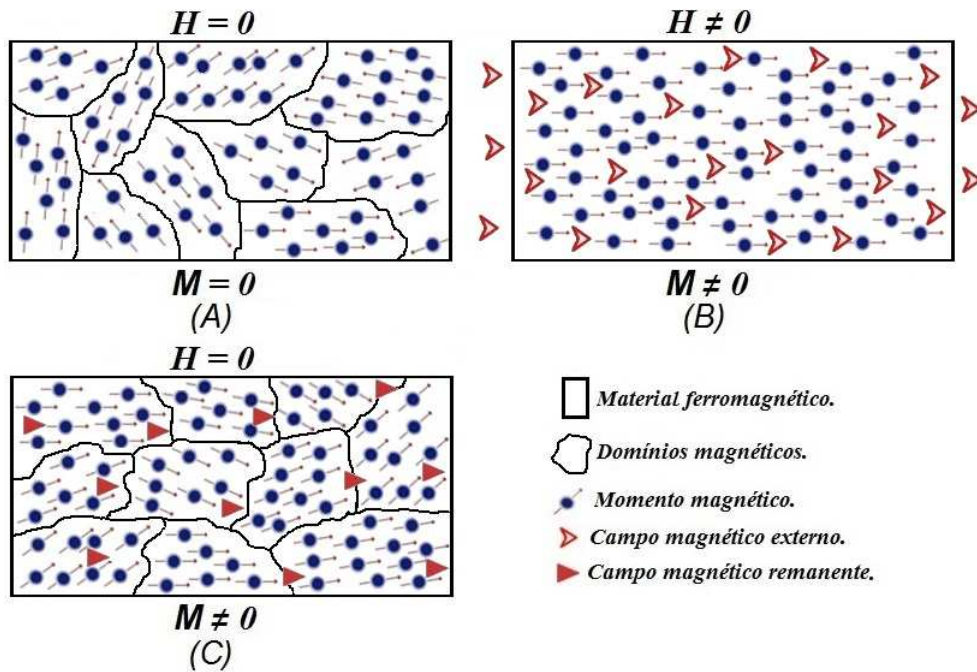


Figura 2.10: Material ferromagnético, (A) sem campo magnético externo aplicado, (B) na presença de campo magnético externo e (C) depois de tirar o campo magnético aplicado [8].

Agora se o campo externo é removido, os efeitos do campo aplicado não desaparecem por completo, permanece uma magnetização remanente, que se origina porque os momentos magnéticos dos domínios não voltam para sua orientação inicial, ficando majoritariamente orientados na direção do campo aplicado (Figura 2.10(C)).

Os materiais ferromagnéticos apresentam curvas bem características de magnetização em função do campo magnético externo e de magnetização em função da temperatura. A Figura 2.11 mostra a curva típica de magnetização em função do campo para um material ferromagnético a determinada temperatura. Esta curva é não linear e irreversível (ao contrário para o caso dos materiais paramagnéticos), a falta de reversibilidade é chamada de histerese magnética.

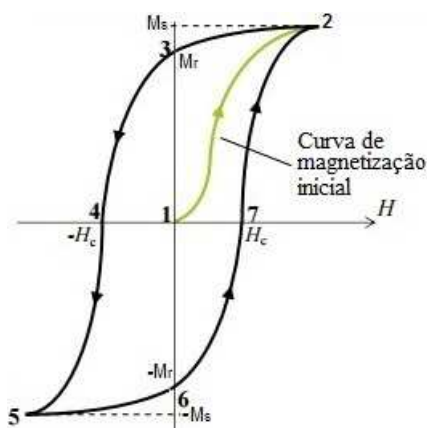


Figura 2.11: *Curva de histerese magnética: Magnetização em função do campo para um material fortemente ferromagnético. É mostrada a saturação em ambos sentidos do campo, pontos (2) e (5). A linha do meio representa a evolução da magnetização inicial [10].*

Na Figura 2.11 se pode ver que iniciando desde o estado desmagnetizado (1), a medida que se aumenta o campo externo H , os domínios magnéticos vão se orientando paralelamente aumentando a magnetização do material, até que todos estejam alinhados e a magnetização seja máxima (2) (magnetização de saturação M_s), um aumento do campo não cria novos dipolos alinhados. Se desde o estado de saturação (2) diminui-se a intensidade do campo H , pode-se observar que o sistema não segue a trajetória prévia, pois os mecanismos de alinhamento de domínios, os movimentos das fronteiras dos domínios e a agitação térmica (fator que tende ao desalinhamento) são mecanismos altamente não lineares. Quando o campo chega a zero (3), o material permanece magnetizado por um campo remanente dentro do material proporcional à magnetização remanente M_r . Aplicando um campo suficientemente grande em direção oposta, o valor da magnetização pode ir novamente para zero (4) e o campo magnético requerido para isto é conhecido como campo coercivo H_c . Ao continuar aumentando o campo nesta direção, produz-se uma nova saturação (5). A partir deste ponto, ao diminuir-se a intensidade do campo aplicado, as situações anteriores repetem-se sobre uma curva simétrica nos pontos (6) e (7).

A temperatura é uma grandeza física que está fortemente relacionada com as propriedades magnéticas dos materiais. Ao aumentar-se a temperatura em um sólido, são incrementadas as vibrações térmicas da rede atômica, o que permite liberdade de giro dos momentos magnéticos atômicos, provocando um desordenamento dos mesmos. Para materiais ferromagnéticos a agitação térmica se opõe às forças de acoplamento entre momentos dipolares atômicos adjacentes, gerando desorientação do dipolo e diminuindo a magnetização de saturação, independente da presença de campo magnético externo. Em um material ferromagnético a magnetização de saturação é máxima para $T = 0K$, aumentando-se a temperatura a magnetização diminui até cair abruptamente para zero, quando o material perde todas suas propriedades ferromagnéticas passando a se comportar como um material paramagnético. A temperatura onde ocorre este efeito é conhecida como temperatura de Curie (T_C) e é característica de cada material. A Figura 2.12 mostra a variação da susceptibilidade magnética em função da temperatura e a temperatura de Curie para um material ferromagnético hipotético.

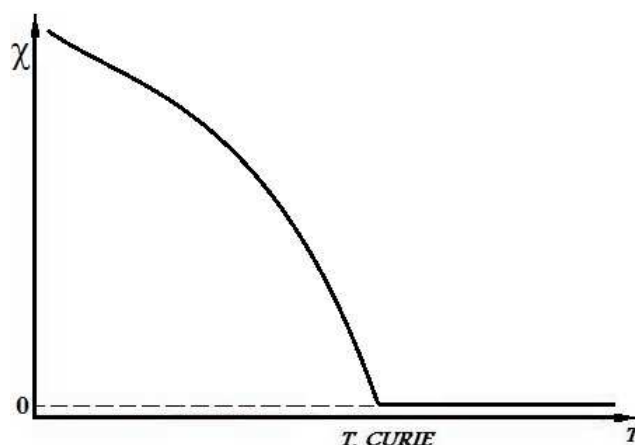


Figura 2.12: Curva da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um material ferromagnético, indicando a temperatura de Curie [9].

2.2.6 Materiais antiferromagnéticos.

Analogamente aos materiais ferromagnéticos, os materiais antiferromagnéticos também estão divididos em domínios magnéticos, tendo um estado natural em que os momentos magnéticos de átomos adjacentes são opostos, de tal forma que não existe um momento magnético resultante (Figura 2.13(A)) [8]. Na presença de campo magnético, a interação antiferromagnética faz que os momentos magnéticos se orientem na mesma direção do campo, mas, em sentidos contrários entre eles, cancelando-se se são do mesmo valor absoluto ou subtraindo-se se são diferentes (Figura 2.13(B)).

Como no ferromagnetismo, a interação antiferromagnética desaparece para altas temperaturas, esta temperatura é característica de cada material e se conhece como temperatura de Néel (T_N). Acima desta temperatura os materiais tem um comportamento tipicamente paramagnético, a Figura 2.14 [9] mostra uma curva típica de susceptibilidade magnética em função da temperatura, para um material antiferromagnético hipotético e sua temperatura de Néel.

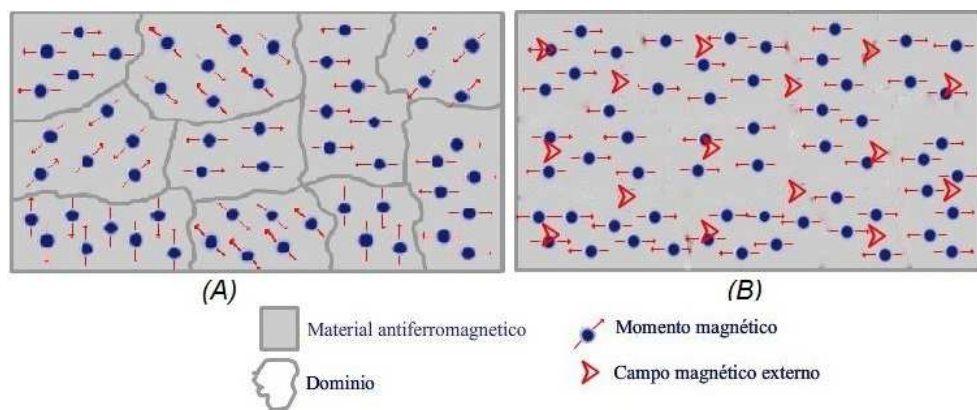


Figura 2.13: *Material antiferromagnético (A) em estado natural (sem campo aplicado), e (B) na presença de campo magnético externo [8].*

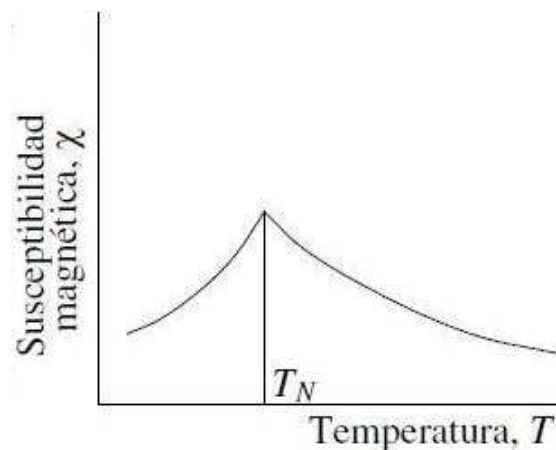


Figura 2.14: *Curva da susceptibilidade magnética em função da temperatura para um material antiferromagnético, indicando a temperatura de Néel [9].*

2.3 Introdução aos Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD)

Semicondutores magnéticos diluídos (SMD) (Figura 2.15(B)), são materiais semicondutores em que parte dos átomos de rede foram substituídos por átomos magnéticos, como por exemplo metais de transição (Mn, Fe, Ni, Co, Cr) ou terras raras (Eu, Gd, Er), inserindo um momento magnético local na rede, com o objetivo de induzir comportamento ferromagnético em um semicondutor anfitrião não magnético (Figura 2.15(A)).

Ohno [33] propôs o método de induzir magnetismo permanente à temperatura ambiente nos semicondutores utilizados habitualmente para o desenvolvimento de circuitos eletrônicos, pela adição de uma pequena fração de átomos magnéticos em uma matriz de um semicondutor. Esta fração deve ser pequena de forma que a estrutura de bandas do material semicondutor permaneça quase inalterada. Nestes SMD, as impurezas magnéticas se encontram em posições substitucionais da rede do semicondutor, isoladas dentro da matriz, separadas por uma grande distância, de maneira que não é possível uma interação direta entre elas.

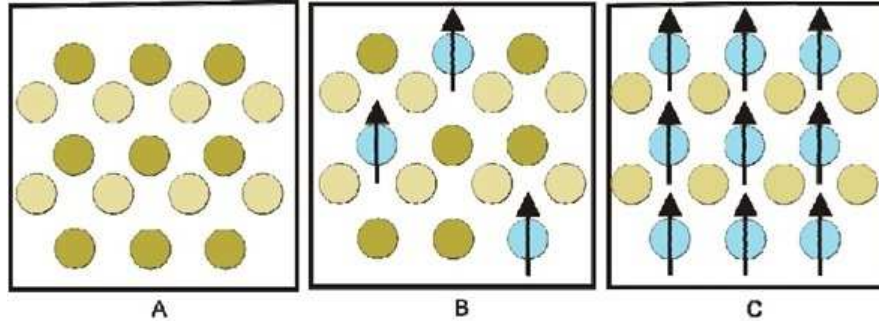


Figura 2.15: *Representação esquemática de um (A) Semicondutor não magnético, (B) Semicondutor magnético diluído, (C) Semicondutor magnético. (As setas indicam os átomos magnéticos)* [33].

O caráter magnético dos átomos dopantes provém dos elétrons desemparelhados dos níveis externos d (metais de transição) ou f (terras raras) [12]. Assim as características semicondutoras e ferromagnéticas coexistem nestes materiais, onde as propriedades de carga e spin do elétron podem ser manipuladas simultaneamente, fato potencialmente importante para aplicações tecnológicas.

Antes da descoberta da magnetorresistência gigante (1988) [13, 14], efeito que marca o surgimento da spintrônica, já tinham sido feitos estudos de materiais buscando manipular

a carga e o spin do elétron simultaneamente, combinando propriedades semicondutoras e magnéticas no mesmo dispositivo. Os semicondutores ferromagnéticos mais estudados foram: EuSe, EuS, EuO, CdCr₂Se₄, CdCr₂S₄, (1960-1970), mas o difícil crescimento de cristais destes materiais e as baixas temperaturas de Curie limitaram seu estudo [15, 16].

No início de 1980 foram estudados semicondutores magnéticos diluídos baseados em ligas II-VI, como o CdTe, ZnSe ou CdSe, dopados com impurezas de transição [12]. Estes semicondutores magnéticos diluídos têm sido estudados intensivamente por apresentar características magneto-ópticas [17]. Mas, nestes semicondutores, a interação magnética está dominada pelo antiferromagnetismo e pelas baixas temperaturas de Curie, que se encontram em torno dos 5K. Além disso, a dificuldade existente para conseguir a dopagem tipo P ou N faz com que estes semicondutores sejam pouco atraentes para a implementação em dispositivos eletrônicos.

O primeiro SMD formado pela liga III-V foi o InAs dopado com Mn [18]. Neste SMD, os íons divalentes do metal de transição substituem os cátions trivalentes do semicondutor, dopando o semicondutor com buracos que influem no ferromagnetismo do sistema [19]. Em 1994 Ohno encontrou ferromagnetismo em filmes finos de InMnAs crescidos por epitaxia por feixe molecular (MBE) e temperaturas de Curie de aproximadamente 110K para o GaMnAs, em 1996 [20].

Posteriormente, Dietl demonstrou que o ferromagnetismo no GaMnAs é induzido pelos portadores livres adicionados pelas impurezas magnéticas de Mn e sugeriu que a temperatura de Curie deveria aumentar para altas concentrações de dopantes [21], dado que a temperatura de Curie está fortemente relacionada com a concentração de portadores [22], mas, a maior temperatura de Curie que se conseguiu em semicondutores de GaAs dopados com Mn foi de 173K [23].

O comportamento da magnetização em função da temperatura para os SMD é o típico comportamento convencional para um material magnético (Figura 2.12), apresentado forte comportamento magnético (ferromagnético ou antiferromagnético) para baixas temperaturas, e diminuindo sua magnetização ao aumentar a temperatura até chegar a certa temperatura (T_C) onde o material perde toda sua magnetização e passa a se comportar como um material paramagnético, esta T_C é característica do material. Na Figura 2.16 [24, 25] é mostrada a curva característica da magnetização em função da temperatura

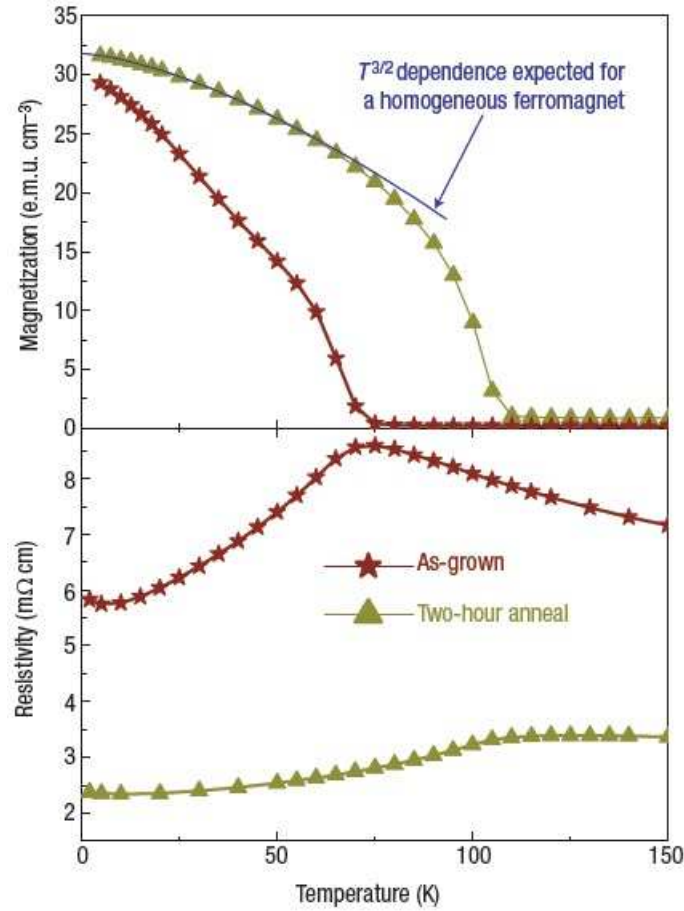


Figura 2.16: *Magnetização e resistividade em função da temperatura para o SMD GaMnAs [24].*

para um SMD (GaMnAs), que apresenta comportamento ferromagnético para temperaturas abaixo de $T_C = 75K$. A T_C foi aumentada para aproximadamente $110K$, realizando um tratamento térmico do filme com o objetivo de diminuir as imperfeições na rede e aumentar o número de portadores. Assim como também é mostrada a variação que sofre a resistividade ao se alterar a temperatura, a dependência da resistividade é similar à da magnetização e se divide em duas etapas; uma para temperaturas abaixo da temperatura de Curie e outra para temperaturas acima desta. Pode-se ver que o comportamento da resistividade para temperaturas acima da T_C é típico de um material semiconductor, onde a resistividade aumenta ao diminuir a temperatura, já que os elétrons perdem energia térmica e caem até sua banda de valência recombinaando os pares elétron - buraco nesta banda e diminuindo o número de portadores. Ao chegar à T_C , mesmo reduzendo ainda mais a temperatura, a resistividade do SMD diminui e, por tanto, sua condutividade aumenta, comportando-se como um típico material condutor, isto acontece abaixo da T_C , na região onde o SMD tem um comportamento ferromagnético, e é mais forte ao diminuir a

temperatura. Nesta região a polarização experimentada pelos íons magnéticos é mediada pelos portadores de carga, o que gera um aumento na condutividade do material. No caso da curva de resistividade em função da temperatura, pode-se ver que o tratamento térmico além de aumentar a temperatura de Curie, também consegue diminuir a resistividade do material e portanto aumentar sua condutividade.

