

Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Física Gleb Wataghin  
Departamento de Física da Matéria Condensada

## **Estudo de propriedades estruturais e magnéticas de filmes epitaxiais de MnAs sobre GaAs(001)**

**Cris Adriano**

**Orientador: Prof. Dr. Carlos Manuel Giles Antúnez de Mayolo**  
**Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Iikawa**

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Carlos Manuel Giles Antúnez de Mayolo – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Hélio César Nogueira Tolentino - LNLS

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria José Santos Pompeu Brasil - DFMC/IFGW/UNICAMP

Dissertação apresentada ao  
Instituto de Física Gleb Wataghin  
para obtenção do título de  
Mestre em Física

Campinas, 2004.



*Aos meus pais Ursula e Odelson,  
Aos meus irmãos Andreas e Mary,  
Ao querido Carlos*

“There are places I remember all my life,  
    Though some have changed  
    Some forever, not for better  
    Some have gone and some remain.  
All these places have their moments  
Of lovers and friends I still can recall  
    Some are dead and some are living  
    In my life I loved them all.  
And with all these friends and lovers  
There is no one that compares with you  
And these memories lose their meaning  
When I think of love as something new  
And I know I will never lose affection  
For people and things that went before  
I know'll often stop and think about them.  
    In my life I loved you more.”

(The Beatles)

# Agradecimentos

Ao professor Carlos Giles pela orientação nesta tese, pela paciência desde a iniciação científica, pelos ensinamentos e discussões sobre física e sobre a vida, pela amizade e por sempre acreditar e dar força ao meu trabalho.

Ao professor Fernando Iikawa e à professora Maria José Brasil pela oportunidade de trabalhar neste assunto e por toda a ajuda dedicada durante as medidas e análises experimentais.

Aos amigos do Laboratório de Cristalografia Aplicada e Raios-x, professora Iris, Leide, Fabiano, Cristiano, Raimundo, Ana Carolina, Carlos e José Luis, por me acolherem e me ajudarem nesse tempo todo.

Aos meus maravilhosos pais, ao meu brilhante irmão Andreas, à querida Mary e às minhas amadas avós Mutinha e Oma. Obrigada por me amarem, me educarem e acreditarem sempre em mim, sem vocês eu nunca estaria aqui.

Aos meus primos Simone, Sibebe, Marcio e Marcelo, Flavia e Sandro por crescerem ao meu lado, por serem meus irmãos, e por estarem sempre comigo. À Tia Karin, e ao Tio Jair por me apoiarem e me aceitarem como filha. Aos meus sobrinhos, Fernando, Caio, Leornado, Marina e Vinicius, pelas brincadeiras e por me alegrarem tanto quando eu vou para Curitiba.

Às minhas inesquecíveis amigas, Dani, Ana, Madian e Mariana, por nunca se esquecerem de mim e por marcarem para sempre a minha vida com sua amizade.

Às amigas do peito Marina e Rebeca que eu adoro muito, obrigada por todos os conselhos, apoio e por me entenderem tanto.

Ao Elso por todo amor e amizade e por me ajudar a crescer como pessoa.

Ao meu grande amigo Odilon por estar comigo nas horas mais difíceis deste trabalho, obrigada por todo o carinho.

Ao querido Chico Paulo, por sempre me ajudar e estar ao meu lado nos bons e maus momentos.

Aos grandes amigos, Alexandra, David, Dupicles, André, Thiago, Luciana, Rodrigo, Piccin, Wendel, Lázaro, Giba, Paulinho, aos amigos “99’s” Davi, Sergio e Rafael, ao Amir Caldeira, por todas as horas felizes, ajudas e amizade.

Às queridas amigas Thais e Duda, pelas corridas, ensinamentos sobre a vida e toda a ajuda e apoio quando eu mais precisei de compreensão.

A todos os amigos, obrigada por todos esses anos de convivência e por fazerem minha vida mais completa e sem dúvida muito mais feliz.

A todo o apoio de professores e funcionários do Instituto de Física Gleb Wataghin pela ajuda direta ou indireta para minha formação como estudante e cidadã.

Ao apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

## Resumo

Neste trabalho foram estudados filmes finos de MnAs crescidos por epitaxia de feixe molecular em substratos de GaAs (001). As propriedades magnéticas destas hetero-estruturas (filme magnético sobre um substrato semiconductor) são fortemente dependentes das propriedades estruturais do filme de MnAs que foram estudadas detalhadamente utilizando técnicas de difração de raios-x no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Dentre os principais resultados estão a identificação de uma temperatura de ordenamento magnético maior do que os valores para o MnAs massivo, em filmes com acomodações cristalinas onde o eixo-c está inclinado em relação ao plano (001) do substrato. Também foi realizado um estudo detalhado da variação do parâmetro de rede com a temperatura em torno da transição de fase magnética. Este estudo permitiu determinar a evolução das tensões elásticas presentes no filme de MnAs durante a transição onde em um intervalo em torno de 30°C acontece uma coexistência de fases cristalinas pela formação de faixas periódicas com regiões alternadas de  $\alpha$ -MnAs (hexagonal) e  $\beta$ -MnAs (ortorrômbico). Também se encontrou que os parâmetros de rede contidos no plano do filme se comportam de forma bem diferente. Enquanto que o parâmetro que corresponde ao eixo-c hexagonal não varia muito durante a transição o outro parâmetro de rede contido no filme aumenta fortemente com a temperatura. Estes estudos complementaram medidas magnéticas com efeito Kerr magnéto-óptico simultâneas às medidas estruturais, assim como às medidas por difração de raios-x com aplicação de campo magnéticos de até 3 kOe.

## Abstract

Thin films of MnAs grown by molecular beam epitaxy on GaAs (001) were studied by X-ray diffraction. The magnetic properties of a thin film of MnAs are strongly affected by the elastic tensions of the film accommodation over the semiconductor substrate and were studied by X-ray diffraction techniques at the Brazilian National Synchrotron Laboratory. It was found that the Curie temperature for the MnAs film is dependent on the type of crystal accommodation over the substrate. In particular for a MnAs accommodation with a tilted hexagonal c-axis with respect to the GaAs (001) plane, the transition temperature becomes higher than the value for MnAs bulk. A detailed analysis of the evolution of the lattice parameters through the transition temperature was performed. These results contribute to the understanding of the phase coexistence in the film through more than 30°C where periodic stripes of  $\alpha$ -MnAs (hexagonal) and  $\beta$ -MnAs (orthorhombic) are formed to reduce the elastic tension of the film during this first order magnetic transition. It was found that while the hexagonal c-axis lattice parameter almost does not change during the phase transition, the in-plane lattice parameter perpendicular to the c-axis strongly increases with increasing temperature. These structural results complement magnetization measurements using an in situ magneto-optical Kerr effect setup and also structural measurements under applied magnetic fields up to 3 kOe.