Levando em consideração que T_C é a temperatura para a qual o material perde totalmente sua magnetização, para aplicações comerciais e fabricação de dispositivos spintrônicos, requerem-se maiores T_C , desejando obter temperaturas de ordem ferromagnético acima da temperatura ambiente ($T_C > 300K$), portanto uma intensiva pesquisa em desenvolvimento destes materiais ainda é necessária. A Figura 2.17 mostra um diagrama da temperatura de Curie para diferentes semicondutores formados pelas ligações II-VI e III-V, onde o 5% dos cátions foram substituídos por Mn e cuja concentração de buracos é de $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [26].

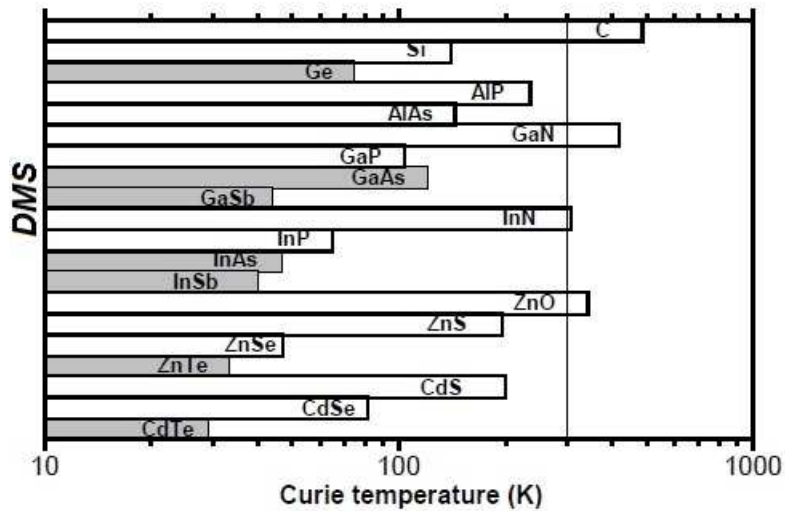


Figura 2.17: Temperatura de Curie para diferentes semicondutores magnéticos diluídos, a linha vertical indica a temperatura ambiente [26].

2.3.1 Condutividade “hopping”.

A condutividade dos materiais está fortemente relacionada com a temperatura, e dado que nos estudos dos SMD as temperaturas de Curie encontradas são baixas, é de especial interesse estudar a condutividade nestas zonas de temperatura. O comportamento da condutividade em semicondutores ligeiramente dopados pode dividir-se em quatro regiões, que são mostradas na Figura 2.18.

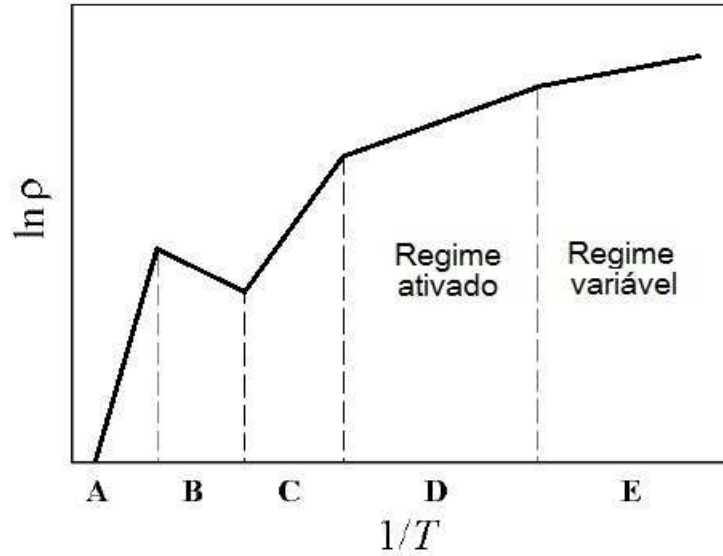


Figura 2.18: Representação do $\ln(\rho)$ em função do inverso da temperatura, dividido em diferentes regiões de temperatura [27].

Na Figura 2.18 é mostrado o logaritmo da resistividade em função do inverso da temperatura para um material semicondutor ligeiramente dopado. A região (A) é a correspondente a altas temperaturas, nesta região a contribuição à condutividade σ provem da ativação térmica dos elétrons para a banda de condução. Como se viu na secção 2.1, estes procedem tanto das impurezas como da rede. Aqui a condutividade é chamada intrínseca. Na região (B), os elétrons na rede não tem a energia térmica suficiente para serem ativados até a banda de condução, mas as impurezas se encontram ionizadas, e a condutividade do material depende do grau de dopagem. A partir desta região a condutividade é denominada extrínseca. A inclinação negativa da reta na região (B) se deve à redução da dispersão (*scattering*) dos elétrons pelos fônons, pois a condutividade é regida apenas pela mobilidade dos portadores, assim ao diminuir a temperatura se observa um aumento na condutividade. Na região (C) uma inibição progressiva de portadores livres ocorre, e as impurezas iniciam a capturar seus elétrons. A condutividade nesta região segue uma lei de ativação do tipo [27]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\epsilon/K_B T), \quad (2.7)$$

onde ϵ é a energia de ativação desde o nível de Fermi até uma banda de energia superior, e σ_0 é um fator que pode depender da temperatura. Para regiões de temperaturas mais baixas, iniciando desde (D), não existem portadores livres de carga, e a condutividade se produz por processos de tunelamento ou “saltos” (*hopping*) dos portadores entre as

impurezas. Estas regiões (D e E) existem sempre que se tenham estados localizados. A existência deste tipo de condutividade foi proposta por Mott em 1968 [28]. Na região (D) a condutividade é ativada (*activated hopping*), e tanto o caminho no espaço de configurações como a distância típica de saltos são independentes de T . Para zonas de energia mais baixas (região E na Figura) ao diminuir a temperatura a energia de ativação diminui, e a distância típica de salto aumenta. Esta região se denomina VRH (*variable - range hopping*). Para favorecer a corrente no sistema é geralmente introduzida uma fração de impurezas doadoras e aceitadoras, a adição destas impurezas em diferentes proporções faz com que as que estão em excesso cedam seus portadores, o que permite estabelecer uma dinâmica de “saltos” entre impurezas.

Para um sistema não interatante, a condutividade em função da temperatura na região do VRH segue a lei de Mott [28]:

$$\sigma = \sigma_M T^{-\gamma_M} \exp \left[- \left(\frac{T_M}{T} \right)^{\frac{1}{d+1}} \right], \quad (2.8)$$

onde d é a dimensão do sistema, γ_M um fator que depende de d e T_M certo parâmetro característico. Esta lei foi verificada experimentalmente no ano 1982 por Tokumoto e colaboradores [29].

2.3.2 Propriedades Magnéticas.

As propriedades mais importantes dos semicondutores magnéticos diluídos surgem da camada $3d$ do manganês. Na presença de um campo magnético externo, as propriedades eletrônicas dos semicondutores magnéticos diluídos são fortemente influenciadas pela interação de troca entre os elétrons d e os portadores livres das bandas criados, por exemplo, por excitação óptica. Isto ocorre porque o campo magnético orienta os momentos magnéticos localizados, criando uma componente diferente de zero para a componente dos spins de Mn ao longo da direção do campo [30].

Nos SMD, as impurezas magnéticas se encontram em posições substitucionais da rede do semicondutor, isoladas dentro da matriz, separadas por uma grande distância, de maneira que não é possível uma interação direta entre elas para produzir sua polarização magnética em ausência de campo. Não obstante, pode haver uma interação indireta entre as impurezas magnéticas através dos elétrons de condução, o chamado mecanismo Zener

[31]. Já que esses elétrons têm spin, a presença das impurezas magnéticas na matriz semicondutora introduz um novo termo de energia no sistema que é:

$$\Delta H = J_{pd} \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{s}_j, \quad (2.9)$$

onde S_i e s_j correspondem ao spin das impurezas magnéticas e dos elétrons de condução, respectivamente, e J_{pd} é a integral de troca da interação entre o spin dos elétrons da banda de condução (orbitais p do semicondutor) e os momentos magnéticos localizados da impureza magnética (elétrons desemparelhados do orbital d). Se as impurezas magnéticas ou os elétrons de condução (ou ambos) não estão polarizados, o novo termo vale zero ao se somar as contribuições das interações de muitos elétrons e impurezas com seus momentos magnéticos orientados ao acaso. Embora, o valor de mínima energia do sistema (o estado fundamental), corresponderá aos valores negativos do último termo do Hamiltoniano na Equação 2.9. Se a integral de troca J_{pd} é positiva, esta situação corresponde a um acoplamento antiferromagnético (Figura 2.19) entre elétrons e impurezas, enquanto se J_{pd} é negativo o acoplamento é ferromagnético. Em ambos casos os elétrons de condução do material estão polarizados e ao se aplicar uma diferença de potencial, correntes polarizadas em spin são geradas, isto é, tem-se um acoplamento entre o estado magnético e as propriedades de condução do material [2].

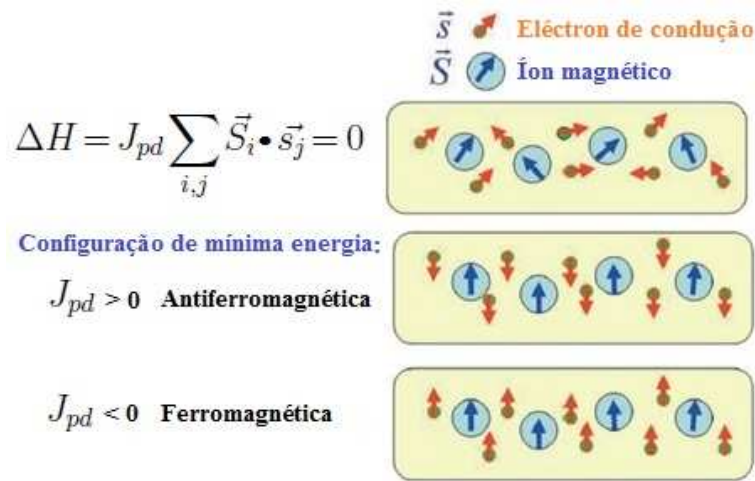


Figura 2.19: Em um material com impurezas magnéticas despolariizado, a energia de interação impureza-elétrons de condução é nula. A configuração de mínima energia para uma integral de troca positiva (negativa) corresponde a um estado polarizado, com acoplamento impureza-elétrons de tipo antiferromagnético (ferromagnético) [2].

Há que se notar que a polarização dos elétrons de condução, devido a impurezas magnéticas é do tipo oscilante: dependendo da distância entre impurezas a orientação vai

mudando entre ferromagnética e antiferromagnética [32]. Para distâncias curtas o acoplamento é ferromagnético, e neste tipo de materiais a distância do primeiro modo (ponto em que o acoplamento deixa de ser ferromagnético e passa a ser antiferromagnético) é muito maior que o comprimento de alcance de troca. Portanto, a interação efetiva é sempre ferromagnética para este tipo de materiais [33]. Assim, uma interação mediada por elétrons de condução é fraca (bem mais fraca que uma interação direta entre átomos, cujos orbitais se sobrepõem) e isto implica que a temperatura de Curie do material seja baixa.

Os primeiros estudos de SMD e suas heteroestruturas se concentraram principalmente em semicondutores II-VI, como CdMnTe e ZnMnSe. Porém, como a interação magnética nos SMD IIMnVI é dominada por troca antiferromagnética entre os momentos do metal de transição, só comportamentos paramagnéticos, antiferromagnético, de vidro de spin ou termomagnetismo em temperaturas de alguns Kelvins foram observadas [34]. Para o caso de Mn^{+2} diluído em CdTe desde o calor específico e a susceptibilidade, o Dr. Galazka sugeriu o diagrama magnético mostrado na Figura 2.20 [35].

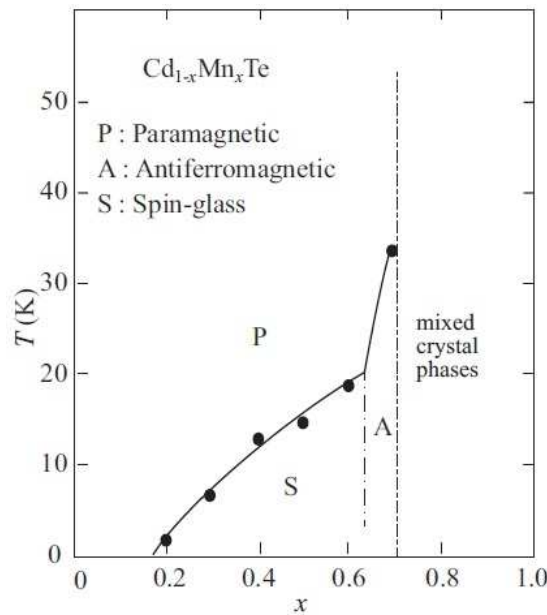


Figura 2.20: Diagrama de fase magnético para $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [35].

2.3.3 Estrutura cristalina da liga ternária $\text{II}_{1-x}\text{Mn}_x\text{VI}$.

As famílias das ligas ternárias $\text{II}_{1-x}\text{Mn}_x\text{VI}$, junto com suas estruturas cristalinas, são apresentadas de forma esquemática na Figura 2.21 [36]. As linhas grossas na figura mostram as faixas de composição em que as ligas ternárias podem-se formar, com “Cub” e

“Hex” indicando o tipo de estrutura cristalina (blenda de zinco ou wurtzita, respectivamente) das fases estáveis. Como se pode ver o $Cd_{1-x}Mn_xTe$ forma uma liga ternária da estrutura blenda de zinco com uma concentração x de até 0,77, no entanto o $Zn_{1-x}Mn_xSe$ apresenta uma estrutura blenda de zinco para concentrações $x < 0,30$, e uma estrutura de tipo wurtzita para concentrações entre $0,30 < x < 0,55$. Para valores de concentrações diferentes aos encontrados nas linhas grossas teremos fases mistas. Tendo em consideração o fato de que as estruturas cristalinas estáveis de MnTe, MnSe e MnS não são nem blenda de zinco nem wurtzite [37] (estruturas cristalinas típicas das ligas II-VI), é notório que soluções sólidas das ligas ternárias $II_{1-x}Mn_xVI$ podem ter altos valores de x , como no caso do CdMnTe e o ZnMnTe, que podem ter valores de concentrações de Mn de até 0,77 e 0,86 respectivamente, mantendo uma estrutura cristalina cúbica blenda de zinco.

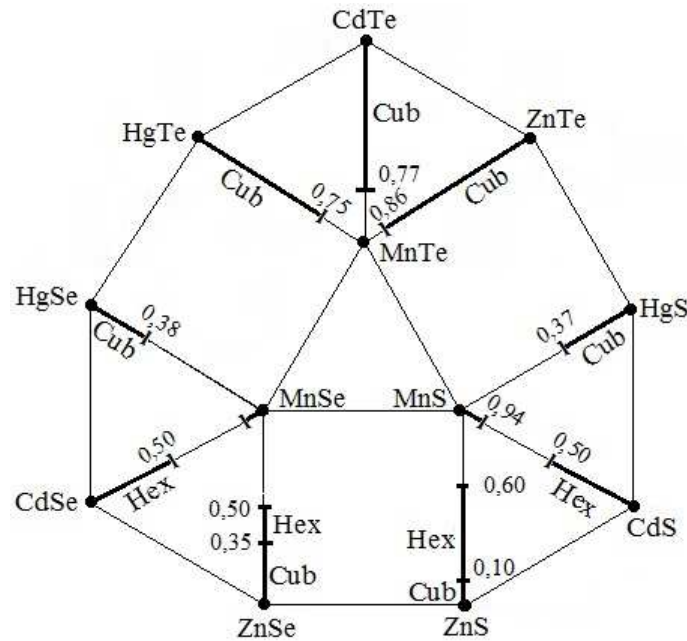


Figura 2.21: Diagrama das ligas ternárias $II_{1-x}Mn_xVI$ e suas estruturas cristalinas [36].

As duas estruturas cristalinas para as ligas $II_{1-x}Mn_xVI$, blenda de zinco e wurtzita, têm diferentes simetrias, mas as duas estão formadas pela liga tetraédrica ($s - p^3$), que contém os dois elétrons de valência do nível s do elemento pertencente ao grupo II da tabela periódica e os seis elétrons de valência do nível p do elemento pertencente ao grupo VI. O Mn é um metal de transição cujos elétrons de valência correspondem ao orbital $4s^2$. O fato de que a camada $3d$ do Mn esteja meio-cheia, faz com que este elemento seja diferente dos elementos do grupo II, mas este contribui com os elétrons do orbital $4s^2$ para a junção $s - p^3$, assim o Mn pode substituir os elementos do grupo II na estrutura tetraédrica II-VI [12].

A facilidade com que os átomos de Mn substituem os elementos do grupo II, nas estruturas cristalinas das ligas II-VI, vem do fato de que os orbitais $3d$ do Mn são exatamente meio cheios. Assim, de acordo com a regra de Hund, os cinco spins estão paralelos nesse orbital e requerem uma energia elevada para adicionar um elétron com spin oposto ao átomo de Mn. Desta forma o orbital $3d^5$ atua como uma camada completa, como por exemplo a camada $4d^{10}$ em Cd, e desta forma é muito mais provável que o átomo de Mn se assemelhe em seu comportamento com um elemento do grupo II [12].

Um acontecimento importante resultante da substituição dos elementos do grupo II pelos átomos de Mn nas ligas II-VI, é a modificação tanto do parâmetro de rede como do gap de energia na liga semicondutora [12]. Na Figura 2.22 se pode ver que a variação do parâmetro de rede para diferentes ligas II-VI, é linear em relação à concentração de Mn. Neste gráfico são plotadas as curvas para as ligas que admitem altas concentrações de Mn, conservando uma estrutura blenda de zinco. As três linhas nesta figura convergem (linhas pontilhadas) até um valor comum ($6,334\text{\AA}$), que determina o parâmetro de rede da fase blenda de zinco do MnTe.

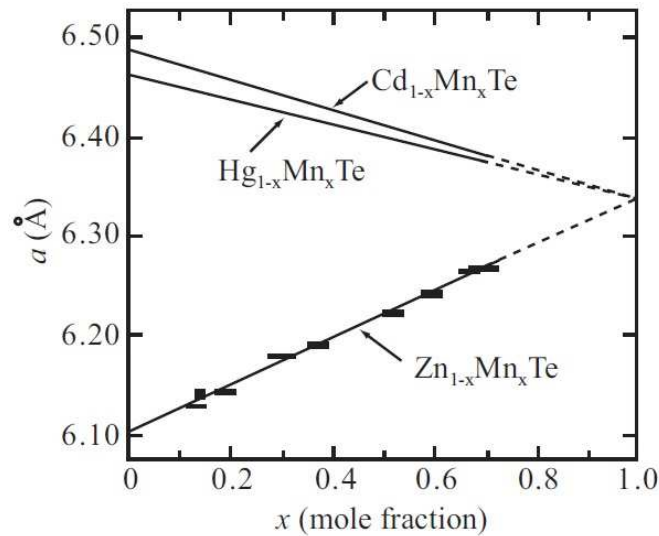


Figura 2.22: Variação do parâmetro de rede em função da concentração molar x de Mn para SMD formados pelas ligas ternárias $\text{II}_{1-x}\text{Mn}_x\text{VI}$ [12].

2.3.4 Telureto de Cadmio e Manganês (CdTe e CdMnTe).

O telureto de cadmio (CdTe) é um composto químico formado pelos elementos do grupo II-VI da tabela periódica, sendo o cadmio (Cd) o pertencente ao grupo II e o telúrio (Te)

o pertencente ao grupo VI. Este composto apresenta uma estrutura cristalina correspondente ao tipo blenda de zinco (cúbica de face centrada - fcc) com orientação preferencial na direção $\langle 111 \rangle$, e cujo parâmetro de rede é $a = 6.481 \text{ \AA}$ [12]. Na Figura 2.23 está mostrada uma representação esquemática da estrutura cristalina do CdTe.

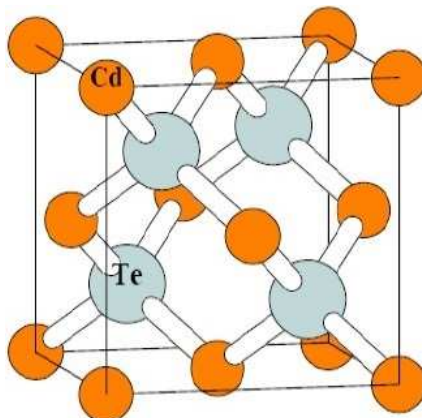


Figura 2.23: *Representação esquemática da estrutura cristalina do CdTe* [38].

O CdTe tende a ser usado como material absorvente pois apresenta um alto coeficiente de absorção, da ordem de $\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [39], também é conhecido como semiconductor “ativo” devido ao fato de apresentar estruturas de bandas com gap direto, onde o máximo da banda de valência coincide com o mínimo da banda de condução, tornando-se um eficiente emissor de luz. Como semiconductor intrínseco, apresenta uma largura de banda proibida de aproximadamente 1,5 eV. Os elementos Cd e Te em separado têm uma pressão de vapor maior que a do composto CdTe. Seu diagrama de fase (Figura 2.24) mostra que o composto é totalmente estável acima de 500°C ; quando se evapora o CdTe, são liberados os elementos de Cd e Te de igual forma [40]. O CdTe é usualmente de tipo-p devido ao excesso de Te ou às vacancias de Cd. É de fácil deposição por diferentes técnicas com boa qualidade de filme fino, altamente resistivo $> 10^5 \text{ }\Omega\text{cm}$ e difícil de dopar.

O CdMnTe é um semiconductor magnético diluído usado em isoladores ópticos, células solares, lasers, detectores de infravermelhos e é um material potencial para detectores de raio gama [41], é formado pela substituição do átomo de cádmio (Cd) na rede semicondutora de CdTe por um átomo de manganês (Mn) aleatoriamente [42], uma representação da célula unitária do CdMnTe pode ser visualizada na Figura 2.25 [42].

Os íons magnéticos podem ser incorporados em concentrações razoavelmente altas ($\approx 80\%$) como se viu na seção anterior (Figura 2.21). O Mn é eletricamente neutro nos compostos II-VI da tabela periódica, logo não age como um centro aceitador nem

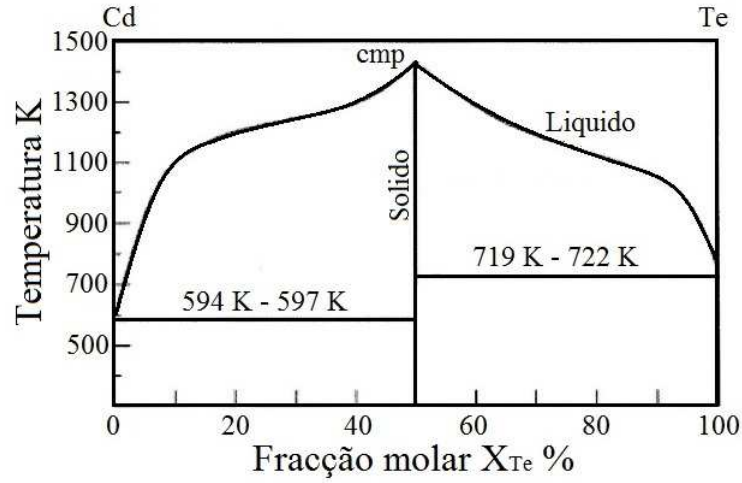


Figura 2.24: Diagrama de fase do CdTe, reproduzido de [40].

doador. O coeficiente de segregação do Mn no CdTe é de 0,95 [43], o que resulta em uma distribuição mais homogênea do Mn no CdTe e maior uniformidade nos filmes de CdMnTe.

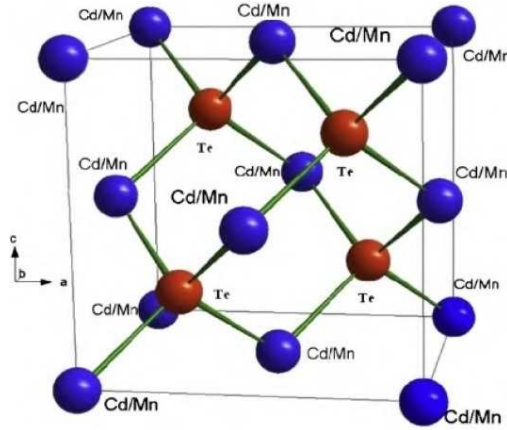


Figura 2.25: Representação esquemática da estrutura cristalina do CdMnTe [42].

Ao substituir alguns dos átomos de Cd por impurezas de Mn, estas impurezas além de modificar o parâmetro de rede da estrutura cristalina semicondutora, fornecendo uma dependência linear entre a concentração de Mn e o parâmetro de rede, como se pode ver na Figura 2.22, também modifica de forma linear o gap de energia, mas desta vez de forma crescente, como é mostrado na Figura 2.26 [12].

A dependência tanto do gap de energia como do parâmetro de rede em relação à concentração de Mn para o SMD $Cd_{1-x}Mn_xTe$, podem ser expressas como [12, 44]:

$$a(\text{\AA}) = 6.482 - 0.150x, \quad (2.10)$$

$$E_{\text{gap}}(\text{eV}) = 1.526 + 1.316x, \quad (2.11)$$

onde x é a concentração de Mn.

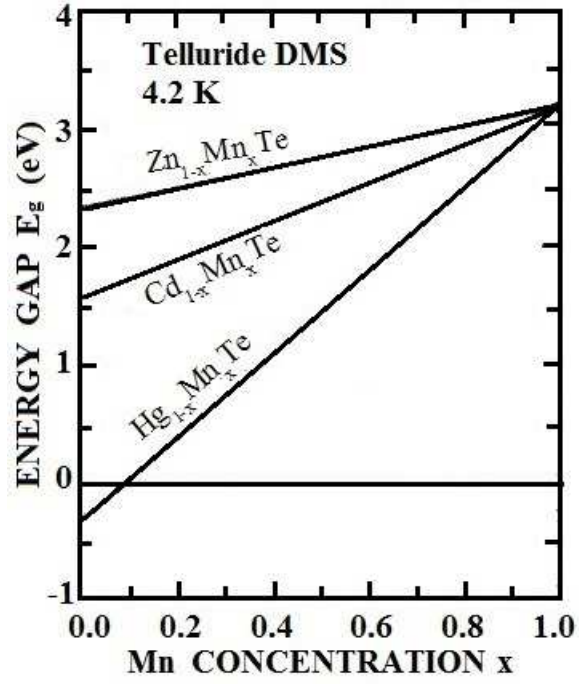


Figura 2.26: Variação do Gap de energia em função da concentração molar x de Mn para SMD formados pelas ligas ternárias $\text{II}_{1-x}\text{Mn}_x\text{VI}$ [12].

Capítulo 3

Técnicas Experimentais.

3.1 Epitaxia de feixe molecular - MBE.

A palavra epitaxia é derivada da palavra grega “epitaxis” (epi = sobre, taxis = arranjo), que usada em termos de cristalografia trás o entendimento de que o crescimento de um cristal possuirá o mesmo arranjo cristalográfico (estrutura cristalina) do material sobre o qual está sendo depositado (substrato). Em um crescimento epitaxial, o substrato deve cumprir com duas condições essenciais: a) deve ter sítios de nucleação onde os átomos que estão sendo depositados perdem energia, passando a formar parte da estrutura cristalina do sólido e b) deve ter uma temperatura tal que, uma vez alcançada a superfície pelos átomos que contribuirão ao crescimento, estes tenham a liberdade de mover-se com facilidade até situar-se em um lugar da rede cristalina. Mediante esta técnica é possível controlar sutilmente o nível de impurezas na fabricação de semicondutores.

O crescimento epitaxial, pode ser dividido em duas categorias dependendo do material que vai ser depositado sobre o substrato: a) homoepitaxia; que consiste na deposição de um tipo de material sobre o mesmo material, neste caso se obtêm maior controle de dopagem e melhor qualidade da rede cristalina, e b) heteroepitaxia; onde a deposição do material se faz sobre outro material. A heteroepitaxia apresenta alguns problemas como a geração de tensões (entre as diferentes camadas) e a aparição de uma espessura crítica.

A epitaxia de feixe molecular (MBE, sigla em inglês) é uma técnica de crescimento de heteroestruturas semicondutoras, a partir da evaporação de fontes sólidas em uma

câmara de ultra alto vácuo. Esta é uma técnica de transporte físico onde o material semiconductor é vaporizado a partir de uma fonte (célula de Knudsen ou de efusão) em alta temperatura (entre 400 °C e 900 °C) e direcionado em forma de feixe molecular de vapor até um substrato à temperatura controlada (relativamente baixa, em torno de 300 °C). Esta técnica é desenvolvida em ambiente de ultra alto vácuo (em torno dos 10^{-9} Torr), para garantir que o livre caminho médio molecular seja tal que o feixe chegue ao substrato sem chocar-se com outras moléculas, evitando-se impurezas nas camadas epitaxiais.

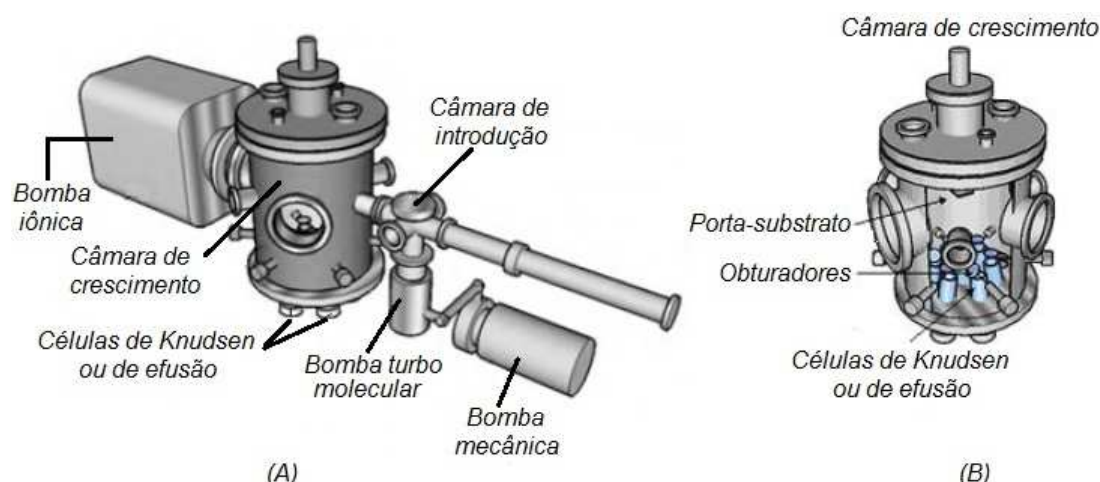


Figura 3.1: Diagrama do sistema de MBE. (A) Parte externa do sistema com alguns de seus componentes. (B) Parte interna da câmara de crescimento com alguns de seus componentes [45].

A Figura 3.1(A) mostra o diagrama esquemático do sistema de MBE da UFV [45], onde se pode ver as principais partes do equipamento, como a câmara de crescimento que é onde ocorre o crescimento epitaxial, as células de efusão onde se encontram os materiais que vamos depositar, a câmara de introdução que é nossa comunicação com a câmara de crescimento e o sistema de vácuo, o qual conta com três bombas de vácuo, a mecânica para vácuo primário, a bomba turbo molecular para atingir um alto vácuo e a bomba iônica para alcançar condições de ultra alto vácuo. Na Figura 3.1(B) pode-se ver o interior da câmara de crescimento e seus principais componentes, como: as células de efusão, os obturadores, que são usados para controlar o passo do feixe molecular, e o porta substrato onde são depositadas nossas camadas epitaxiais.

Na Figura 3.2 é mostrado um diagrama esquemático do interior da câmara de crescimento, que está dividida em três zonas, na primeira zona se encontram as células de efusão onde estão os elementos a serem evaporados de forma independente, separados de

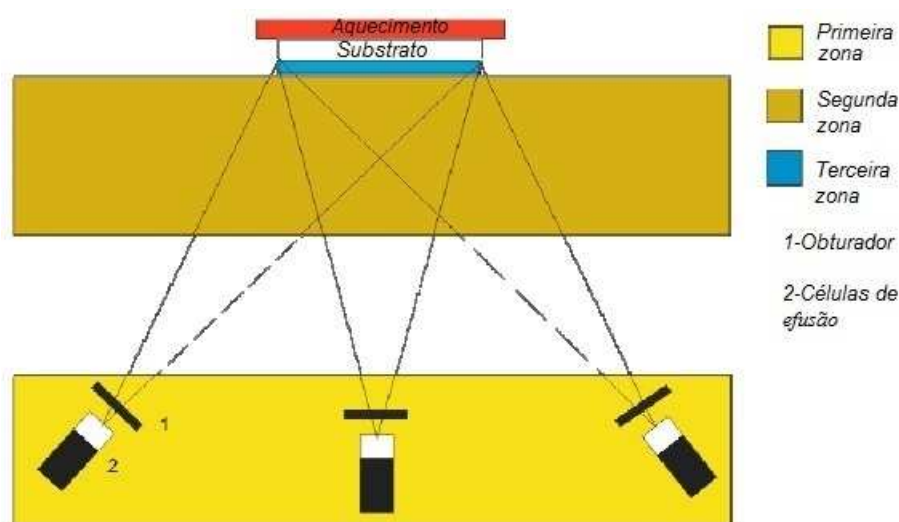


Figura 3.2: Desenho esquemático do interior da câmara de crescimento do sistema MBE, mostrando as três zonas onde ocorrem diferentes fenômenos físicos [47].

tal forma que não existe interação entre os feixes, cada célula tem um obturador usado para interromper o feixe durante o crescimento e seu próprio sistema de controle térmico, que é de rigorosa importância, já que nos permite controlar a taxa de evaporação na célula. A segunda zona é onde os feixes moleculares se interceptam e se misturam formando um gás rarefeito, mas é pouco o que se sabe dos fenômenos físicos que ocorrem nesta zona [46]. A terceira zona é onde ocorre a deposição do filme. Esta zona corresponde à superfície do substrato e é onde ocorrem os denominados fenômenos de superfície, pois o substrato é mantido em temperaturas intermediárias, assim as moléculas que chegam terão suficiente energia para mover-se para a posição adequada na superfície e incorporar-se ao cristal em crescimento.

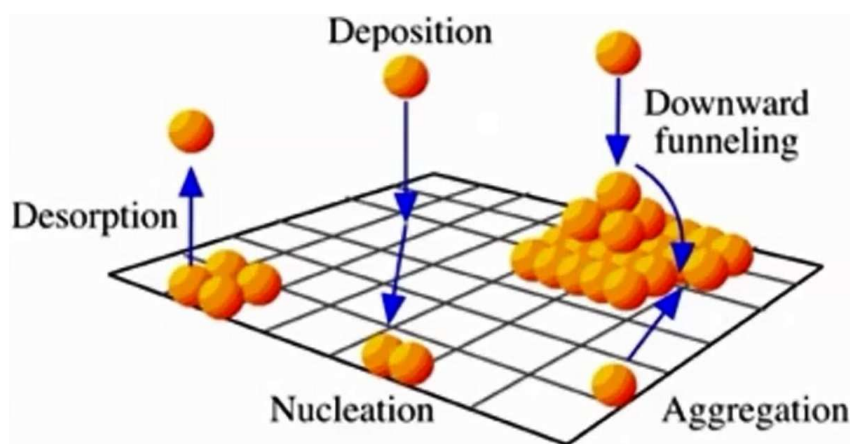


Figura 3.3: Representação esquemática dos processos que ocorrem na superfície do substrato durante o crescimento de um filme mediante a técnica de MBE [46].

Dentre dos fenômenos de superfície encontrados na zona três, temos: a absorção de átomos ou moléculas incidentes na superfície do substrato, migração e dissociação das moléculas adsorvidas, incorporação dos átomos ou moléculas na rede cristalina do substrato ou nas camadas anteriormente crescidas e dessorção térmica dos átomos não incorporados à rede cristalina do substrato.

Na Figura 3.3 pode-se ver uma representação esquemática dos fenômenos de superfície presentes em um substrato durante o processo de crescimento epitaxial.

3.2 Difração de raios X - DRX.

A técnica de difração de raios X (DRX) é usada para determinar a estrutura cristalina dos sólidos. Esta técnica não destrutiva permite obter propriedades como: fases existentes no recobrimento, orientações cristalinas preferenciais, micro deformações, entre outras.

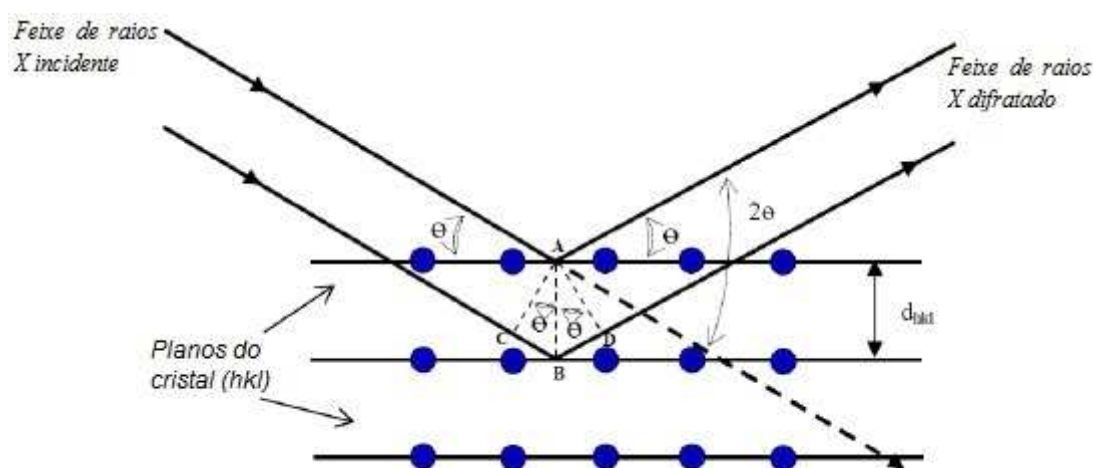


Figura 3.4: Esquema da difração de raios X nos planos cristalinos de um sólido.

Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda curto, da ordem de $0,1\text{nm}$, da mesma ordem do espaçamento atômico em um sólido, fato que levou a Max von Laue a sugerir que a disposição regular de átomos em um cristal pode atuar como uma fenda tridimensional para os raios X. Quando um feixe colimado de raios X incide sobre um cristal, os feixes difratados pelo cristal são muito intensos em algumas direções, o que corresponde a interferência construtiva de ondas refletidas em camadas de átomos no cristal. Os feixes difratados podem ser detectados para formar um padrão de difração, e a estrutura cristalina pode ser deduzida analisando-se as posições e intensidades dos diferentes pontos no padrão. Podemos pensar no cristal como formado por planos paralelos

de átomos, separados por uma distância d (Ver Figura 3.4), que refletem especularmente a radiação incidente. A diferença de caminho entre um feixe refletido em um plano e outro refletido no plano seguinte é $2d \sin \theta$. Onde θ é o ângulo de incidência do feixe com a superfície. Para que as ondas interfiram de forma construtiva, a diferença de caminho deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda do raio X, o que leva à lei de Bragg [48]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (3.1)$$

onde d_{hkl} é a distância interplanar de uma família de planos cristalinos, definidos pelos índices de Miller $\langle hkl \rangle$, λ é o comprimento de onda do feixe incidente e θ o ângulo entre o feixe de raios X incidente e os planos cristalinos. Na Figura 3.4 pode-se ver a representação esquemática da difração de raios X.

Nos equipamentos convencionais (como o utilizado na UFV) o comprimento de onda dos raios X corresponde ao decaimento $K_{\alpha 1}$ do Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Conhecendo este valor e o ângulo para o qual se observa interferência construtiva, podemos a partir da Equação 3.1 estimar a distância entre os planos paralelos, e assim o parâmetro da rede.

No caso de um cristal cuja estrutura cristalina seja cúbica, a distância entre planos está relacionada com o parâmetro de rede a do cristal por [48]:

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

O parâmetro de rede determina o tamanho da célula unitária de um cristal.

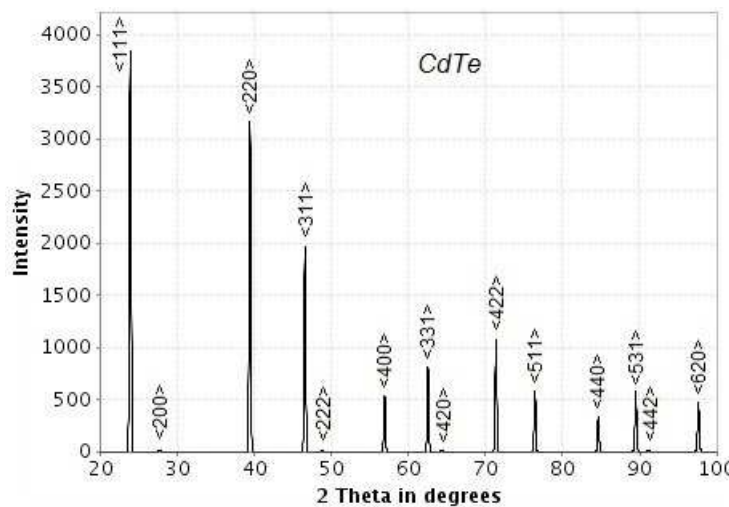


Figura 3.5: Diagrama da difração de raios X para o CdTe policristalino [49].

Na Figura 3.5 é mostrado um diagrama de difração típico para o CdTe policristalino [49]. Os picos neste padrão de difração só aparecem quando existe interferência construtiva, correspondendo a um determinado ângulo de incidência para cada um deles. Os números em cada um dos picos correspondem aos índices de Miller $\langle hkl \rangle$, que fazem referência à orientação cristalográfica.

3.3 Magnetômetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

O magnetômetro SQUID, é uma ferramenta que permite medir a magnetização de materiais em função da temperatura T e do campo magnético $\mathbf{H}$. Este equipamento mede a magnetização DC, ou seja, o momento magnético por unidade de volume da amostra. Se a amostra não tem momento magnético permanente, um campo magnético pode ser aplicado para induzi-lo.

Na Figura 3.6 apresentamos um esquema do princípio de funcionamento de um magnetômetro SQUID, e os componentes que integram o sistema de detecção: as bobinas sensoriais (L1) que conformam a zona de detecção, o transformador supercondutor (L2) e um sensor SQUID.

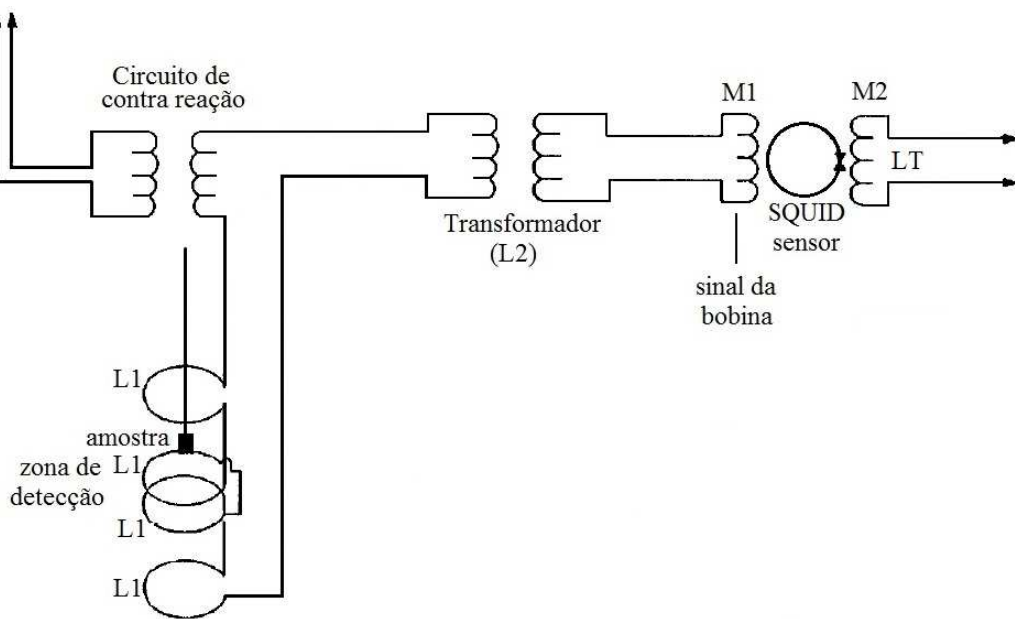


Figura 3.6: Representação esquemática do princípio de funcionamento do magnetômetro SQUID. Adaptação de [50].

O funcionamento do magnetômetro SQUID é baseado em dois princípios físicos: a quantização do fluxo magnético ϕ_m [51] e o efeito Josephson [52]. Este instrumento é um contador de fluxo magnético, capaz de medir a quantidade de quanta que circulam através do sensor SQUID (*1 quantum do fluxo magnético* $= \phi_0 = h/2e = 2 * 10^{-7} \text{ Gauss/cm}^2$). Com o SQUID é possível detectar com precisão sinais muito fracos, da ordem de 10^{-11} emu .

O sistema sensor está integrado por um conjunto de bobinas secundarias altamente balanceadas com um comprimento total de aproximadamente 3 cm. Os sinais detectados pelas bobinas são acoplados ao sensor SQUID através de um transformador supercondutor, que pode operar com ruídos externos sem apresentar mudanças de fluxo magnético durante a realização das medidas.

O sensor SQUID é formado por um anel supercondutor de nióbio cuja corrente crítica característica é i_c . Para uma intensidade de corrente acima de i_c , o anel deixa de ser supercondutor e permite o passo de um quantum de fluxo. Além disso, este anel está acoplado a duas indutâncias mutuas M1 e M2, e a um transformador L2 que está conectado em série a quatro bobinas sensoriais L1, feitas com fios supercondutores.

O deslocamento de uma amostra cuja magnetização é M , induz uma variação de fluxo magnético $\Delta\phi_m = kM$ sendo k uma constante, no sistema de bobinas se produz uma corrente i proporcional a Δi_{cr} que circula através das bobinas, produzindo uma variação de fluxo $\Delta\phi_j$ no anel supercondutor. Através da indutância M2, a tensão V_T origina uma variação ΔV_T no circuito oscilante (LT). Esta tensão é modulada, amplificada e detectada de forma sincronizada.

Um circuito de contra reação produz uma corrente i_{cr} que mantém a tensão de pico constante. Isto se faz para manter constante o fluxo $\Delta\phi_j$, detectado pelo anel supercondutor. A corrente de contra reação i_{cr} é diretamente proporcional ao fluxo magnético ϕ_m produzido pela amostra, representando sua magnetização. Portanto, a medida da variação do fluxo é equivalente à medida da corrente de contra reação i_{cr} necessária para manter constante o fluxo no anel supercondutor.

O campo magnético aplicado à amostra é produzido por uma bobina supercondutora. Esta bobina é esfriada por hélio líquido contido no criostato. A regulação da temperatura da amostra se obtém mediante um sistema de fluxo de gás. Na câmara onde se encontra a

amostra se mantém uma pequena pressão residual e o esfriamento da amostra se consegue pela circulação do hélio. Estes equipamentos têm boa estabilidade de temperatura e o software permite controlar variações tanto de temperatura como de campo com alta resolução.

O procedimento para tomada de dados é: diminuir a temperatura da amostra até perto dos $0K$, sem campo aplicado, medindo a magnetização para diferentes valores de temperatura, esta medida se conhece como ZFC (Zero Field Cooling); estando na temperatura mais baixa alcançada, aplica-se um campo DC ($5K$ Oe em nosso caso) e se mede a magnetização aumentando a temperatura até $300K$; posteriormente, com campo constante aplicado, esfria-se a amostra (FC - Field Cooling) e se registram novamente os valores de magnetização até atingir a mínima temperatura alcançada pelo equipamento.

3.4 Criostato - dedo frio.

Um criostato é um equipamento usado em pesquisa para medição das propriedades de condução dos materiais a baixas temperaturas. Em um criostato o sistema é resfriado com ajuda de um líquido e o gás criogênico gerado é liquefeito em um sistema auxiliar de fluxo fechado contínuo. Este sistema pode atingir temperaturas de até $10K$, conseguindo estabilizar cada valor de temperatura desejado com alta precisão. Existem diferentes formas de regular a temperatura. Em nosso caso, a amostra se encontra dentro de um subsistema de alto vácuo (10^{-6} $Torr$) chamado de dedo frio, onde existem resistências que podem ser ativadas por uma tensão, esquentando localmente o subsistema. A temperatura local é medida mediante dois sensores compostos por diodos de silício. O equipamento usado para lograr estabilizar a temperatura é o controlador de temperatura *LakeShore 331 Temperature Controller*, que está acoplado a um computador pela porta GPIB (*General Purpose Interface Bus*) por onde recebe instruções devidamente programadas. Junto com este controlador de temperatura, e usando a mesma porta de comunicação, um medidor e fonte tanto de corrente como de tensão (*Keithley 2400*) também é acoplado ao sistema com o objetivo de realizar nossas medidas de transporte elétrico.

Na Figura 3.7 se pode ver uma representação esquemática do criostato utilizado em nossas medidas de laboratório. O compressor de hélio ministra gás à alta pressão ao criostato mediante uma mangueira. A expansão do gás nos diferentes estágios do criostato produz a refrigeração, que retira calor do dedo frio. O gás de baixa pressão retorna por uma segunda mangueira e é reutilizado pelo compressor. Esse ciclo fechado é repetido

continuamente e mantido o tempo necessário para produzir a refrigeração desejada.

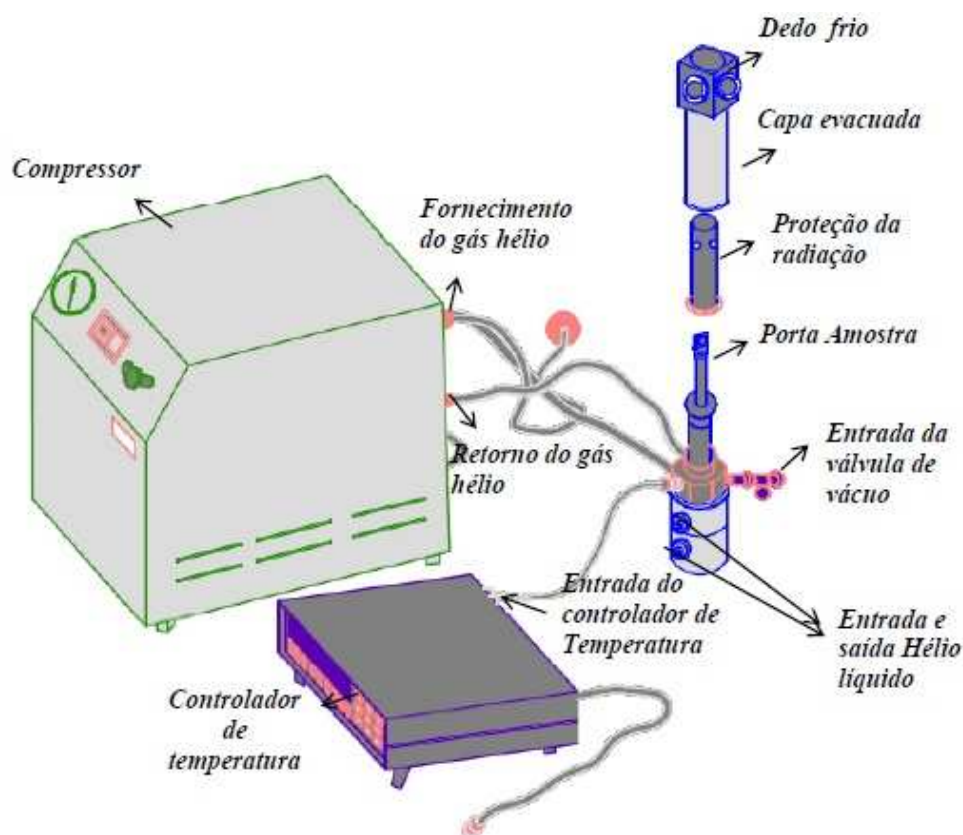


Figura 3.7: Representação esquemática do criostato [53].

3.5 Litografia.

A técnica de litografia consiste em gerar uma imagem sobre uma superfície mediante a utilização de máscaras físicas ou desenhadas no software do equipamento. Usa-se esta técnica em filmes para gerar padrões de diagramas bidimensionais, tanto para realizar contatos elétricos como para dar uma geometria precisa à amostra.

As máscaras são realizadas com resinas compostas por polímeros sensíveis a algum tipo de feixe: luz no caso da litografia ótica, elétrons no caso da litografia eletrônica, ou íons. O primeiro passo é realizar o desenho da máscara. Para isto se coloca aproximadamente 0,5 ml de resina sobre a amostra que é centrifugada afim de se obter uma camada de resina uniforme e fina. Posteriormente a amostra é aquecida, para eliminação dos solventes, e exposta à irradiação correspondente nas regiões desejadas.

A resina exposta à irradiação muda suas propriedades químicas, de modo que ao se submeter a amostra a um banho químico adequado (revelador), dissolve-se a resina exposta ou aquela não exposta seletivamente. Após transcorrido o tempo necessário para o revelador, deve-se submergir a amostra em água deionizada, para deter o processo de revelação. Como resultado deste processo, obtêm-se uma máscara de resina com o desenho desejado sobre a amostra, esta máscara pode ser usada de duas formas diferentes: pode-se submeter a amostra a *etching* ou se pode realizar um *lift-off* (Ver Figura 3.9).

Depois de usar a máscara, a resina que permanece sobre a amostra é eliminada com solvente ou mediante um ataque reativo.

Existem dois tipos de resinas, aquelas que são sensíveis ao revelador nas regiões expostas (resinas positivas) e aquelas que se endurecem devido à irradiação e portanto o revelador dissolve a resina nas regiões sem expor (resinas negativas). Estes dois tipos de resinas são mostrados na Figura 3.8.

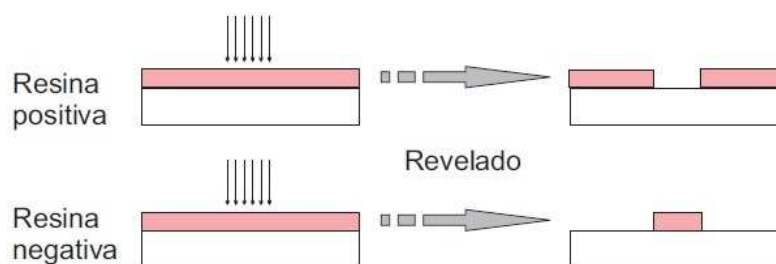


Figura 3.8: Ação do revelador sobre uma resina positiva (a zona exposta se dissolve) e sobre uma resina negativa (a zona exposta permanece).

As duas formas de transferir o desenho da máscara à amostra são apreciadas na Figura 3.9. Uma delas consiste em realizar a máscara sobre um filme já depositado, protegendo as partes da amostra que se deseja conservar, para posteriormente submetê-la a um ataque (*etching*) químico ou físico, para eliminar as partes da amostra não protegidas. No *etching* químico se usam substâncias químicas que dissolvam o filme, mas não a resina. No *etching* físico se ataca a amostra, por exemplo com bombardeio de íons, eliminando as partes expostas da amostra por *milling*. Neste caso a resina também é atacada, assim que a espessura da resina deve garantir que ao se terminar o ataque, ainda fique resina sobre a amostra. Ao finalizar o ataque, elimina-se a resina restante, restando a amostra com o desenho desejado.

A outra opção, é colocar a máscara de forma que fiquem livres as regiões do substrato onde se deseja depositar o filme. Realiza-se então a deposição do filme e posteriormente se elimina a máscara com o material depositado sobre ela (*lift-off*), deixando limpas as regiões que foram protegidas pela resina.

Geralmente a resina é removida com acetona. Em alguns casos pode ocorrer que depois do processo a resina fique endurecida devido ao bombardeio, e deixe de ser solúvel em acetona. Neste caso particular o método de limpeza mais conveniente é o ataque iônico reativo com plasma de O_2 ou removedores químicos, para que a amostra não seja danificada.

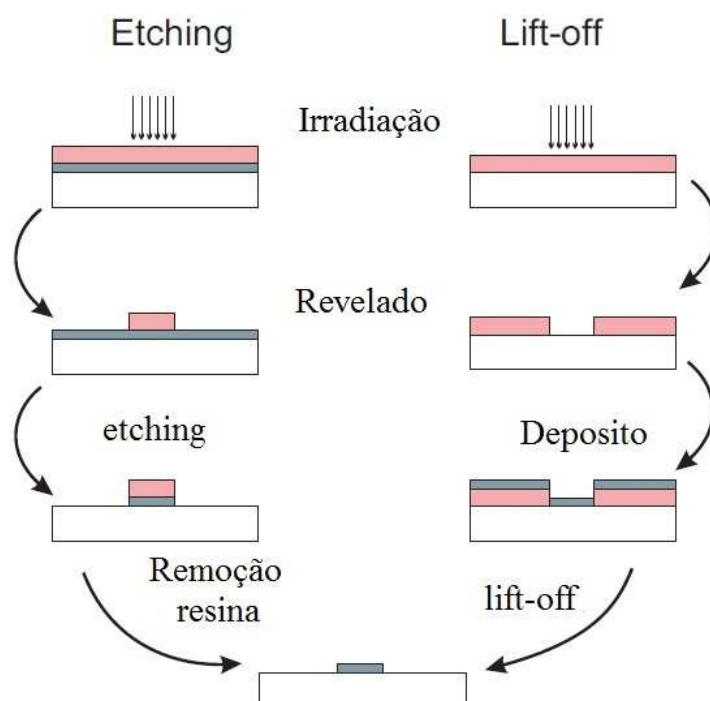


Figura 3.9: Diagrama das diferentes estratégias de litografia. Em branco representa o substrato, em cinza o filme, e em rosa a resina. Etching se mostra do lado esquerdo, primeiro deposita-se o filme e depois se realiza a litografia. Lift-off do lado direito, deposita-se a resina sobre o substrato e o depósito do filme se faz no meio do processo.