# Índice

---

<b>Capítulo 1 – Introdução</b>	1
<b>Capítulo 2 – Arseneto de Manganês Massivo</b>	4
2.1 Propriedades estruturais e magnéticas do MnAs	4
2.1.1 Modelo qualitativo sobre a transição de fase de primeira ordem	7
2.2 Representações hexagonal e ortorrômbica do Arseneto de Manganês	10
<b>Capítulo 3 – Filmes de MnAs sobre GaAs (001)</b>	12
3.1 Crescimento Epitaxial dos filmes de MnAs sobre GaAs (001)	12
3.2 Interface Filme / Substrato	13
3.3 Deformação anisotrópica e coexistência das fases $\alpha$ e $\beta$ do MnAs	17
3.4 Diferentes acomodações dos filmes de MnAs sobre o substrato	19
3.4.1 Amostras estudadas	21
<b>Capítulo 4 – Técnicas Experimentais</b>	23
4.1 Difração de Raios-x	23
4.1.1 Intensidade difratada	23
4.1.2 Geometrias de espalhamento	24
4.1.3 Tipos de Varreduras	27
4.2 Linha de Difração de Raios-x	29
4.3 Procedimento Experimental	33
4.3.1 Determinação das acomodações nos filmes de MnAs	33
4.3.2 Estudo da transição de fase	35
4.4 Técnicas com aplicação de campo magnético	37
4.4.1 Variação de Campo Magnético	37
4.4.2 Medidas simultâneas de Raios-x e Efeito Kerr	38

<b>Capítulo 5 – Resultados</b> .....	41
5.1 Caracterização Estrutural .....	41
5.2 Histereses Térmicas .....	45
5.3 Resultados das medidas com aplicação de campo magnético .....	50
5.3.1 Transição de fase estrutural com aplicação de campo magnético .....	50
5.3.2 Medidas simultâneas de Raios-x e Efeito Kerr .....	52
5.4 Cálculo dos parâmetros de rede .....	54
5.5 Cálculo da largura das faixas $\alpha$ e $\beta$ durante a coexistência das fases .....	61
 <b>Capítulo 6 - Conclusões</b> .....	 68
 <b>Referências</b> .....	 70
 <b>Apêndices</b> .....	 73
Apêndice A .....	73
Apêndice B .....	76



## Capítulo 1 - Introdução

A caracterização de heteroestruturas epitaxiais híbridas que combinam propriedades magnéticas e semicondutoras se insere no quadro atual do desenvolvimento da "spintrônica" (transporte eletrônico de spin), onde além da carga o spin do elétron também é responsável pelo transporte de informações [1]. Estudos destas heteroestruturas têm por objetivo permitir a injeção de portadores de carga com spins polarizados a partir de um material ferromagnético para estruturas semicondutoras. As grandes vantagens de se utilizar dispositivos semicondutores com um grau de liberdade adicional, como o spin são: o ganho na capacidade e performance de possíveis novos dispositivos eletrônicos, com o potencial da não volatilidade das informações, aumento na velocidade de processamento dos dados, diminuição do consumo de energia [2]. Outro exemplo importante é a possível utilização do spin como *qubit* (uma forma abreviada de *quantum bit*, que representa uma unidade de informação quântica computacional análoga ao bit de um computador atual) que poderia se tornar um elemento básico necessário para o desenvolvimento de computadores quânticos [1]. Todas estas importantes possibilidades dependem do desenvolvimento de materiais nos quais seja possível, gerar, controlar e medir as correntes de carga polarizados em spin em semicondutores [3,4] que são os grandes desafios científicos e tecnológicos atualmente. É neste contexto que se insere o estudo da heteroestrutura híbrida de MnAs sobre GaAs.

O interesse nos filmes de MnAs está no fato de que este material é ferromagnético a temperatura ambiente, apresentando uma transição de fase de primeira ordem à temperatura  $T \sim 40^\circ\text{C}$ , que envolve tanto a transição de fase estrutural (hexagonal/ortorrômbica) como a magnética (ferromagnética/paramagnética). Os filmes de MnAs quando crescidos sobre o substrato de GaAs (001), apresentam tensões acumuladas que surgem devido à diferença entre as redes cristalinas e aos diferentes coeficientes de expansão térmica entre o MnAs e o GaAs. Além disso, tensões adicionais surgem devido à mudança estrutural do próprio MnAs durante a transição de fase. Essa tensão sobre o filme provocada pela mudança de fase favorece a coexistência das duas fases durante um intervalo de temperatura, que pode chegar a  $30^\circ\text{C}$  [5,6]. O interessante é que a coexistência entre as duas fases não ocorre de forma aleatória e sim de maneira ordenada, em forma de faixas longitudinais (*stripes*) alternadas no plano do

filme. A espessura de cada faixa varia com a temperatura, mas o período, que é a soma da largura de uma faixa  $\alpha$  com uma faixa  $\beta$ , se mantém constante. Esse efeito pode provocar mudanças nas propriedades estruturais e magnéticas dos filmes de MnAs sobre GaAs.

Os trabalhos relativos ao efeito da tensão sobre as propriedades dos filmes de MnAs têm aumentado nos últimos anos, porém várias questões sobre as propriedades estruturais e magnéticas durante a transição de fase e da acomodação dos filmes sobre o substrato continuam ainda abertas. Esse trabalho de dissertação, que faz parte de um projeto desenvolvido em conjunto com o Grupo de Propriedades Ópticas (GPO) do IFGW e o Grupo de Crescimento Epitaxial do Instituto Paul-Drude de Berlin, na Alemanha, tem contribuições importantes que ajudam a esclarecer algumas dessas questões. O trabalho de dissertação está baseado em uma investigação sistemática de propriedades estruturais de filmes epitaxiais de MnAs crescidos sobre o substrato de GaAs(001). Esse trabalho, portanto, complementa o estudo de propriedades estruturais e magnéticas de filmes de MnAs desenvolvido pela equipe. Importante salientar que essas duas propriedades estão correlacionadas e as propriedades magnéticas foram também estudadas pela equipe mas não serão tratadas nesta dissertação. Informações detalhadas sobre este assunto estão descritas nos artigos anexos.

Os principais resultados obtidos nesse trabalho são: i) influência da forma de acomodação da rede cristalina de MnAs no substrato de GaAs sobre a temperatura de transição de fase; e ii) dependência dos parâmetros de rede dos filmes de MnAs com a temperatura.

Com relação ao primeiro ponto, a variação da temperatura de transição de fase com o tipo de acomodação do filme sobre o substrato é atribuída a diferentes deformações sofridas pelo filme por causa da restrição imposta pelo substrato durante o resfriamento da amostra após o crescimento epitaxial, que apesar de ser uma restrição parcial, é suficiente para ter deformações diferentes.

Um resultado surpreendente sobre o segundo ponto, onde é esperado que os parâmetros de rede do filme de MnAs no plano da interface se mantenham fixos, seguindo a expansão térmica do substrato de GaAs, é que esses parâmetros de rede variam com a temperatura quase que independente do substrato. Isso sugere que a restrição imposta pelo substrato sobre o filme é parcial e a tensão sobre o filme proveniente da transição de fase é

aliviada por causa da presença de defeitos e deslocamentos criados pela relaxação da tensão durante o crescimento a 200°C e também no resfriamento. Essa observação é fundamental para interpretar o comportamento dos dados de difração de raios-x.

Esta dissertação está organizada de forma que no capítulo 2, se apresentam de forma sucinta as principais propriedades cristalográficas e magnéticas do MnAs massivo (*bulk*). No capítulo 3, são apresentadas as propriedades físicas dos filmes finos de MnAs crescidos epitaxialmente sobre um substrato de GaAs (001). O capítulo 4 descreve as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho e o capítulo 5 apresenta os resultados da caracterização estrutural durante a transição de fase mostrando também que as transições de fase estrutural e magnética ocorrem simultaneamente. Os resultados da evolução dos parâmetros de rede e as intensidades difratadas pelos volumes das duas fases presentes permitem fazer uma discussão sobre um modelo de formação das faixas longitudinais. No apêndice estão apresentados os trabalhos publicados provenientes dos trabalhos realizados pela equipe de trabalho. E também uma seção extra com resultados de medidas, utilizando uma célula de pressão biaxial, que foi apresentado para publicação.