Capítulo 4

Medidas de laboratório, resultados e discussões.

4.1 Preparação dos filmes de CdMnTe crescidos sobre substrato de Si por MBE.

Neste trabalho usamos substratos de Si tipo N dopados com P (fósforo) cuja orientação era $\langle 111 \rangle$, os substratos foram cortados de um disco de Si em quadrados de 1cm^2 de área com ajuda de uma ponta de diamante. Posteriormente, cada substrato foi imerso em ácido fluorídrico (HF) de 2%, por um tempo de 2 minutos para limpar a superfície do substrato e retirar o óxido de silício. Nestes substratos, mediante a técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE) no laboratório da UFV, cresceram-se quatro tipos de filmes: CdTe e CdMnTe com três diferentes concentrações de Mn. As características dos crescimentos são reportadas na Tabela 4.1.

Filme	Temperatura			Tempo crescimento	Pressão
	CdTe	Mn	Substrato		
CdTe/Si	520°C	-	300°C	3 horas	$4,8 * 10^{-8}\text{Torr}$
CdMnTe/Si	520°C	770°C	300°C	3 horas	$5,1 * 10^{-8}\text{Torr}$
CdMnTe/Si	520°C	780°C	300°C	3 horas	$4,1 * 10^{-8}\text{Torr}$
CdMnTe/Si	520°C	790°C	300°C	3 horas	$4,9 * 10^{-8}\text{Torr}$

Tabela 4.1: Características do crescimento dos filmes CdMnTe/Si no MBE.

4.2 Medidas de raios X nos filmes de CdMnTe crescidos sobre substrato de Si.

Com o objetivo de determinar as características cristalográficas e estimar a concentração de Mn destas primeiras amostras, foram realizadas medidas de difração de raios X, também nos laboratórios da UFV. As medidas feitas foram da forma $\theta - 2\theta$. Os espectros encontrados são os apresentados na Figura 4.1

Como as amostras são de CdMnTe sobre Si, é claro que em nosso espectro vão aparecer apenas dois picos, um correspondente ao substrato de Si, que é o de maior intensidade e outro correspondente a nosso filme de CdMnTe. O pico correspondente ao Si é mais intenso devido à espessura deste substrato ser da ordem dos $300 \mu m$, e a espessura de nosso filme apenas da ordem dos $800 nm$.

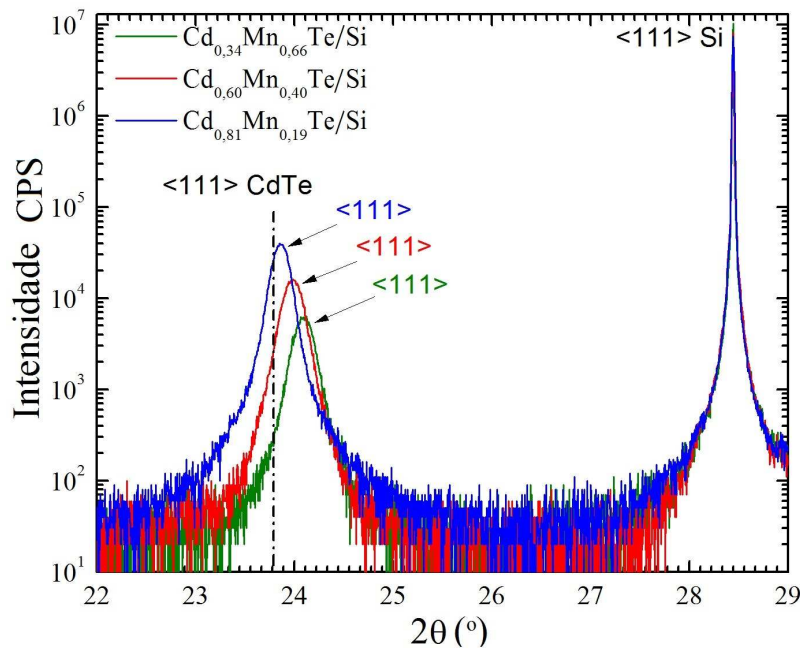


Figura 4.1: Difração de raios X para filmes de CdMnTe crescidos sobre substrato de Si com diferentes concentrações de Mn.

Dado que nosso substrato é bem conhecido, podemos encontrar na literatura [54] qual é o valor correspondente para o pico com orientação $\langle 111 \rangle$ e posicionar nosso espectro até que o pico do Si atinja aquele valor teórico. Posteriormente, revisando nosso espectro podemos determinar para qual ângulo 2θ está aparecendo o pico que corresponde ao filme crescido.

Na Figura 4.1, pode-se ver uma linha vertical não contínua, que indica o ângulo correspondente ao pico $\langle 111 \rangle$ do CdTe [49] (ver Figura 3.5), bem conhecido da literatura, e três picos mais deslocados um com respeito ao outro, correspondentes aos picos $\langle 111 \rangle$ de nossas três amostras com diferentes concentrações de Mn.

Sabendo qual é o ângulo 2θ para o qual está aparecendo cada pico e o comprimento de onda do raio X incidente ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$), usando a lei de Bragg $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$, obtemos a distância entre planos paralelos (d_{hkl}) (neste caso a orientação é $\langle 111 \rangle$). Com esta distância interplanar é possível calcular o parâmetro de rede a , dado por $d_{hkl} = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, e, com o parâmetro de rede, a concentração de Mn, $a(x) = 6,482 - 0,150x$ [12]; donde x é a concentração de Mn para um filme de $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

O cálculo feito para o pico mais próximo ao de CdTe puro (curva azul) foi:

$$\begin{aligned}\lambda &= 1,54\text{\AA} \\ 2\theta &= 23,8523^\circ \pm 0,0001^\circ \\ 2d_{hkl}\sin\theta &= n\lambda \\ d_{hkl} &= 3,726\text{\AA} \\ d_{hkl} &= a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \\ a &= 6,453\text{\AA} \\ a(\text{\AA}) &= 6,482 - 0,150x \\ x &= 0,19 \pm 0,005\end{aligned}$$

Com isso podemos dizer que o filme de CdMnTe correspondente ao espectro da curva azul tem uma concentração de Mn de $19 \pm 0,5\%$. Analogamente, calculou-se a concentração das outras amostras, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.2.

Filme	2θ	$d_{hkl}(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	%Mn $\pm 0,5\%$
CdTe/Si	$23,79^\circ$	3,742	6,482	0,0
CdMnTe/Si	$23,85^\circ$	3,726	6,453	19,0
CdMnTe/Si	$23,97^\circ$	3,707	6,422	40,0
CdMnTe/Si	$24,12^\circ$	3,685	6,383	66,0

Tabela 4.2: *Calculo da concentração de Mn nos filmes de CdMnTe-Si.*

Como o pico de Si foi modificado manualmente até coincidir com o valor dado pela

literatura [54], existe a possibilidade de que de algum modo se esteja mexendo e modificando o valor para o qual está aparecendo o pico do CdMnTe, assim que com o objetivo de verificar em que magnitude este fato está influenciando na determinação da porcentagem de Mn, e com o objetivo de melhorar a estrutura cristalina de nosso filme, foi crescido um filme de CdMnTe acima de uma camada de CdTe, que foi crescida com antecedência sobre um substrato de Si. As características do crescimento do filme de CdMnTe foram as mesmas que usamos para crescer o filme que anteriormente apresentou uma porcentagem de Mn do 40%.

Na Figura 4.2(A) se mostra o espectro de DRX e um diagrama da configuração de camadas usadas. Como nossa amostra agora tem duas camadas crescidas, uma de CdMnTe e outra de CdTe, sobre um substrato de Si, é de se esperar que seu espectro apresente três picos. Analogamente, colocou-se manualmente o pico de maior intensidade que sabemos que corresponde ao Si em seu valor teórico e se analisou o outro pico do espectro. A Figura 4.2(B) corresponde a um zoom feito sobre o pico de interesse, o correspondente aos filmes crescidos, e se pode apreciar que na verdade estão aparecendo dois picos, um correspondente ao CdTe e uma espécie de ombro junto a ele em um ângulo ligeiramente maior, que corresponde ao pico do CdMnTe.

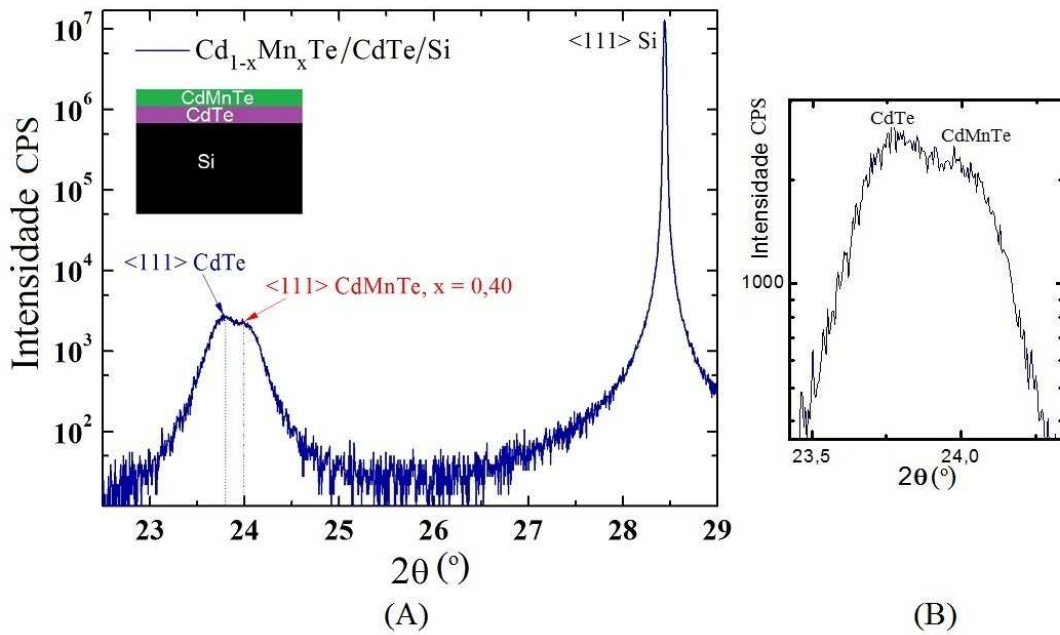


Figura 4.2: (A) Difração de raios X para um filme de CdMnTe/CdTe/Si. (B) Zoom do pico correspondente ao CdTe e CdMnTe.

Observando em detalhe, o ângulo em que aparece o pico do CdTe corresponde ao registrado na literatura $2\theta = 23,79^\circ$ [49], e realizando o devido cálculo para o pico do CdMnTe encontramos uma concentração correspondente de Mn do 40%. Desta forma podemos garantir que os valores registrados na Tabela 4.2 correspondem a um deslocamento do ângulo devido às impurezas adicionadas de Mn e não ao fato de ajustar o pico do Si em seu valor teórico.

Como já tínhamos falado, ao adicionar impurezas magnéticas de Mn em uma rede semicondutora de CdTe, tais impurezas substituem átomos de Cd, modificando o parâmetro de rede do material. Ao se modificar o parâmetro de rede se modifica a distância entre os planos discretos sobre o qual está o raio X incidindo, e assim o ângulo para o qual se apresenta interferência construtiva varia, observando-se um deslocamento do pico correspondente com respeito ao material sem dopar (CdTe).

A variação do parâmetro de rede para o CdMnTe depende linearmente da concentração de Mn (Figura 4.3(A)) [12]. Na Figura 4.3(B) pode-se observar a dependência do parâmetro de rede em função da concentração molar de Mn para os filmes cujo espectro correspondem ao mostrado na Figura 4.1, com os valores tabulados nas duas últimas colunas da Tabela 4.2.

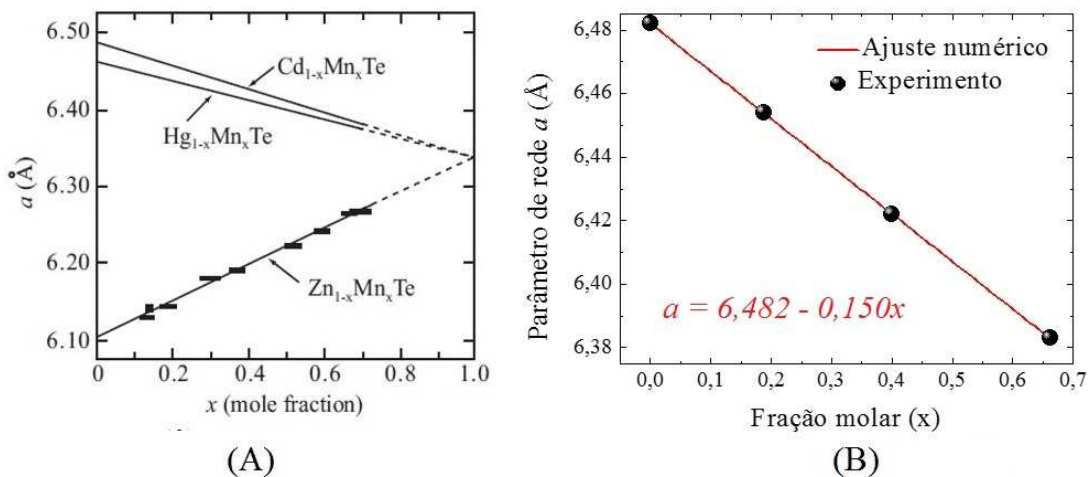


Figura 4.3: Variação do parâmetro de rede em função da concentração molar de Mn. (A) Para curvas de diferentes ligas da família IIMnVI [12]. (B) Pontos experimentalmente encontrados na linha correspondente ao CdMnTe.

4.3 Medidas de magnetização em função da temperatura e em função do campo magnético para filmes de CdMnTe crescidos sobre substrato de Si.

No magnetômetro SQUID da Universidade Estadual de Campinas - SP (Unicamp) foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura para amostras de CdMnTe crescidas sobre substrato de Si mediante MBE, com concentrações de Mn de 19% e 40%. As medições foram feitas descendo e subindo a temperatura em presença de campo magnético constante de 5 KOe. As curvas não apresentaram variação ao se medir diminuindo ou subindo a temperatura. A diferença entre elas foi evidente na mudança de concentração de impurezas de Mn.

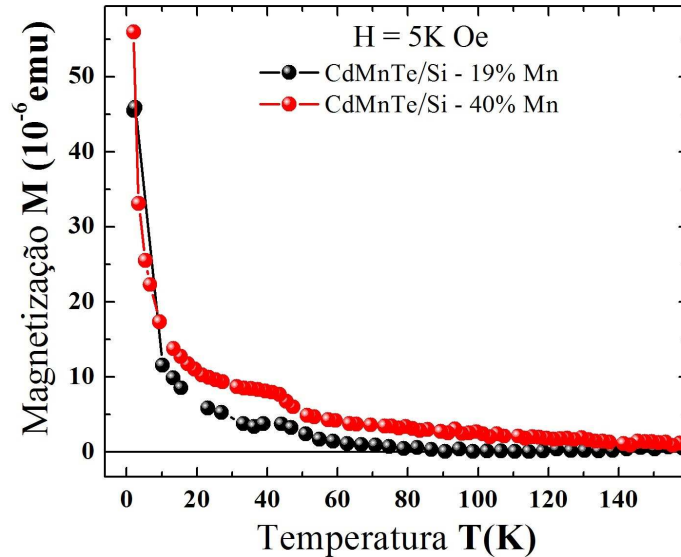


Figura 4.4: Variação da magnetização em função da temperatura do CdMnTe/Si para concentrações de Mn de 19% e 40%.

Na Figura 4.4 se apresenta a variação da magnetização em função da temperatura para filmes de CdMnTe/Si, tanto para um filme com 19% de Mn, como para um filme com 40% de Mn. Nestas curvas a contribuição diamagnética do silício foi removida pelo deslocamento da curva para $M = 0$ a altas temperaturas. Nesta figura se pode apreciar que existe um comportamento magnético para baixas temperaturas e que a magnetização do material diminui ao aumentar a temperatura até atingir uma temperatura de transição, onde o material perde sua magnetização e passa a se comportar como um material paramagnético. Após atingir a temperatura de transição uma pequena magnetização é mostrada nas curvas resultado do alinhamento dos íons magnéticos causados pelo campo

magnético que está sendo aplicado durante toda a medida. Nesta figura também se pode notar que a curva correspondente ao filme com uma concentração maior de Mn (40% Mn) apresenta valores de magnetização maiores com respeito à curva que corresponde ao filme com uma concentração de Mn de 19%. Mas, observando em detalhe, pode-se estimar uma temperatura de transição da mesma ordem para os dois filmes, sem ter uma variação considerável apesar da diferença de concentrações. A temperatura de transição está em torno dos 40K tanto para o filme de CdMnTe com 40% de Mn como para o filme com 19% de Mn.

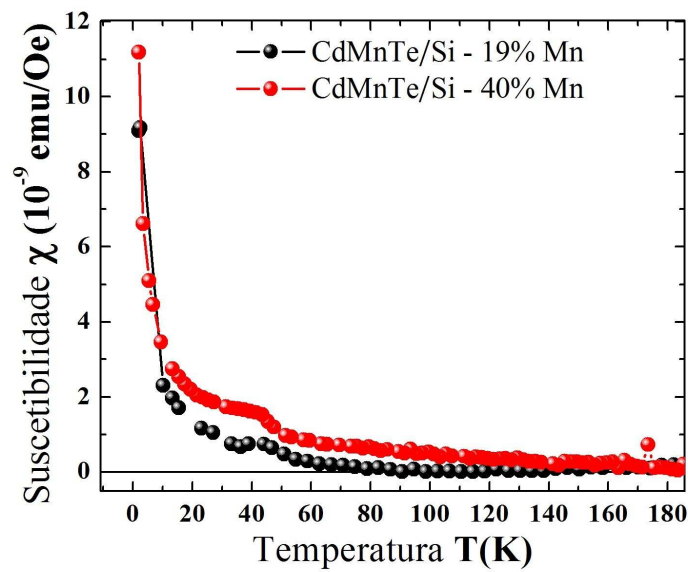


Figura 4.5: Variação da susceptibilidade magnética em função da temperatura do CdMnTe/Si para concentrações de Mn do 19% e 40%.

Na Figura 4.5 se apresenta a curva da susceptibilidade magnética dos dois filmes anteriores em função da temperatura, estas curvas tem informação implícita do campo magnético externo aplicado (5 KOe) durante a medida. Mas, a informação que podemos tirar desta curva é análoga à informação fornecida pelas curvas de magnetização apresentadas na Figura 4.4.

Dado que as amostras estão apresentando comportamento magnético para baixas temperaturas, realizou-se uma medida da variação da magnetização com respeito ao campo magnético para o filme de CdMnTe/Si com concentração de 40% de Mn, à temperatura fixa de 5K (Figura 4.6), e como parâmetro de comparação se repetiu a medida para uma temperatura fixa de 300K (Figura 4.7). Estas medidas foram feitas no magnetômetro SQUID da Universidade Federal de Brasília.