## Capítulo 2 – Arseneto de Manganês Massivo

### 2.1 Propriedades estruturais e magnéticas do MnAs

Existem três fases cristalinas para o MnAs massivo. A primeira que vai desde baixas temperaturas até 40 °C é chamada de fase  $\alpha$ , onde a estrutura cristalina é hexagonal compacta do tipo NiAs ( $B8_1$ ) e o grupo espacial é o  $P6_3/mmc$  [7]. Nesta estrutura o átomo de arsênio é rodeado por seis átomos de manganês situados nos cantos de um prisma trigonal. Cada átomo de manganês por sua vez é rodeado por 8 vizinhos, sendo seis arsênios e dois manganês, um acima e outro abaixo [8]. A figura 2.1a e 2.1b mostram a composição de três células unitárias vistas de frente e de lado.

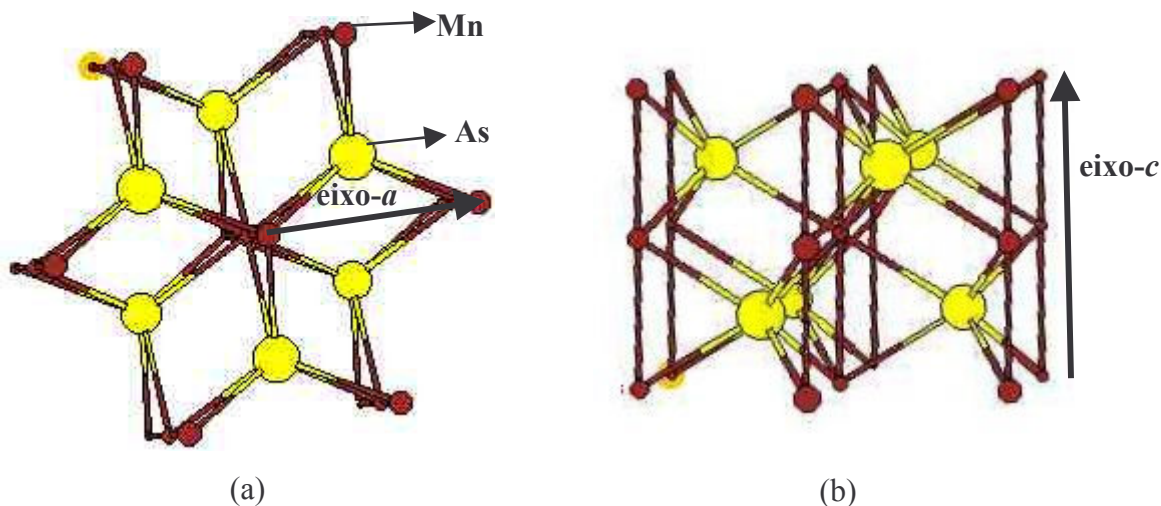


Figura 2.1: (a) Projeção da estrutura do MnAs longo da direção do eixo- $a$  (vista de frente) e (b) e ao longo do eixo- $c$  (vista lateral).

Na temperatura ambiente, o ordenamento dos spins é paralelo, sendo o material ferromagnético. Os spins se alinham perpendiculares à ligação Mn-Mn ficando paralelos ao eixo- $a$  mostrado na figura 2.1a, sendo este o eixo de fácil magnetização. O MnAs possui ainda um baixo campo coersivo, da ordem de 50 Oe.

Quando um material ferromagnético é aquecido, normalmente ocorre uma diminuição da magnetização de maneira contínua, até desaparecer na temperatura de Curie  $T_c$  [9]. Isso caracteriza uma transição de segunda ordem da fase ferromagnética para a fase paramagnética. Para o MnAs, a temperatura de Curie vale  $T_c = 40$  °C, mas o que se observa é

uma mudança descontínua da magnetização, dos parâmetros de rede da base, da resistividade e do calor específico, caracterizando uma transição de primeira ordem. As figuras 2.2a, 2.2b e 2.2c mostram os resultados experimentais obtidos por *Bean e Rodbell* [9] para a magnetização, resistividade e calor específico em função da temperatura. A figura 2.2d mostra o resultado para a variação dos parâmetros de rede em função da temperatura baseado nos dados de *Govor* [10].

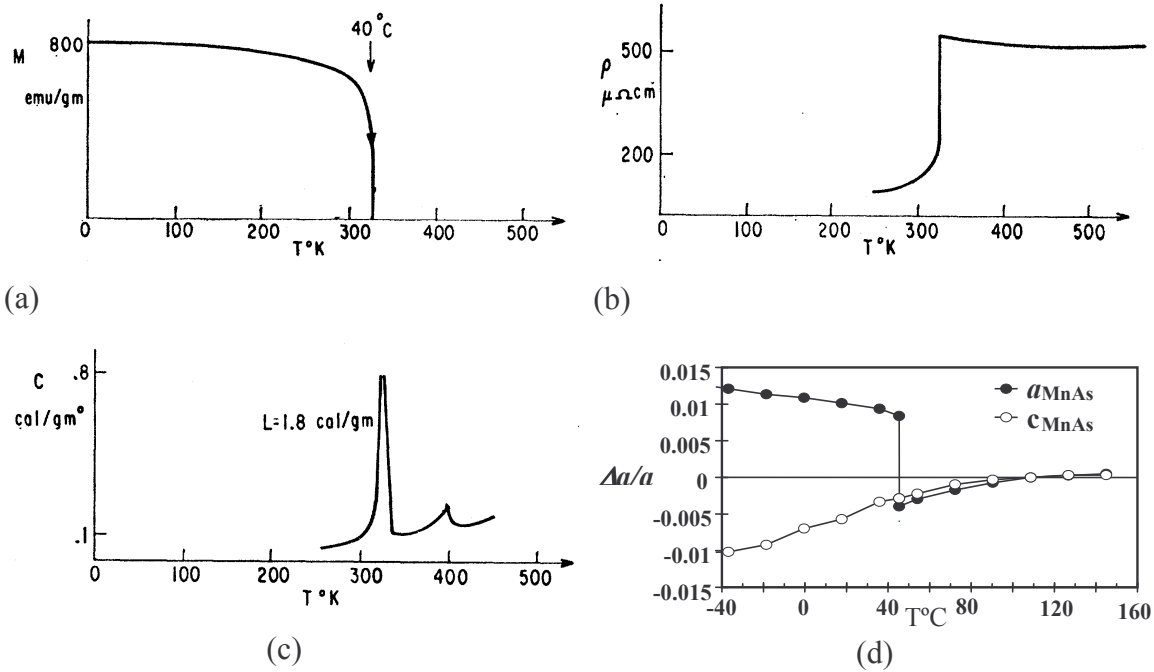


Figura 2.2: (a) Magnetização, (b) resistividade, (c) calor específico e (d) variação do parâmetro de em função da temperatura para o MnAs. em O gráfico 2(d) mostra a variação do parâmetro de rede da base do hexágono considerando o valor de  $a$  em  $150^\circ\text{C}$ .

Acima da temperatura de Curie o arseneto de manganês passa a ser paramagnético com a estrutura cristalina ortorrômbica do tipo MnP ( $B_{31}$ ), esta fase é denominada de fase  $\beta$ , resultante de uma distorção do arranjo atômico do NiAs [8]. A terceira fase cristalina do MnAs ocorre a partir de  $T = 125^\circ\text{C}$  onde através de uma transição de segunda ordem a estrutura cristalina volta a ser hexagonal do tipo NiAs, porém continua sendo paramagnética, esta é a fase  $\gamma$  [7].