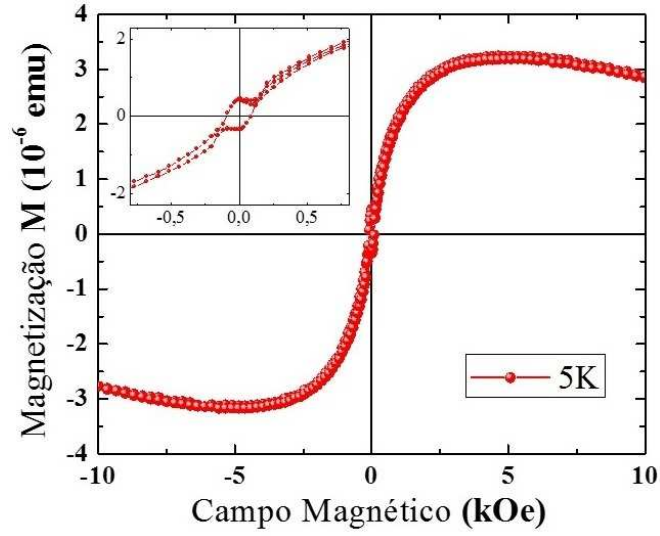


Figura 4.6: Variação da magnetização em função do campo magnético à temperatura de 5K para um filme de CdMnTe com 40% de Mn.

A Figura 4.6 corresponde à variação da magnetização em função do campo magnético, à temperatura de 5K. Nesta figura se pode apreciar que existe uma pequena magnetização remanente perto da origem. Na parte superior esquerda desta figura é mostrado um zoom feito na região central da medida, onde se observa uma pequena coercitividade na curva de histerese magnética, o que corrobora a existência de comportamento magnético a baixas temperaturas.

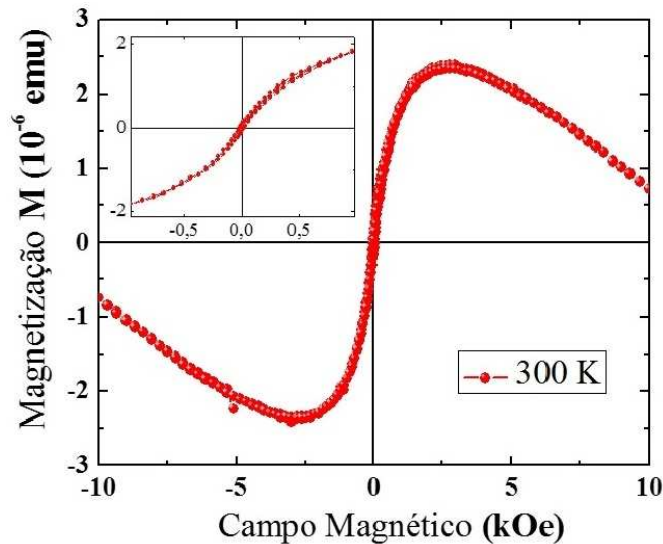


Figura 4.7: Variação da magnetização em função do campo magnético à temperatura de 300K para um filme de CdMnTe com 40% de Mn.

A Figura 4.7 corresponde à mesma medida feita anteriormente sobre a mesma amostra,

mas à temperatura ambiente ($300K$). Nesta figura se pode evidenciar que não existe qualquer comportamento magnético. Na parte superior esquerda fizemos um zoom da parte central da curva, observando-se claramente que a pequena coercitividade encontrada para $5K$ não está aparecendo mais. Para altos campos tanto positivos como negativos se pode ver que existe um comportamento diamagnético, o qual provem do substrato de silício, já que este é um material fortemente diamagnético.

4.4 Litografia, medidas de DRX e de espessura dos filmes de CdTe e de CdMnTe crescidos sobre SiO_2 .

Nos filmes anteriores de CdTe e de CdMnTe crescidos sobre substratos de Si se tentou medir a variação da resistência em função da temperatura, mas estes filmes resultaram altamente resistivos o que dificultou muito as medidas e foi impossível de se obter uma curva que mostre o comportamento da resistência em função da temperatura. Com o objetivo de diminuir a resistência destes filmes se reduziu notavelmente o tamanho dos filmes e dos contatos usando litografia, crescendo os filmes sobre um substrato isolante para que a corrente fosse obrigada a passar pelos filmes que estamos estudando e não pelo substrato, como poderia estar acontecendo. Para isto se usou um substrato de Si com uma camada isolante de 300 nm de óxido de silício (SiO_2).

Como falado na secção 3.3, a litografia é um processo usado na fabricação de dispositivos semicondutores ou circuitos integrados, o processo consiste em transferir um padrão desde uma máscara física ou desenhada no software do equipamento de escrita a laser para uma superfície, em nosso caso o substrato foi de óxido de silício devido ao fato de este ser isolante.

A litografia foi realizada nos laboratórios da UFMG sobre substrato de Si $\langle 100 \rangle$ tipo p de área 1 cm^2 e baixa resistividade $\rho = 0,005 - 0,001\ \Omega * m$, com óxido previamente crescido termicamente. Foram construídas amostras iguais e metalizadas cada uma com 5 nm de Cr para aderência do filme de 50 nm de Au crescido posteriormente. O resultado da litografia é apresentado na Figura 4.8.

A Figura 4.8(A) mostra a totalidade da amostra litografada e metalizada com os

quatro contatos e os quatro quadrados de Au que utilizaremos para soldar os fios que permitirão fazer as medidas de resistividade em função da temperatura nestas amostras. A Figura 4.8(B) mostra o zoom a escala de $200\ \mu\text{m}$ feito no meio da amostra onde se pode visualizar os quatro contatos de Au. Na Figura 4.8(C) se faz um zoom maior, a escala de $50\ \mu\text{m}$ no meio da amostra onde se mostram os três contatos mais próximos e se garante que os contatos não ficaram em curto depois de tirar o fotorresiste. A Figura 4.8(D) mostra a geometria prevista para a fabricação dos contatos.

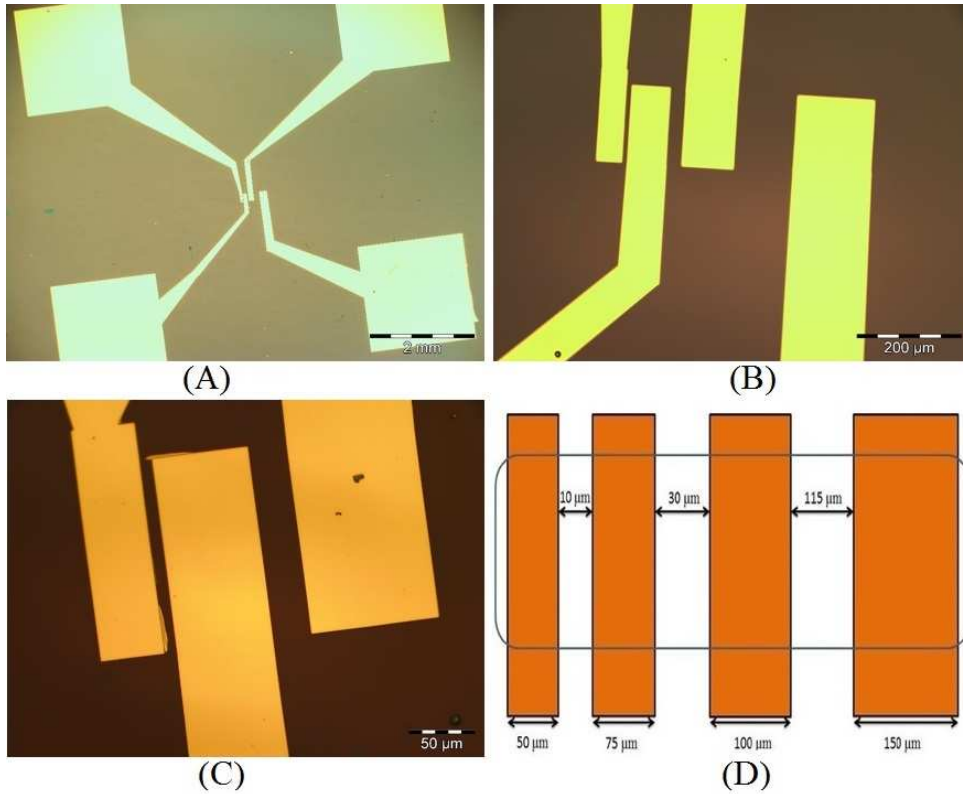


Figura 4.8: Dispositivo litografado e metalizado com a geometria prevista de fabricação. (A) amostra completa com 4 quadrados de Au e os 4 contatos no meio da amostra. (B) Zoom a escala de $200\ \mu\text{m}$. (C) Zoom a escala de $50\ \mu\text{m}$. (D) Geometria de fabricação dos contatos.

Dados de fabricação: $15\ \text{s}$ a $1000\ \text{rpm}$ e $45\ \text{s}$ a $8000\ \text{rpm}$ no spinner (dois passos) seguido de $1\ \text{min}$ e $30\ \text{s}$ a $80\ ^\circ\text{C}$ na chapa quente com resist $S1805$. Revelador utilizado $MF26A$ com revelação de $15\ \text{s}$.

Posteriormente nestas amostras se colocou $300\ \text{nm}$ de fotorresiste atuando como máscara tampando os quatro quadrados de Au, que podem ser vistos na Figura 4.8(A) e deixando liberados os contatos do Au no meio da amostra para posteriormente crescer

mediante a técnica de MBE filmes de CdTe e de CdMnTe.

Os parâmetros de crescimento para estas amostras mediante MBE são apresentados na Tabela 4.3

Filme	Temperatura			Tempo crescimento	Pressão
	CdTe	Mn	Substrato		
CdTe/SiO ₂	580°C	-	100°C	3,5 horas	$5,8 * 10^{-8} Torr$
CdMnTe/SiO ₂	580°C	770°C	100°C	2,5 horas	$6,0 * 10^{-8} Torr$

Tabela 4.3: *Parâmetros de crescimento dos filmes de CdTe e CdMnTe mediante MBE nos substratos litografados.*

Posteriormente foram realizadas as medidas de DRX nas amostras com o objetivo de identificar o tipo de substâncias presentes e tentar estabelecer a concentração de Mn no filme de CdMnTe. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 4.9, onde a Figura 4.9(A) corresponde ao DRX do filme de CdTe puro, e a Figura 4.9(B) corresponde ao DRX do filme de CdMnTe, neste espectro se pode observar o deslocamento do pico $\langle 111 \rangle$ do CdTe de $2\theta = 23,76^\circ$ para $2\theta = 23,80^\circ$ com o aumento de Mn, deslocamento que nos permite calcular a concentração de Mn, que foi de $9,5 \pm 0,5\%$.

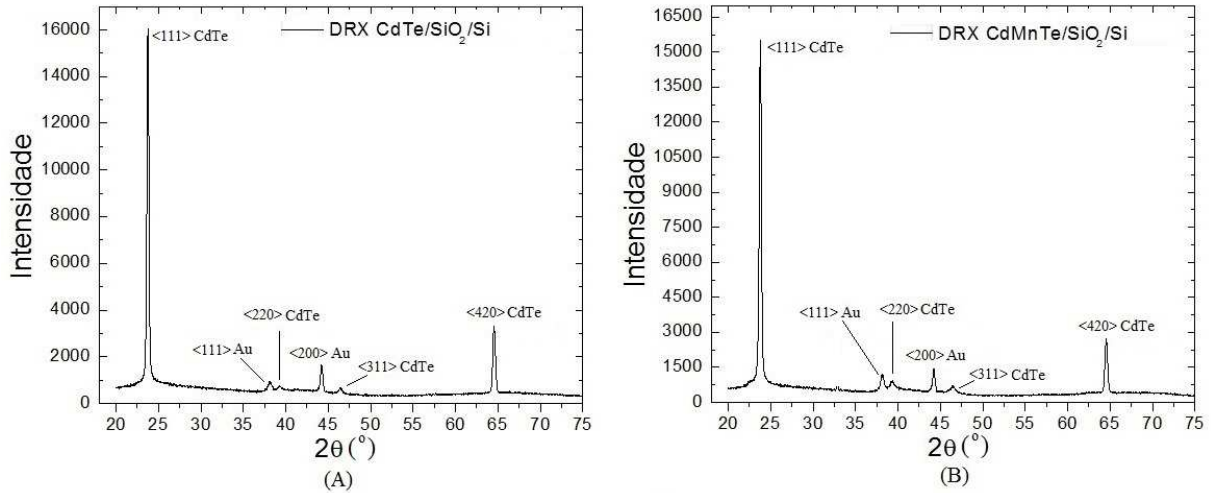


Figura 4.9: *Espectros DRX para os filmes crescidos sobre SiO₂ com litografia. (A) Filme de CdTe. (B) Filme de CdMnTe, com 9,5% de Mn.*

Nestes espectros podem ser vistos seis picos, quatro correspondentes ao CdTe [49] e dois correspondentes ao Au [55], apesar de que a amostra tinha outros elementos tais como o Cr [56], SiO₂, Si [54] e uma camada de fotorresiste.

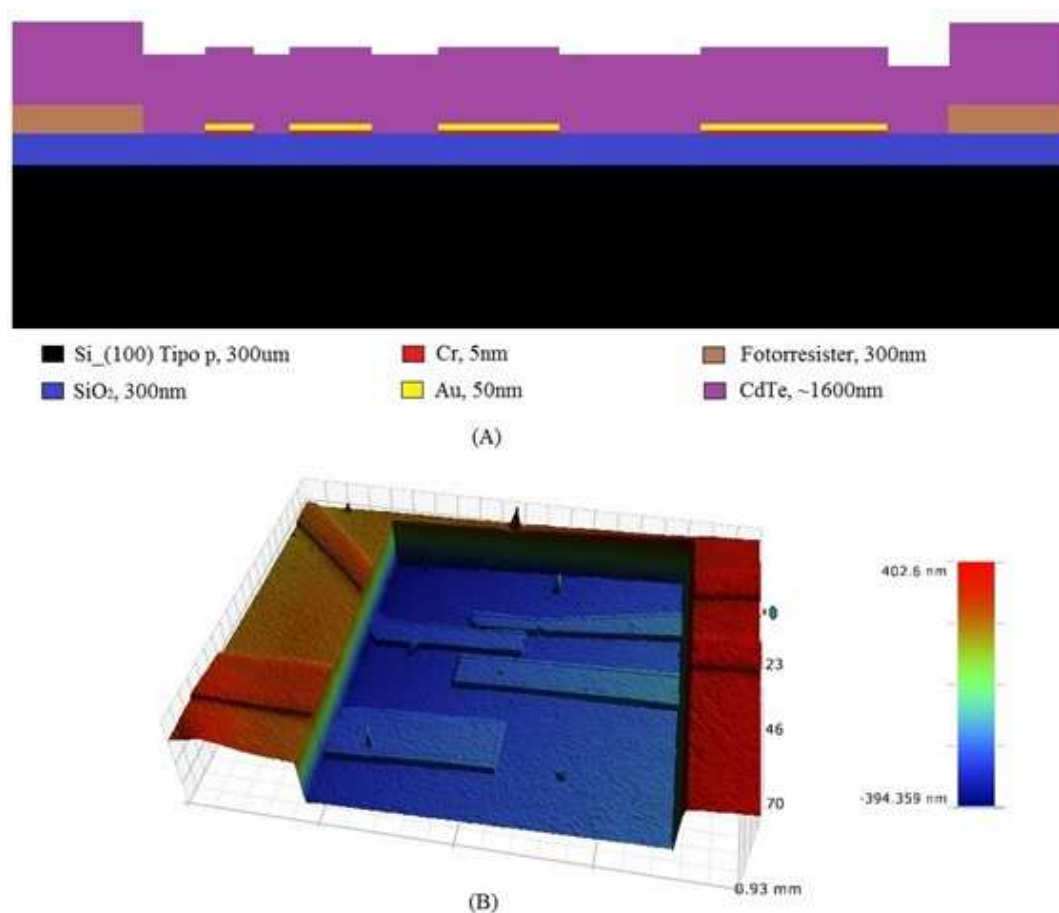


Figura 4.10: Diagrama da amostra fabricada litografada. (A) Geometria dos elementos presentes na amostra, os valores de cada um dos elementos correspondem à espessura do elemento (não está em proporção real devido a que a espessura do Cr é de 5 nm e a espessura do CdTe de 1600 nm assim como a espessura do substrato é de 300 μ m, apenas estamos tentando dar a conhecer a geometria da amostra). (B) Diagrama em 3D da amostra (escala e proporção real).

É de se esperar que o fotorresiste não aporte nenhum pico ao espectro devido ao fato de este ser um polímero (amorfo), e o Cr devido a sua reduzida proporção na amostra. A Figura 4.10 mostra um diagrama dos componentes da amostra e apresenta informação da quantidade aproximada presente de cada um deles. Na Figura 4.10(A) estamos tentando mostrar a geometria e os diferentes componentes que estão presentes na amostra, assim como a informação das espessuras de cada um destes componentes, dado que a espessura do Cr é de 5 nm, a espessura do Au de 50 nm, a espessura do SiO₂ de 300 nm, a espessura do fotorresiste de 300 nm, a espessura do filme de CdTe de aproximadamente 1600 nm e a espessura do substrato de Si de 300 μ m, foi impossível fazer um diagrama em escala e proporção real. A Figura 4.10(B) corresponde ao diagrama em 3D desta amostra, a

imagem foi obtida com o perfilômetro ótico nos laboratórios da UFV e corresponde à escala real da geometria da amostra.

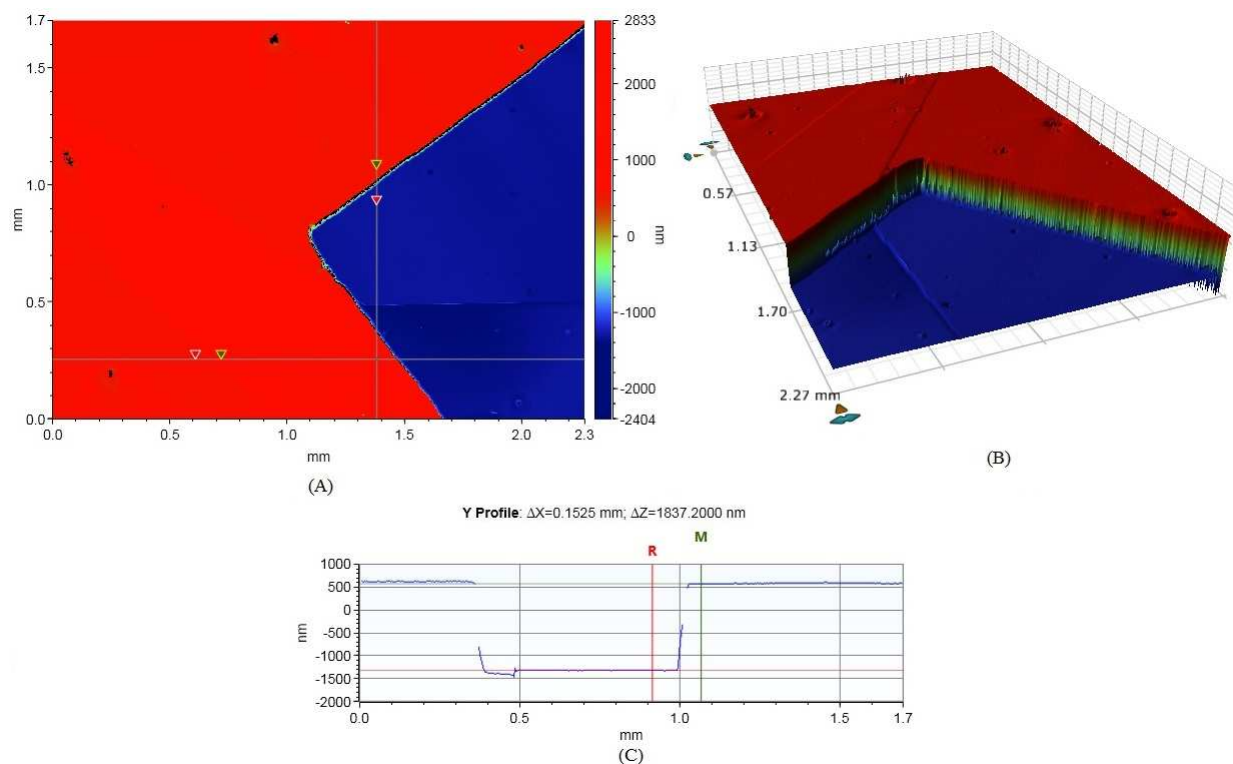


Figura 4.11: Medida de espessura do filme de CdTe. (A) esboço em 2D com dois ponteiros de medida. (B) Imagem em 3D da região medida. (C) Medida do ponteiro vertical em correspondente à medida da espessura do filme de CdTe, 1837 nm.