Durante a transição de fase hexagonal para ortorrômbica ocorre a perda de simetria da base do hexágono, que diminui de tamanho, enquanto que o eixo- $c$  permanece praticamente

inalterado. Desta maneira o volume da célula na fase ortorrômbica é menor do que na fase hexagonal, a figura 2.3 mostra qualitativamente essa perda de simetria.

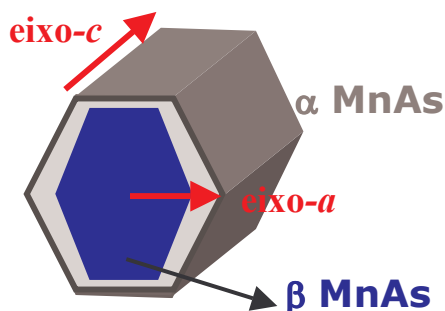


Figura 2.3: Ilustração da perda da simetria na base do hexágono durante a transição de fase de primeira ordem do MnAs.

A figura 2.4 mostra o que seria a estrutura cristalina do MnAs depois da transição de fase em 40 °C.

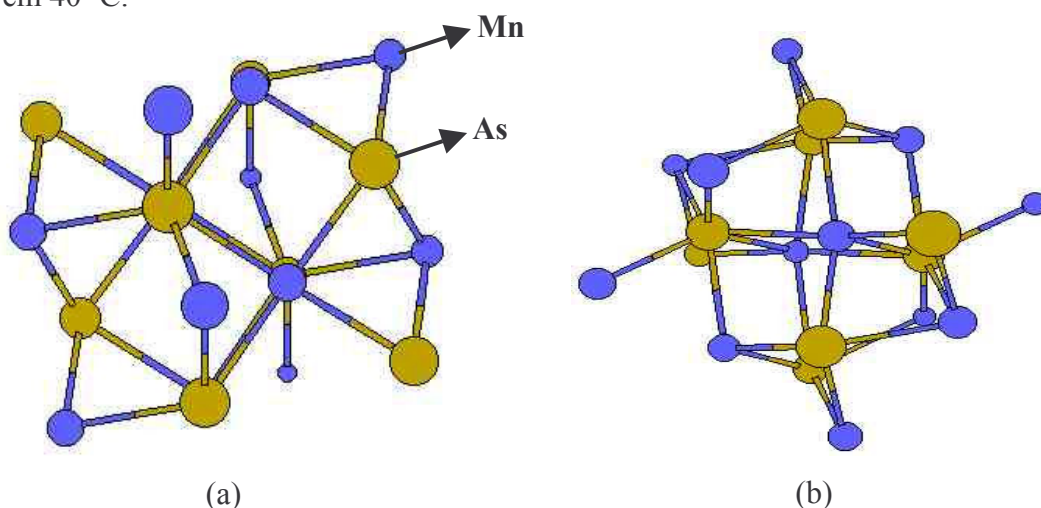


Figura 2.4: Vista da estrutura do MnAs na fase ortorrômbica (a) de lado e (b) de frente.

O que se pode observar na figura 2.4 é que cada átomo de As é rodeado por seis átomos de Mn nos cantos de prisma trigonal [8]. Porém, ao invés deste arranjo ser regular como no caso da estrutura da fase hexagonal, neste caso os parâmetros de rede da base não são mais iguais. Outra característica é que cada átomo de manganês tem seis vizinhos de arsênio.

### 2.1.1 Modelo qualitativo sobre a transição de fase de primeira ordem

O problema físico de descrever a transição de fase de primeira ordem foi apresentado pela primeira vez por *Bean e Rodbell* [9]. Certamente uma descrição mais próxima da realidade envolve cálculos mais complexos, porém este trabalho apresenta uma descrição qualitativa que ajuda a entender o mecanismo de como as deformações estruturais podem influenciar nas propriedades magnéticas no MnAs e na transição de fase de primeira ordem que ocorre em 40 °C. A seguir faremos uma breve descrição do argumento apresentado por estes autores.

Para explicar esta transição de fase, leva-se em consideração que a interação de troca é função do parâmetro de rede e que a célula é compressível, o que difere do caso da transição de fase de segunda ordem que considera que a interação ferromagnética entre momentos magnéticos localizados nos átomos não depende do espaçamento interatômico. Então, no caso da transição de fase de primeira ordem, o mecanismo de perda da magnetização de um sistema magneticamente ordenado em baixas temperaturas ocorre pois conforme a temperatura sobe, a energia térmica cria desordem no sistema, e diminui a magnetização espontânea continuamente até chegar em zero.

Um outro aspecto importante a ser considerado são os efeitos de deformação da rede devido à magneto-extrusão [11] intrínseca que se torna mais importante próximo da transição de fase.

Analisemos agora o mecanismo que ocorre para uma transição de fase em um sistema livre para se deformar. Por um lado as deformações da rede tenderão a aumentar a energia livre do sistema e por outro lado a energia de troca que agora consideramos que varia com o espaçamento interatômico tenderá a diminuir a energia livre. Assim a cada temperatura o sistema buscará um equilíbrio na competição entre esses dois efeitos. Considerando que a temperatura de Curie é determinada pela energia de troca, na figura 2.5 pode-se observar como  $T_c$  varia com o aumento do volume da célula unitária.

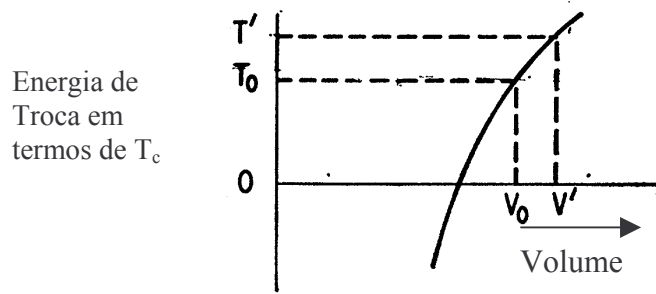


Figura 2.5: Relação entre a energia de troca e o volume da célula no modelo de *Bean e Rodbell* [9].

No gráfico acima os valores de  $V_0$  e  $T_0$  representam o volume e a temperatura crítica para o sistema fixo (no qual os parâmetros de rede não sofrem deformação), enquanto  $V'$  e  $T'$  seriam os valores alcançados pelo sistema livre de maneira a minimizar sua energia livre. Podemos observar que para o sistema livre a temperatura crítica é maior que para sistema fixo.

Comparando a curva de magnetização do sistema livre com o sistema fixo, figura 2.6, pode-se observar que o sistema livre perde a magnetização mais lentamente que o fixo, alcançando valores maiores para a temperatura de transição de fase.

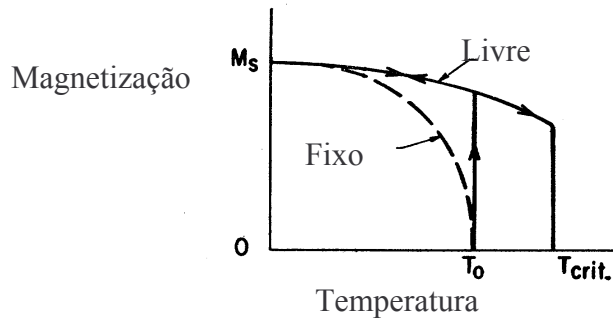


Figura 2.6: Magnetização em função da temperatura para os sistemas fixo e livre no modelo de *Bean e Rodbell* [9].

Isto ocorre pois a temperatura de Curie efetiva ( $T_{crit}$ ) é maior que a temperatura de Curie verdadeira ( $T_0$ ) do sistema fixo. Portanto, devido às deformações da rede, o sistema livre permanece ordenado em temperaturas superiores à temperatura de Curie ( $T_0$ ). Por outro lado, conforme a temperatura aumenta a energia térmica tende a criar a desordem do sistema, isto é, domínios anteriormente ferromagnéticos passam para um estado onde os spins estão desorientados. A perda do ferromagnetismo induz o desaparecimento da magneto-extrição que provoca a perda da deformação do parâmetro de rede, fator responsável pela magnetização acima da temperatura de Curie verdadeira. Conforme a temperatura do sistema livre se



aproxima do valor crítico, a magnetização diminui e esse processo não pode ocorrer suavemente uma vez que a magnetização depende da deformação do sistema que é perdida com o aumento da temperatura. Esta situação só pode ser resolvida com uma perda descontínua da magnetização, caracterizando uma transição de fase de primeira ordem. A figura 2.7 mostra a variação do volume, que ocorre pela perda da magneto-extrição do sistema.

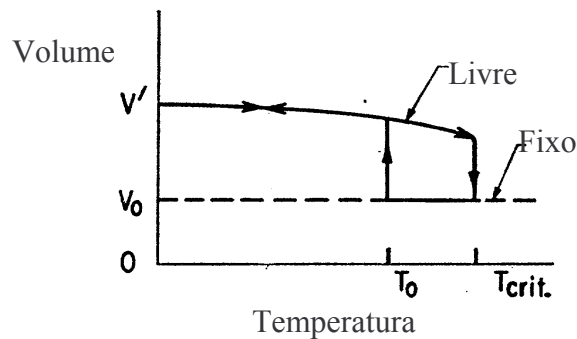


Figura 2.7: Volume em função da temperatura para os sistemas fixo e livre no modelo de *Bean e Rodbell* [9].

Na figura acima pode-se observar que o volume do sistema livre diminui quando a temperatura aumenta, enquanto que nada aconteceria com o sistema fixo. Estes resultados não levam em conta a expansão térmica.

As curvas da variação do volume e da magnetização em função da temperatura para o sistema livre mostram uma histerese térmica. Isto ocorre pois quando o material é resfriado, a magnetização só será reestabelecida na temperatura de Curie verdadeira do sistema, uma vez que na fase paramagnética não ocorrem deformações capazes de modificar o valor da temperatura de transição. Portanto também o volume só aumentará quando o material voltar a ser ferromagnético.

A diminuição abrupta do parâmetro de rede  $a_{1hex}$ , da base do hexágono pode ser associada ao fenômeno da magnetoestrição que ocorre ao longo da direção de fácil magnetização, quando a estrutura muda da fase hexagonal para a fase ortorrômbica.

Todos estes efeitos se tornam muito importantes para os filmes de MnAs onde além dos fenômenos descritos aqui existe uma energia elástica acumulada no filme devido ao descasamento dos parâmetros que é diferente para cada tipo de acomodação cristalina.

## 2.2 Representações hexagonal e ortorrômbica do Arseneto de Manganês

A representação mais comum da estrutura cristalina hexagonal está mostrada na figura 2.8. A parte desenhada com linha contínua, representa a célula unitária hexagonal e a parte em linha pontilhada corresponde às outras duas células unitárias que juntas formam um hexágono.

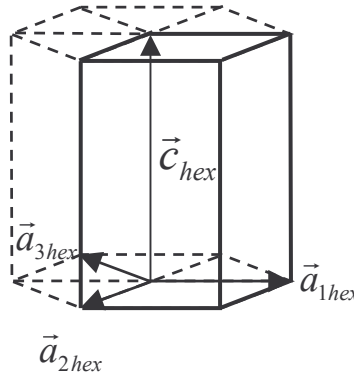


Figura 2.8: Célula unitária hexagonal em linha cheia, mostrando os parâmetros de rede. A continuação do hexágono é colocada em linha pontilhada para mostrar que esta representação surge a partir da composição de 3 células unitárias.

Na representação da figura 2.8, além dos vetores  $\vec{a}_{1hex}$ ,  $\vec{a}_{2hex}$  e  $\vec{c}_{hex}$  temos um terceiro vetor, coplanar aos dois primeiros que é chamado de  $\vec{a}_{3hex}$ . Este vetor possui o mesmo módulo de  $a_{1hex}$  e sua relação com  $\vec{a}_{1hex}$  e  $\vec{a}_{2hex}$  é descrita por:

$$\vec{a}_3 = -(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) \quad (2.1)$$

Portanto a fase hexagonal é representada por quatro índices de Miller para (hkil) onde o índice i é determinado pela relação (2.2) [13]:

$$i = -(h+k) \quad (2.2)$$

A transformação estrutural do MnAs quando a sua estrutura cristalina muda de hexagonal para ortorrômbica, ocorre devido a uma deformação ortorrômbica na qual o parâmetro de rede  $a_{1hex}$  se contrai anisotropicamente. Isto é, o parâmetro  $a_{1hex}$  não é mais igual ao parâmetro  $a_{2hex}$  mostrado na figura 2.8.

É interessante notar que em uma rede de Bravais hexagonal podemos definir também uma célula unitária não primitiva ortorrômbica. Isto está ilustrado na figura 2.9 onde estão definidos os conjuntos de vetores unitários ( $a_{1hex}$ ,  $a_{2hex}$  e  $c_{hex}$ ) e ( $a_{ort}$ ,  $b_{ort}$  e  $c_{ort}$ ) que determinam as duas células unitárias.

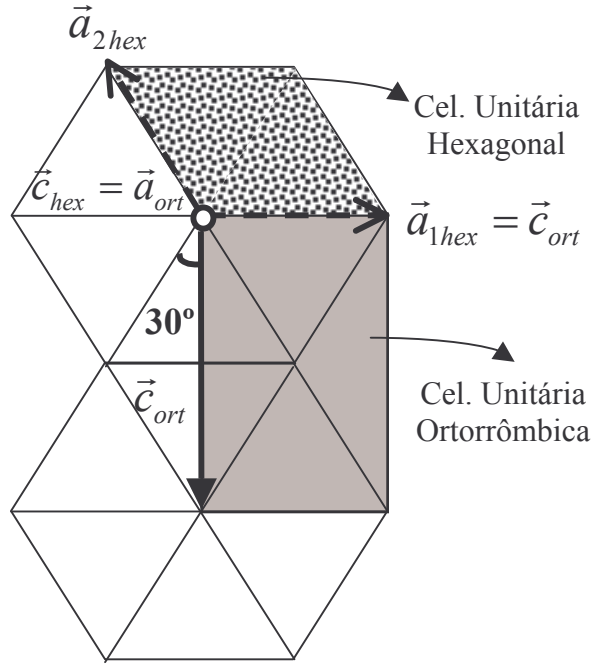


Figura 2.9: Representação da célula unitária hexagonal e ortorrômbica na mesma rede de pontos.

É fácil perceber que a rede de Bravais é hexagonal se vale a relação  $c_{ort} = \sqrt{3} b_{ort}$ . A tabela 1 relaciona os valores obtidos na literatura [7, 14] para os parâmetros de rede do MnAs nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ .

Fase		Fase Ortorrômbica
Hexagonal [14]		[7]
$a_{1hex} = 3,72\text{\AA}$	$\rightarrow$	$b_{ort} = 3,68\text{\AA}$
$\sqrt{3} * a_{2hex} = 6,45\text{\AA}$	$\rightarrow$	$c_{ort} = 6,38\text{\AA}$
$c_{hex} = 5,71\text{\AA}$	$\rightarrow$	$a_{ort} = 5,72\text{\AA}$

Tabela 2.1: Transformação dos eixos cristalográficos da rede hexagonal para a rede ortorrômbica.

O próximo capítulo será dedicado ao estudo das propriedades dos filmes de MnAs, que estará sempre sendo comparado com as propriedades do MnAs massivo.