A Figura 4.11 corresponde às medidas da espessura do filme de CdTe/SiO₂. A Figura 4.11(A) mostra o esboço em 2D obtido pelo perfilômetro desta amostra, no qual estão presentes dois ponteiros, um vertical que mede a espessura do filme de CdTe já que este corresponde à diferença de altura entre a máscara de fotorresiste e a superfície do CdTe, este degrau aqui medido foi gerado pela garra que segura o substrato no porta amostras durante o crescimento do CdTe mediante MBE, e outro ponteiro horizontal está medindo a diferença de altura entre o CdTe depositado sobre uma das trilhas de Au e fora daquela trilha de Au. A Figura 4.11(B) mostra o degrau gerado pela garra antes mencionada em 3D. E a Figura 4.11(D) mostra a medida do ponteiro vertical, obtendo assim uma espessura de CdTe para esta amostra de 1837 nm.

Analogamente se procedeu a medida da espessura do filme de CdMnTe. A Figura 4.12(A) mostra o esboço em 2D desta amostra obtida pelo perfilômetro, onde estão presentes novamente dois ponteiros, um vertical que mede a espessura do filme de CdMnTe,

já que este corresponde à diferença de altura entre a máscara de fotorresiste e a superfície do CdMnTe, novamente aqui o degrau foi gerado pela garra que segura o substrato no porta amostras durante o crescimento do CdMnTe. A Figura 4.12(B) mostra a medida do ponteiro vertical, obtendo assim uma espessura do filme de CdMnTe de 1362 nm. Esta espessura é menor que a obtida para o filme de CdTe devido ao tempo de crescimento do filme no MBE, como foi mostrado na Tabela 4.3, o filme de CdMnTe foi crescido durante um tempo de 2,5h, e o filme de CdTe durante 3,5h.

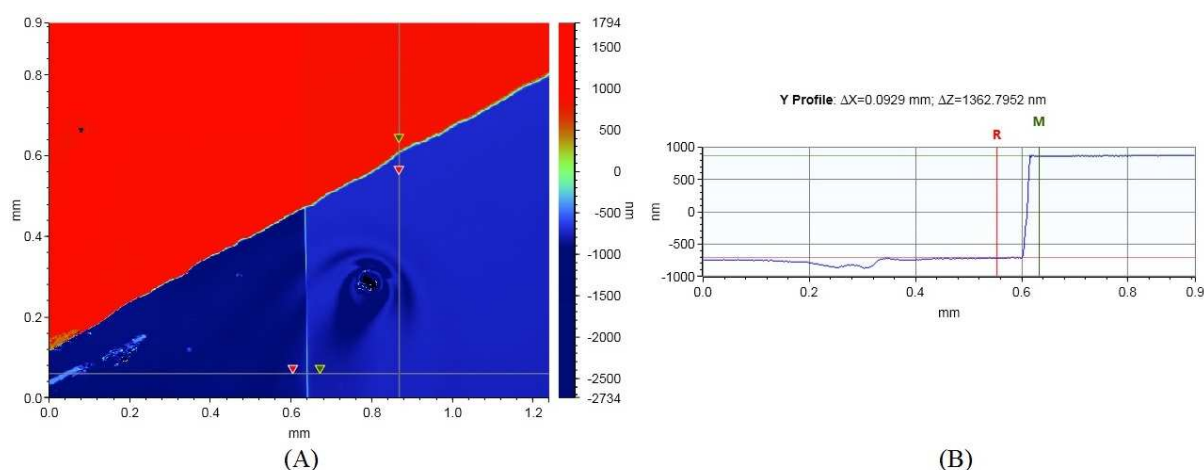


Figura 4.12: Medida de espessura do filme de CdMnTe. (A) esboço em 2D com dois ponteiros de medida. (B) Medida do ponteiro vertical correspondente à medida da espessura do filme de CdMnTe, 1362 nm.

A amostra com o filme de CdTe foi submersa em acetona à temperatura ambiente durante aproximadamente 5 minutos para tirar a máscara de forresiste e junto com ela o CdTe não desejado, o fotorresiste desapareceu, mas por causa da espessura do CdTe este último não saiu como esperado, apenas quebrou, mas sem danificar a região dos contatos no meio da amostra, um zoom feito perto da região de interesse é mostrado na Figura 4.13(A), onde se pode ver o CdTe não desejado quebrado na parte esquerda da figura.

A amostra com o filme de CdTe foi a primeira a ser testada. Depois de colocada em acetona foi feita novamente a medida no perfilmetro para ver em detalhe nosso filme. É de esperar que pela desapareição do fotorresiste a região que ficou livre da máscara (meio da amostra) agora esteja a uma altura maior com respeito à superfície do CdTe, que estava acima da máscara (fotorresiste). A Figura 4.13(B) nos mostra o observado no perfilômetro.

Nesta amostra não se conseguiu liberar como esperado os quadrados de Au onde se pretendia soldar os fios para a realização das medidas de condução. O CdTe que ficou

acima dos quadrados de Au foi retirado com ajuda de um bisturi de cirurgia, tendo cuidado de não danificar as trilhas.

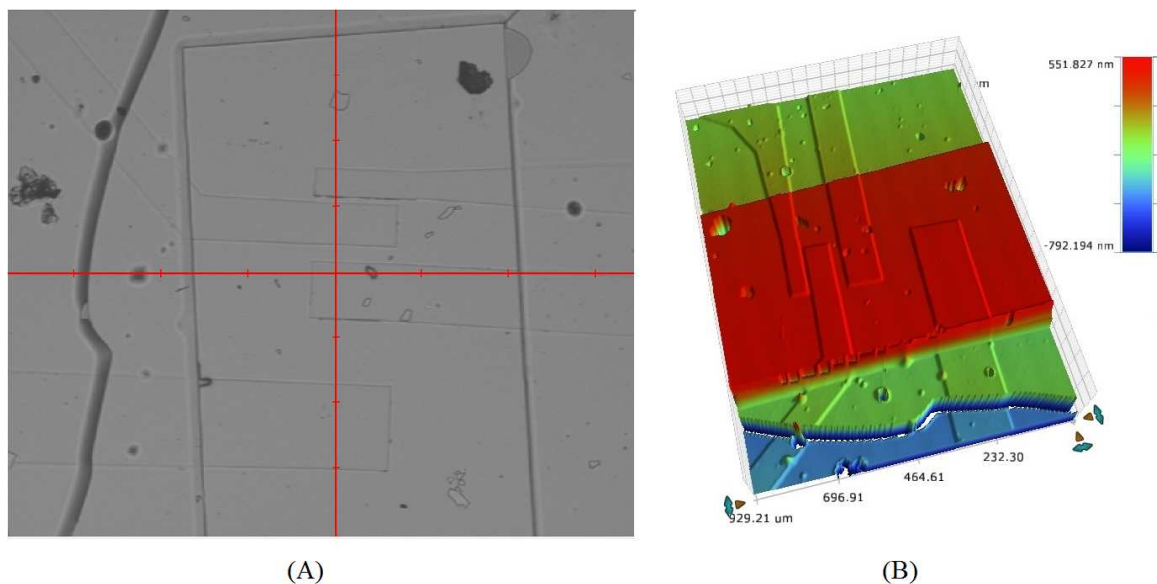


Figura 4.13: Filme de CdTe/SiO_2 . (A) Zoom da parte central da amostra depois de tirar a máscara de fotorresister (B) Diagrama da amostra em 3D depois de tirar a máscara de fotorresister.

Um procedimento análogo foi feito para a amostra com o filme de CdMnTe , mas desta vez usamos um ultrassom quando colocamos a amostra dentro da acetona, para ajudar que o excesso de CdMnTe saísse junto com a máscara de fotorresiste. Dado que a espessura deste filme era menor com respeito ao anterior, e dado que se usou o ultrassom como ajuda adicional, se conseguiu remover a máscara e o CdMnTe acima dela. A amostra resultante depois deste procedimento é a observada na Figura 4.14.

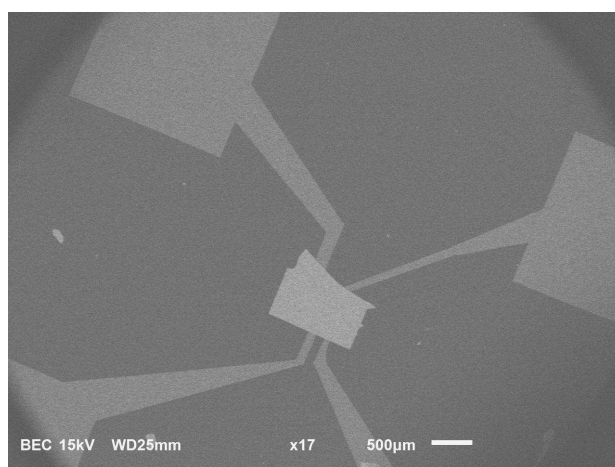


Figura 4.14: Filme de $\text{CdMnTe}/\text{SiO}_2$ depois de tirar a máscara de fotorresister.

4.5 Medidas de resistência em função da temperatura para amostras litografadas de CdTe e CdMnTe crescidas sobre SiO₂.

A amostra com o filme de CdTe foi colocada no dedo frio do laboratório da UFV para realizar as medidas de transporte elétrico usando os fios numerados como indica a Figura 4.15, onde o fio numerado como 2 corresponde ao contato mais fino (50 μm), e o fio numerado como 4 corresponde ao contato mais grosso (150 μm) (ver Figura 4.8).

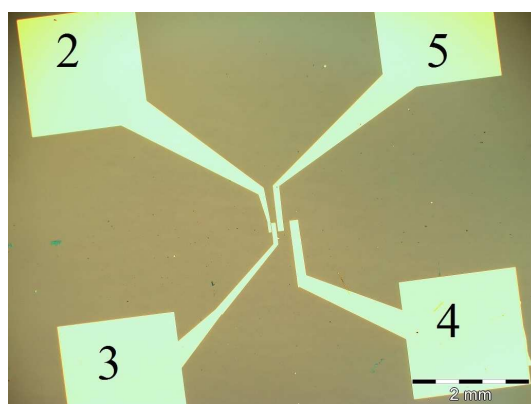


Figura 4.15: Numeração dos fios usados no dedo frio para a medida de resistência em função da temperatura para os filmes de CdTe e CdMnTe sobre SiO₂.

Com ajuda do software de nosso equipamento, que foi desenhado por Pablo Batista do CBPF nos laboratórios da UFV, se tentou medir a variação da tensão em função da temperatura usando uma corrente fixa dentro do regime de variação linear desde semicondutor, para assim, posteriormente usando a relação $V = RI$ determinar a resistência em função da temperatura e sabendo as dimensões dos contatos e a espessura do filme, estimar a variação da resistividade com a temperatura.

Como este semicondutor tem uma resistência alta, não se conseguiu medir esta variação de resistência com a temperatura deixando a corrente fixa, pois em um material semicondutor a medida que a temperatura diminui a resistência aumenta, e apenas obtivemos medidas de resistência até 260K.

Assim que usamos nossa fonte *Keithley 2400* como fonte de tensão variável, para traçar curvas IxV em diferentes temperaturas. Como era de esperar a resistência aumenta com a diminuição da temperatura como se pode ver nas curvas apresentadas na Figura 4.16.

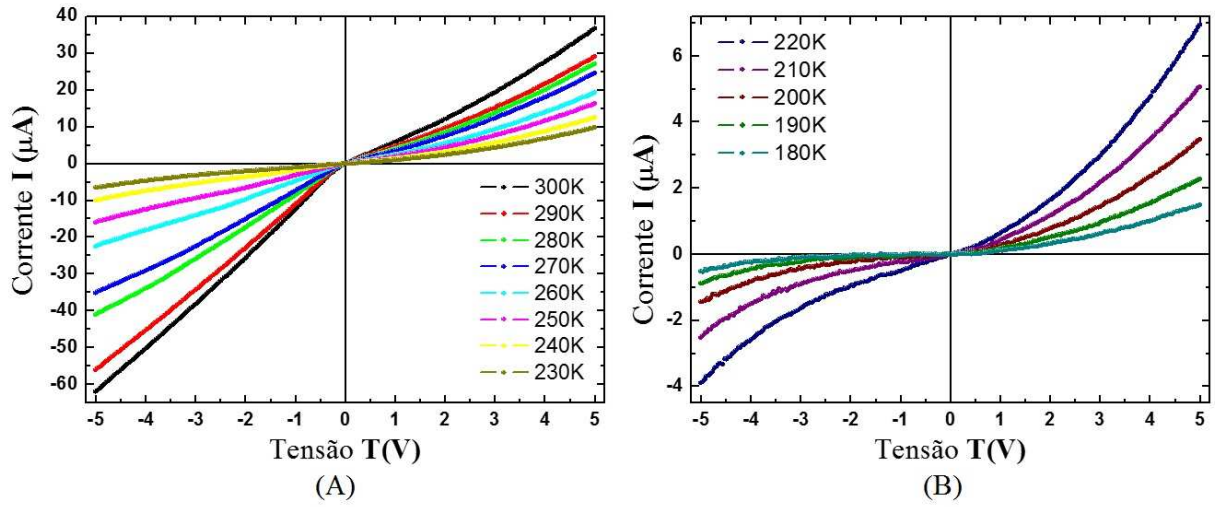


Figura 4.16: Curvas de corrente em função da tensão para o CdTe em diferentes temperaturas. (A) Entre 300K e 230K e (B) entre 220K e 180K.

A partir destas curvas se conseguiu determinar a região onde a variação $I \times V$ é linear (Figura 4.17(A)) e usando a relação $V = RI$ se determinou a resistência para cada uma destas curvas e se traçou uma curva que representa a variação da resistência em função da temperatura (Figura 4.17(B)).

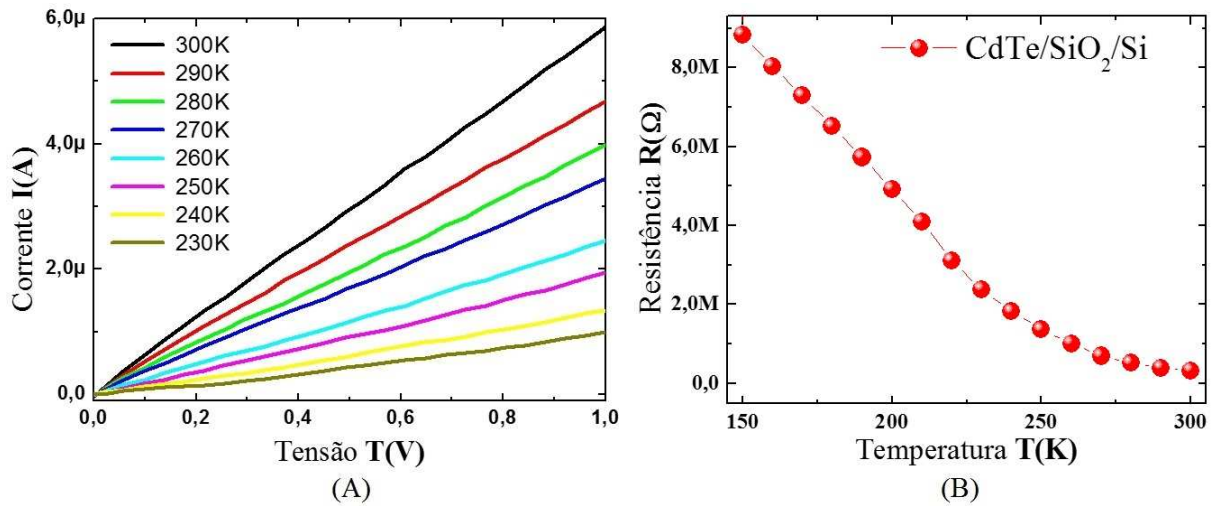


Figura 4.17: (A) Curvas de corrente em função da tensão para o CdTe na faixa linear. (B) Variação da resistência em função da temperatura para o filme de CdTe.

Se continuou baixando a temperatura e calculando as resistências correspondentes, e posteriormente usando os valores das espessuras obtidas anteriormente e as distâncias entre os contatos, se estimou o valor da resistividade e se montou uma curva que representa a variação da resistividade em função da temperatura (Figura 4.18).

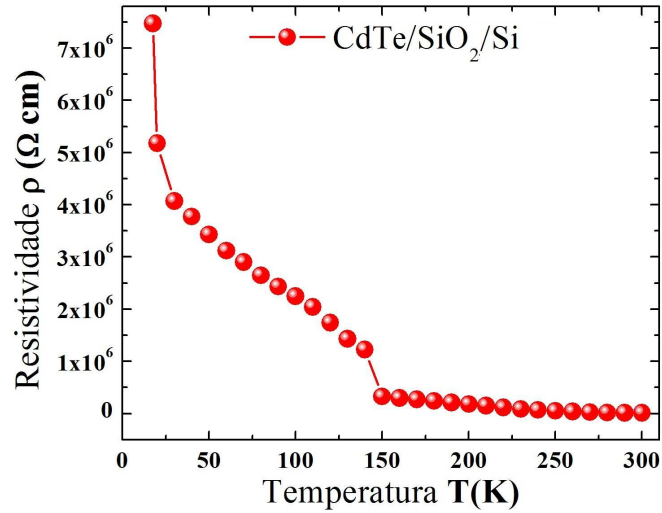


Figura 4.18: Variação da resistividade em função da temperatura para o filme de CdTe crescido sobre SiO_2 .

Um procedimento análogo foi tentado para o filme de CdMnTe com 9,5% de Mn crescido sobre SiO_2 , mas, ao adicionar impurezas de Mn o material ficou ainda mais resistivo, por tanto usamos a fonte *Keithley 2400* como uma fonte de tensão entre os contatos mais extremos da amostra e medimos a corrente que estava passando pelos contatos centrais da amostra com ajuda de um eletrômetro modelo *6517B* também da *Keithley*, capaz de medir altas resistências.