## Capítulo 3 - Filmes de MnAs sobre GaAs (001)

### 3.1 Crescimento Epitaxial dos filmes de MnAs sobre GaAs (001)

Os filmes de MnAs estudados neste trabalho foram crescidos no Instituto Paul Drude de Berlim, na Alemanha, através da técnica de Epitaxia por Feixe Molecular (*MBE*). Na técnica de *MBE* o substrato é colocado em uma câmara de alto vácuo e os materiais que serão os precursores do crescimento são colocados em câmaras separadas e evaporados de células de efusão tipo Knudsen [15,16], colocados em frente ao substrato aquecido. O fluxo de cada elemento é controlado pela temperatura de sua célula de efusão e sua interrupção se faz por meio de obturadores situados diante das células. Nesta técnica é possível o monitoramento do crescimento com RHEED (*Reflection High Energy Electron Diffraction*).

O filme de arseneto de manganês é crescidos sobre substrato de GaAs orientado na direção [001] em uma máquina convencional *MBE III-V*. O crescimento começa com a preparação de uma camada de aproximadamente 100 nm de GaAs a 600°C antes do MnAs. Isto é feito para diminuir a densidade de defeitos do substrato. Após esta preparação, a temperatura é abaixada para 200°C e pode-se escolher começar com um fluxo de Mn ou de As<sub>2</sub>. A preferência é para depositar um primeiro fluxo de As<sub>2</sub> durante 20 s e depois o fluxo de Mn começa para então ocorrer o crescimento de MnAs que acontece entre 200-250°C em uma taxa que pode variar entre 20 e 150 nm/hora de filme. Outros procedimentos experimentais podem ser escolhidos durante o crescimento, dando origem à diferentes tipos de filmes de MnAs/GaAs (001). Maiores detalhes sobre o crescimento epitaxial dos filmes de MnAs sobre GaAs podem ser encontrados nas referências 6, 17, 18 e 19.

Na próxima seção será estudada a interface filme/substrato e na seção 3.3 serão mostradas as características estruturais dos diferentes tipos de acomodações do filme de MnAs em cima do substrato.

### 3.2 Interface Filme / Substrato

Os filmes finos de MnAs têm suas propriedades estruturais e magnéticas alteradas devido a deformações da rede impostas pelo crescimento epitaxial. As principais características deste crescimento são a diferença dos parâmetros de rede e do coeficiente de expansão térmica entre o MnAs e o GaAs. Nesta seção iremos estudar a interface filme/substrato mostrando resultados encontrados na literatura [17, 20]. O objetivo é entender como ocorre o acoplamento do filme no substrato e quais as mudanças estruturais na rede cristalina do MnAs.

Na temperatura de crescimento, o MnAs tem estrutura cristalina hexagonal com parâmetros de rede  $a_{hex} = 3,71 \text{ \AA}$  e  $c_{hex} = 5,72 \text{ \AA}$ , enquanto o GaAs possui estrutura tipo blenda de zinco com parâmetro de rede  $a_{GaAs} = 5,65 \text{ \AA}$  [9]. Imagens obtidas por difração de elétrons, durante o crescimento [17] mostram que para a condição de crescimento do tipo  $A_0$  (ver seção 3.3), a acomodação do MnAs sobre o GaAs ocorre de maneira a alinhar o eixo  $c_{hex}$ , (direção  $[0001]$ ) com a direção  $[1\bar{1}0]$  do GaAs de modo a diminuir o descasamento natural entre os parâmetros de rede. Na figura 3.1 pode-se observar uma ilustração de como a célula unitária hexagonal se encaixa em cima de uma célula unitária do GaAs.

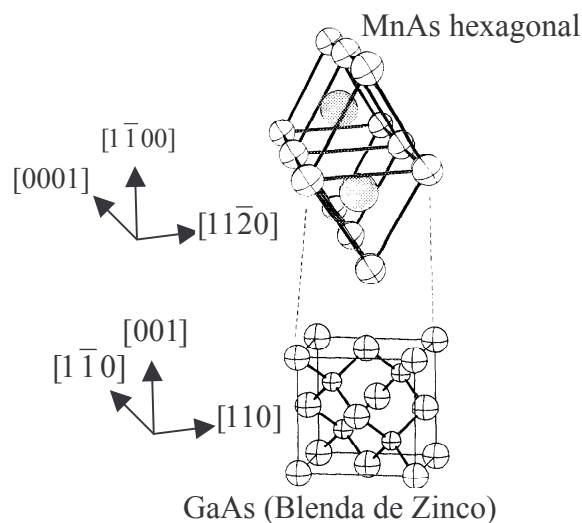


Figura 3.1: Acomodação da célula unitária hexagonal sobre o GaAs cúbico.

Para visualizarmos como ocorre o encaixe da rede cristalina do MnAs hexagonal sobre o substrato, figura 3.2a, desenhamos uma representação da base do hexágono (ao longo do

eixo- $c$ ) acomodada em cima dos átomos do plano (001) do GaAs (mostrando apenas os átomos de Gálio) em 3.2b.

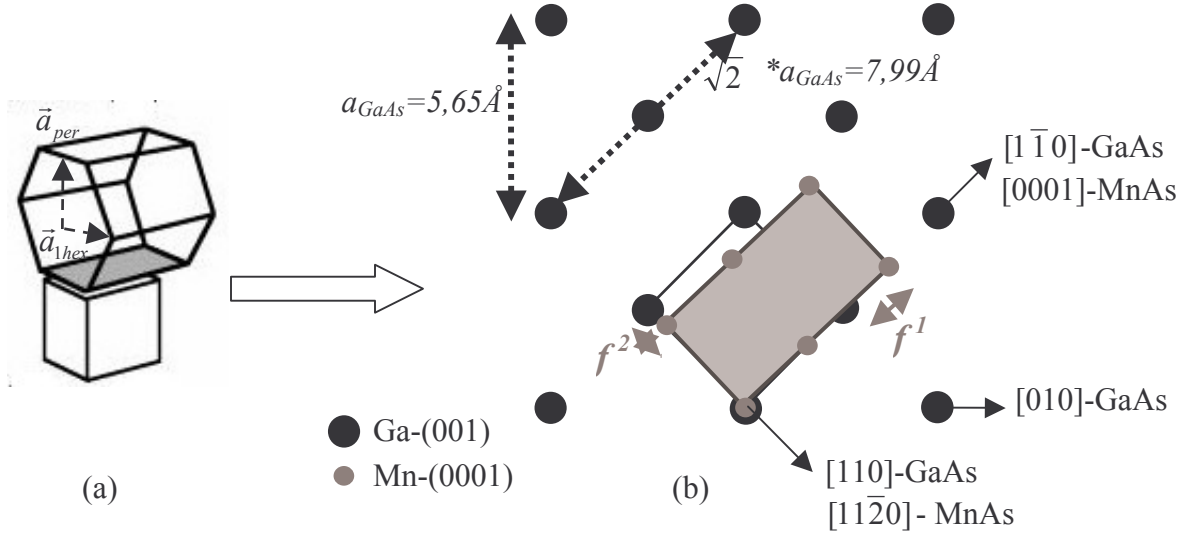


Figura 3.2: (a) Ilustração da acomodação do hexágono de MnAs em cima do cubo de GaAs, em (b) representação da interface mostrando os átomos de gálio do plano (001)-GaAs e os átomos de Mn do plano (0001)-MnAs.

Com o encaixe da base do hexágono acontecendo como mostrado na figura 3.2b as tensões geradas quando o filme cresce no substrato diminuem. Utilizando os padrões de imagens de difração de elétrons obtidos durante o crescimento dos filmes, *Trampet et al* [20] determinam o valor dos parâmetros de rede  $c_{hex}$ , ao longo do comprimento do hexágono, na direção  $[0001]$ ,  $a_{1hex}$  e  $a_{per}$ , no qual o primeiro é paralelo à interface, ao longo da direção  $[11\bar{2}0]$  e o segundo é perpendicular à interface na direção  $[1\bar{1}00]$ , mostrado na figura 3.1. Os resultados encontrados foram  $c_{hex}^T = 5,70 \text{ \AA}$ ,  $a_{1hex}^T = 3,69 \text{ \AA}$  e  $a_{per}^T = 3,79 \text{ \AA}$  que comparados aos valores do MnAs massivo [14] ( $c_{hex} = 5,71 \text{ \AA}$ ,  $a_{1hex} = 3,72 \text{ \AA}$  e  $a_{per} = a_{1hex} * \cos 30 = 3,21 \text{ \AA}$ ) mostram que o MnAs quando é crescido epitaxialmente, mantém praticamente o mesmo valor do eixo  $c_{hex}$ , porém a base é alongada na direção  $[1\bar{1}00]$ , mostrando a perda da simetria hexagonal com distorções ortorrômbicas [21]. Mesmo que a fase  $\alpha$ -MnAs não possua mais a simetria hexagonal, continuaremos usando a notação hexagonal até a seção 5.4.

O descasamento do parâmetro de rede ( $f$ ) pode ser definido como a diferença entre os parâmetros de rede do substrato  $a_{GaAs}$  e do filme  $a_0$ , normalizado pelo parâmetro de rede do substrato [18], a equação 3.1 mostra esta relação:

$$f^i = \frac{a_0^i - a_{GaAs}^i}{a_{GaAs}^i} \quad (3.1)$$

Sendo que  $i=1,2$  corresponde aos descasamentos mostrados na figura 3.2, respectivamente ao longo das direções  $[1\bar{1}0]$  e  $[110]$  do GaAs. Calculando os descasamentos com base nos valores dos parâmetros de rede que conhecemos, obtemos que  $f^1 \sim 30\%$  e  $f^2 \sim 7\%$ . Durante o crescimento do filme a 200 °C, formam-se defeitos e dislocações na rede que servem para acomodar o filme de maneira a relaxar as tensões geradas pelo descasamento dos parâmetros de rede. Porém, quando o filme resfria da temperatura de crescimento, para a temperatura ambiente, ele passa por duas transições de fase (em 150°C e 40°C) e além disso o coeficiente de expansão térmica do filme é quase 20 vezes maior do que o do substrato. O resultado é que novas tensões e deformações surgem no filme à temperatura ambiente.

Analisando primeiramente o que acontece ao longo da direção  $[0001]$  do MnAs, as imagens da figura 3.3a obtidas por microscopia de transmissão eletrônica [20] mostram a interface MnAs/GaAs com a formação de um modelo de domínios no qual a cada 6 planos (220) do GaAs tem-se 4 planos (0002) do MnAs. Esta razão 4/6 reduz o descasamento natural dos parâmetros de rede de 30% para 5%. Observam-se ainda a formação de defeitos secundários, nos quais intercalados com as regiões de planos 4/6 tem-se regiões onde existem 2 planos adicionais de MnAs, seguindo a nova razão de 6/8. A formação deste modelo estrutural faz com que ao longo da direção  $[0001]$  do MnAs não existam tensões residuais no filme mesmo depois de passar pelas transições de fase.

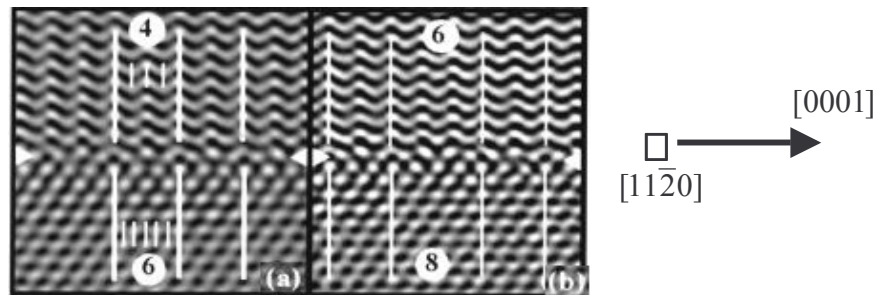


Figura 3.3: Imagens de TEM [20] da interface MnAs/GaAs ao longo da direção  $[0001]$ , em (a) modelo da formação da estrutura 4/6, (b) defeitos secundários, formando um modelo 6/8.

A análise das tensões ao longo da direção  $[11\bar{2}0]$ ,  $f^2$ , através dos resultados obtidos por microscopia de transmissão mostram que existem regiões com um perfeito ajuste entre os parâmetros de rede do filme e do substrato separados por deslocações inclinadas em relação ao plano da interface que surgem na temperatura de crescimento para aliviar as tensões, figura 3.4.

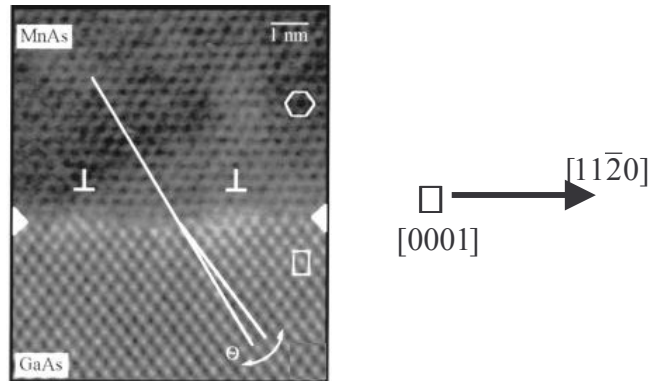


Figura 3.4: Interface MnAs/GaAs ao longo da direção  $[11\bar{2}0]$ , detalhe para os planos de MnAs distorcidos que formam as deslocações [20].

Durante a transição de fase de primeira ordem a descontinuidade do parâmetro de rede do plano basal do hexágono deveria servir para aumentar a distância média entre as dislocações e dessa maneira diminuir as tensões. Porém a temperatura da transição é muito baixa e as dislocações ficam presas, sem mobilidade para aliviar as tensões. Observa-se então, que na direção  $[11\bar{2}0]$ , existe uma tensão residual no filme.

Pode-se concluir que durante o crescimento surgem nos filmes as dislocações, que podem ser acréscimos ou decréscimos de átomos necessários para aliviar a tensão originada do descasamento dos parâmetros de rede. Durante o resfriamento para a temperatura ambiente a diferença entre os coeficientes de expansão térmica e a transição de fase de primeira ordem estabelecem novas tensões residuais no filme.



### 3.3 Deformação anisotrópica e coexistência das fases $\alpha$ e $\beta$ do MnAs

Como já discutimos no capítulo 2, o MnAs massivo sofre uma transição de fase de primeira ordem na temperatura de Curie de 40°C. Esta transição é caracterizada pela perda abrupta do ferromagnetismo e pela variação de mais de 1% no volume da célula, na qual os átomos estão livres para posicionar-se de maneira a diminuir a energia livre do sistema. Porém, no crescimento epitaxial o filme tem sua área delimitada pela área do substrato, e portanto a estrutura cristalina só pode arranjar-se livremente na direção de crescimento. Para os filmes de MnAs, esta característica, juntamente com as tensões consequentes do crescimento, faz com que a transição de fase não ocorra de maneira abrupta, mas observa-se a coexistência das duas fases em um intervalo de até 30 °C. Em um primeiro instante pode-se pensar que isto contradiz a Lei de Fases de Gibbs, na qual a coexistência entre duas fases de um mesmo composto químico é limitada a uma única temperatura. Porém o que ocorre nos filmes de MnAs é a formação de domínios alongados (*stripes*), onde localmente a transição de fase continua sendo de primeira ordem [22-25].