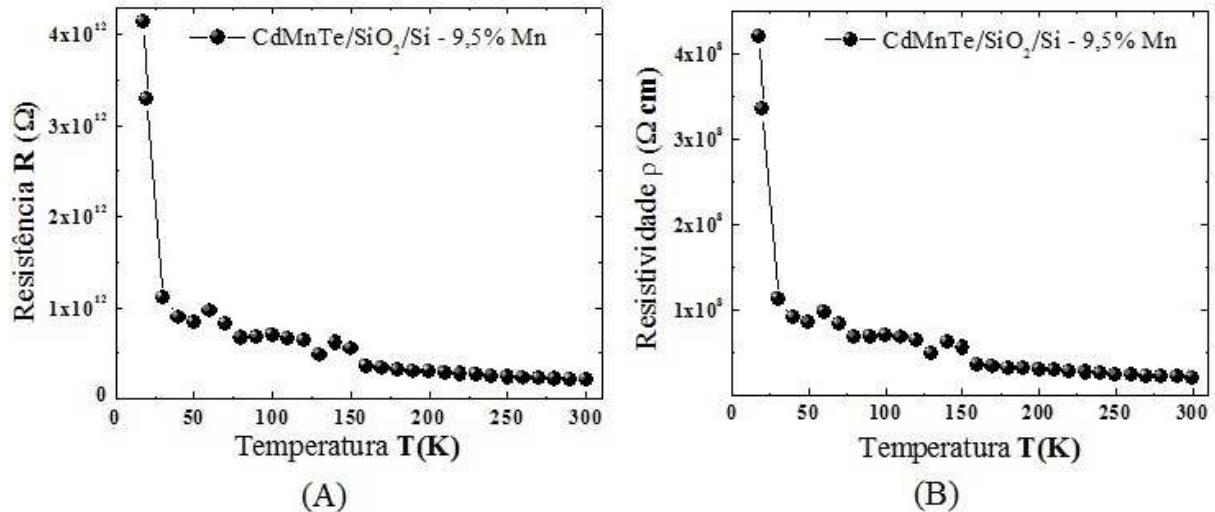


Figura 4.19: (A) Variação da resistência em função da temperatura para. (B) Variação da resistividade em função da temperatura para o filme de CdMnTe com 9,5% de Mn crescido sobre SiO_2 .

A Curva que representa a variação da resistência em função da temperatura para o

filme de CdMnTe com 9,5% de Mn é apresentada na Figura 4.19(A). E análogo ao procedimento feito anteriormente se usou as características geométricas da amostra para estimar a resistividade desde filme, o resultado é o apresentado na Figura 4.19(B).

Tendo as curvas de resistividade em função da temperatura tanto para o semiconductor puro de CdTe como para o semiconductor magnético diluído CdMnTe com concentração de 9,5% de Mn, e com o objetivo de comparar o comportamento da condutividade nestes materiais, se montou uma curva do logaritmo natural do inverso da resistividade ($\ln \sigma$) em função de $1000/T$, de acordo ao estabelecido pela lei de Mott (Equação 2.8) [28].

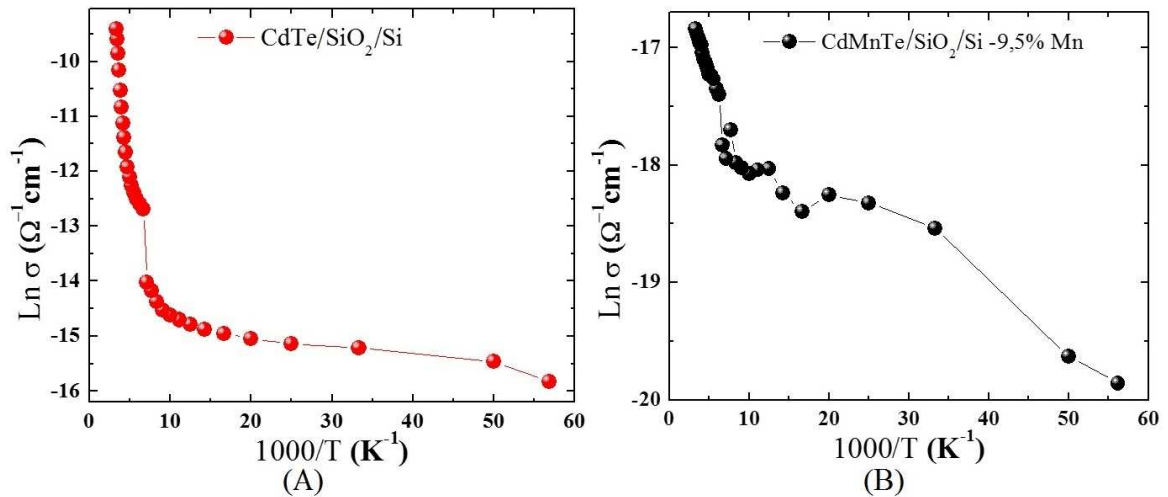


Figura 4.20: Variação do logaritmo natural da condutividade em função de $1000/T$ para (A) um filme de CdTe e (B) um filme de CdMnTe com 9,5% de Mn crescidos sobre SiO₂.

As curvas resultantes são as apresentadas na Figura 4.20, tanto para um filme de CdTe sem dopar (A) como para um filme de CdMnTe com 9,5% de impurezas de Mn (B). Nestas curvas se pode observar que o comportamento da condutividade é diferente para o material dopado com respeito ao material sem dopar, se presume que a diferença destas curvas para baixas temperaturas é gerada pelos íons magnéticos presentes no material [57].

Na Figura 4.21 como propósito de comparação foram plotadas as duas curvas anteriores. Nesta figura é possível ver que a presença de impurezas magnéticas no semiconductor CdTe aumenta a resistividade do material. O comportamento das duas curvas para altas temperaturas é similar, típico comportamento da condutividade em função da temperatura para um material semiconductor onde a condutividade é mediada por ativação térmica, os elétrons são excitados com energia térmica e conseguem suficiente energia para saltar

a banda de energias proibidas desde a banda de valência até a banda de condução. Mas, existe uma temperatura ($40K$), onde o comportamento da condutividade do material dopado com Mn (curva preta) muda drasticamente em comparação com o comportamento do material semiconductor puro (curva vermelha), mostrando uma transição da condutividade para uma de tipo hopping [57]. Se estabelece portanto uma temperatura de transição de $40K$ para o semiconductor magnético diluído CdMnTe com 9,5% de impurezas de Mn.

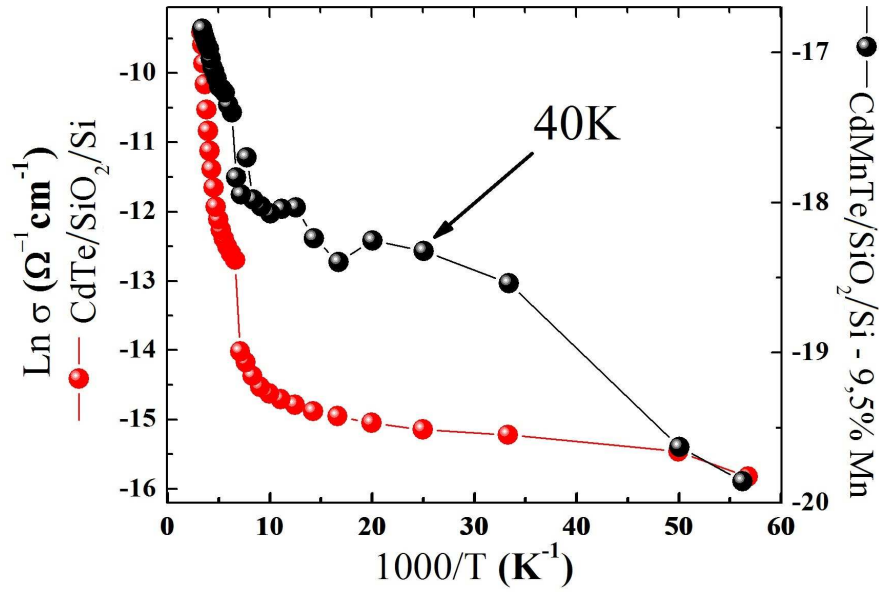


Figura 4.21: Variação do logaritmo natural da condutividade em função da temperatura para um filme de CdTe e um filme de CdMnTe com 9,5% de Mn crescidos sobre SiO₂.

Capítulo 5

Considerações finais e perspectivas.

De acordo com a análise da microestrutura na rede semicondutora de CdTe com impurezas de Mn, quando o Mn substitui átomos de Cd modifica o parâmetro de rede do semicondutor CdTe. A variação desse parâmetro de rede tem uma dependência linearmente decrescente com a concentração de Mn e ao mesmo tempo modifica o gap de energia. A dependência do *gap* de energia com a concentração de Mn é linearmente crescente.

A Temperatura de transição (T_C) está relacionada com diferentes fatores (como densidade de portadores, interação entre momentos localizados do Mn que é mediada pelos portadores, etc...). Em materiais amplamente estudados como o GaMnAs esta transição pode ocorrer para temperaturas de até $180K$. No entanto, no CdMnTe temos indícios de que isso ocorre para temperaturas menores, em torno de $40K$ tanto para concentrações de Mn de 40%, como de 19% e de 9,5%.

O estudo do transporte no CdMnTe tem sido bastante desafiador, pois trata-se de um material altamente resistivo. Mesmo assim, usando diferentes artifícios se consegue medir a variação da condutividade em relação à variação da temperatura, uma análise das curvas obtidas nos permite presumir que a condução deste SMD é do tipo *hopping* para baixas temperaturas, temperaturas para as quais se faz presente o comportamento magnético das impurezas de Mn adicionadas à rede semicondutora.

Com relação a nossos trabalhos futuros, novos dispositivos verticais devem ser fabricados, para reduzir a resistência dos filmes (Figura 5.1(A)). A Figura 5.1(B) mostra uma

tentativa da fabricação de uma amostra com estas características. Infelizmente se cresceu material condutor sobre toda a superfície do substrato de vidro para depois crescer o CdMnTe sobre o condutor e realizar a litografia. Esta amostra apresentou resistência da mesma ordem do material condutor e portanto pode ter ocorrido curto circuito entra as trilhas de ouro da litografia com o material condutor, impossibilitando a medida da resistência do filme. A ideia inicial era evaporar material condutor em apenas uma pequena região do substrato e é o que posteriormente tentaremos.

Dado que a estequiometria do semiconductor CdTe pode ser usada para dopar o material tanto de tipo-p (ministrando um excesso de Te) como de tipo-n (ministrando um excesso de Cd). Uma dopagem com Cd também pode ser usada para aumentar a concentração de portadores e diminuir a resistência do material.

Medidas de magnetorresistência também serão feitas em nossas amostras a baixas temperaturas. Além de contatos laterais sobre o substrato de Si para o estudo de injeção de spin por medidas locais, não locais e de efeito Hanle.

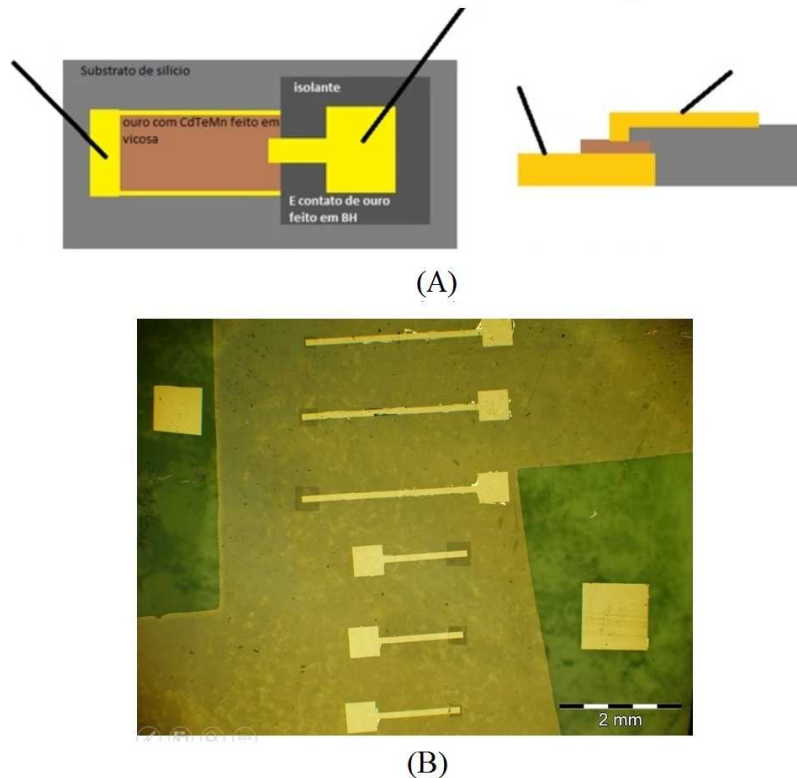


Figura 5.1: (A) Diagrama de um dispositivo vertical que pode ser fabricado e medido buscando reduzir a resistência dos filmes de CdTe e de CdMnTe em trabalhos futuros. (B) Tentativa de fabricar dispositivos verticais.

Referências Bibliográficas

- [1] T. Dietl, H. Ohno, F. Matzukura, J. Cibert, D. Ferrand. *Science*. **287**, 1019-1022 (2000).
- [2] A. Quesada, M. A. Garcia, J. L Costa-Kramer, J. F Fernandez, M. Martin-Gonzalez, A. Hernando, *Semiconductores Magnéticos Diluídos: Materiales para la Spintrónica*, Temas de Física (2007). ix, 1, 25
- [3] Igor Žutić, Jaroslav Fabian and Steven C. Erwin, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 026602 (2006). 2
- [4] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip, and B. J. van Wees, *Phys. Rev. B*. **62**, R4790(R) (2000). 2
- [5] A. Fert and H. Jaffrès, *Phys. Rev. B*. **64**, 184420 (2001). 2
- [6] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics, 8^a Edition”, John Wiley & Sons, ICN, Berkeley (2006). viii, 4, 5, 9
- [7] A. Agarwal and Jeffrey Lang, *Foundations of Analog and Digital Electronic Circuits*, Elsevier (2005). viii, 6, 8
- [8] W.D, C., *Materials Science and Engineering An Introduction*. Seventh Edition, ed. J.W.S. Inc (2007). viii, ix, 12, 13, 15, 17, 18
- [9] McElfresh, M., ed. F.Q.D.s.M.p.M. System (1994): Quantum Design. 17. viii, ix, 14, 17, 18
- [10] Juan C. Fernandez, *Teses, Uba* (2004). ix, 16
- [11] H. OHNO, *Science*. **281** (1998) 951. ix, 19, 26
- [12] J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64**(4) R29-R64 (1988). ix, x, xiv, xv, 19, 20, 27, 28, 29, 30, 31, 45, 47

- [13] M. N. Baibich, et al; *Phys. Rev. Lett.* **61**, (1988) 19
- [14] G. Binasch, et al; *Phys. Rev. B.* **39**, (1989) 19
- [15] G. A. Medvedkin, et al; *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L949 (2000). 20
- [16] H. Ohno, F. Matsukura, *Solid state. Comm.* 117-179 (2001) 20
- [17] T. Dietl, et al; *Science.* **287**, 1019-1022 (2000). 20
- [18] H. Munekata, et al; *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1849 (1989). 20
- [19] H. Ohno, et al; *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2664 (1994). 20
- [20] H. Ohno, et al; *Appl. Phys. Lett.* **69**, 363 (1996). 20
- [21] T. Dietl, et al; *Phys. Rev. B.* **55**, R3347 (1997). 20
- [22] Ku, K. C, et al; *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2302-2304 (2003). 20
- [23] K. Wang, R, et al; *AIP Conf. Proc.* **772**, 333 (2005). 20
- [24] A. H. Macdonald, et al; *Nature Materials* (2005) ix, 20, 21
- [25] Potashnik, S. J, et al; *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1495-1497 (2001) 20
- [26] T. Dietl, et al; *Phys. Rev. B.* **63**, 195205 (2001). ix, 22
- [27] B. I. Shklovskii, A. L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer-Verlag (1984). ix, 23
- [28] N. F. Mott, *Journal of Non-Crystalline Solids.* **1**(1), 1-17 (1968). 24, 61
- [29] H. Tokumoto, et al; *Philosophical Magazine B.* **46**(2), 93-113 (1982). 24
- [30] E. Oliveira, *Éxcitons em Semicondutores Magnéticos Diluídos*, Teses, UFG (2006). 24
- [31] C. Zener, *Phys. Rev. B.* **81**, 440 (1950). 25
- [32] A. HERNANDO, J. M. ROJO, *Física de los Materiales Magnéticos*. Ed. Síntesis (2001). 26
- [33] H. OHNO, *Science.* **281**, 951 (1998). ix, 19, 26

- [34] Haury, A., A. Wasiela, A. Arnoult. J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl and Y. Merle d'Aubigné, *Phys. Ver. Lett.* **79**, 511 (1997). 26
- [35] Galaska R. R. Proc. Int. Conf. an Narrow Gap Semiconductors, Linz, Ed.: Springer Verlag, Berlin (1981). ix, 26
- [36] Giriat Wand J.K. Furdyna. *Semiconductors and Semimetals.* **25**, 1, (1988). ix, 26, 27
- [37] A. Pajaczkowska, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **1**, 289 (1978). 27
- [38] Kleber Janampa, et al; XIX SPES, Puno, (2012). ix, 29
- [39] A. Morales, *Solar Energy Materials & Solar Cells.* **90**, 2213-2220 (2006). 29
- [40] Thomas Kunz, Albert - Ludwing Universitat Freiburg i. Br (1999). ix, 29, 30
- [41] Y, Cui, A. Bolotnikov, A. Hossain, G. Camarda, A. Mycielski, G. Yang, CdMnTe in X-ray and Gamma ray Detection: Potential Applications, BNL, (2008). 29
- [42] S. A. Gad. et al; *Solid State Sciences.* **13**, 23-29 (2011). ix, 29, 30
- [43] KiHyun Kim. et al; *Ieee Transactions on Nuclear Science.* **56**, 3 (2009). 30
- [44] R. Triboulet, G. Didier. *J. Cryst. Growth.* **52**, pp. 614 (1981). 30
- [45] Joaquim Pinto Gomez, Dissertação, UFV (2009). x, 33
- [46] M. A. Herman, et al. Epitaxy - Physical Principles and Technical Implementation, 1 st edn. (Springer, Berlin 2004). x, 34
- [47] Saimon Couvre, Dissertação, UFV (2012). x, 34
- [48] Warren, B. E. X-Ray Diffraction. s.l.: Courier Dover Publications (1969). 36
- [49] DRX CdTe ICSD Coll.Code 161693. x, 36, 37, 45, 47, 53
- [50] Jose de la Venta Granada, Teses, Universidad Complutense de Madrid (2009). x, 37
- [51] F. London. "Superfluids". John Wiley & Sons, New York (1950). 38
- [52] B. D. Josephson. *Phys. Lett.* **1**, 251 (1962). 38
- [53] G. L. Gonçalves, Teses, UFOP (2013). x, 40

- [54] DRX Si ICSD Coll.Code 51688. 44, 46, 53
- [55] DRX Au ICSD Coll.Code 44362. 53
- [56] DRX Cr ICSD Coll.Code 43038. 53
- [57] X. L. Wang. et al; *Scientific Reports*. **5**, 9221 (2015). 61, 62