Similarmente ao que ocorre no MnAs massivo, com o aumento da temperatura, a transição de fase nos filmes é caracterizada pela perda da simetria hexagonal. Devido à diminuição do volume da célula, o plano de base do hexágono sofre uma compressão ao longo da direção  $[11\bar{2}0]$ , paralela ao eixo  $a_{1hex}$ . Diferente do comportamento ao longo da direção  $[0001]$ , paralela ao eixo  $c_{hex}$ , na qual nenhuma mudança significativa ocorre [26]. Essa diferença ao longo das direções  $[11\bar{2}0]$  e  $[0001]$  gera a anisotropia na distribuição de tensão durante a transição de fase. Essa distorção elástica induz o surgimento dos domínios na forma de faixas (*stripes*) ao longo da direção  $[0001]$ . Plake *et al* [24] e Däweritz *et al* [26] observaram a formação dos *stripes* nos filmes de MnAs durante a coexistência das fases. A figura 3.5 mostra imagens de topografia da superfície (*Scanning Probe Microscopy*, SPM) durante o resfriamento da amostra. A formação de *stripes* fica bem evidenciada: as regiões claras (escuras) são referentes a fase  $\alpha$  ( $\beta$ ):

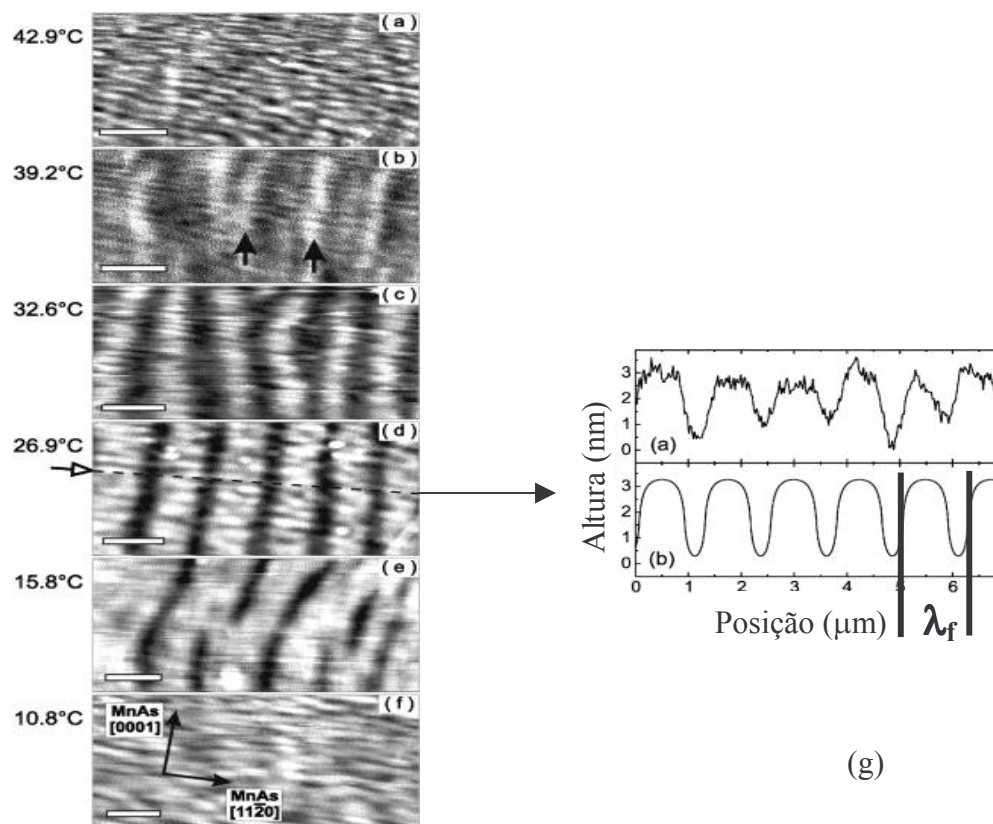


Figura 3.5: (a-f) Imagens de topografia de superfície de filmes de MnAs/GaAs [24]. (g) Gráfico da altura em função da posição para a linha tracejada na temperatura de 26,9°C.

As faixas indicando cada fase do filme podem ser vistas em imagens de microscopia pois existe uma diferença entre as alturas das camadas de fases diferentes. Ao longo da direção  $[1\bar{1}00]$ , que é perpendicular à superfície, a fase  $\alpha$  aparece com uma altura de  $\sim 3$  nm maior que a fase  $\beta$ . A figura 3.5 nos mostra a formação de *stripes* durante o resfriamento da amostra, mostrando mais uma vez que a transição de fase ocorre de maneira nucleada e não acontece ao mesmo tempo para todo o filme. Podemos ainda notar que:

- 1) Para temperaturas  $T > 42^\circ\text{C}$ , a imagem (a) mostra que a superfície é caracterizada pelo começo da formação de domínios da fase  $\alpha$  (claros) ao longo da direção  $[11\bar{2}0]$ ;
- 2) Com a diminuição da temperatura, as flechas da imagem (b) mostram a formação de pequenas faixas ao longo da direção  $[0001]$ . Conforme a temperatura decresce, essas pequenas faixas se transformam em *stripes* orientados nesta mesma direção, imagens (c) e (d).
- 3) As imagens (e) e (f) mostram que o volume da fase  $\alpha$  aumenta mais com a diminuição da temperatura.

A figura 3.5g mostra o gráfico da altura em função da posição para a linha tracejada da figura 3.5d. Pode-se notar que a distribuição das faixas ao longo do filme ocorre de maneira periódica, onde essa periodicidade é chamada de  $\lambda_f$  e é da ordem de 1  $\mu\text{m}$ . Trabalhos mostram que este valor de  $\lambda_f$  permanece constante durante a transição de fase [25] e é dependente da espessura do filme [23].

Outra característica importante que podemos observar com a figura 3.5 é que a partir da temperatura de aproximadamente 15°C, já existem regiões do filme que estão na fase ortorrômbica. Esta aparente mudança da temperatura de transição ocorre porque, como já foi dito, os parâmetros de rede do filme estão deformados com relação ao MnAs massivo. Em especial, o parâmetro de rede  $a_{1hex}$  é menor no filme, indicando que os átomos (e por consequência os spins) estão mais próximos, portanto, a magnetoestrição diminui e isso diminui a temperatura de transição local [9]. Dessa maneira, algumas regiões do filme tornam-se ortorrômbicas a temperaturas mais baixas, quando ocorre esta transição, as células nesta região tendem a diminuir de volume, esticando as células vizinhas, que desta maneira têm seus átomos distanciados. Esta região que ainda não mudou de fase e que agora teve uma pequena modificação, aumentando seu espaçamento interatômico, tem uma temperatura de transição um pouco maior. Assim, sucessivamente as regiões do filme tornam-se ortorrômbicas até que o filme todo esteja na mesma fase.

É importante lembrar que quando analisamos a estrutura dos filmes de MnAs com difração de raios-x, obtemos uma informação da média de uma região contendo faixas brancas e pretas, pois o tamanho do feixe na amostra é de alguns milímetros. Deixaremos para detalhar a técnica de difração de raios-x no capítulo 4.

### 3.4 Diferentes acomodações dos filmes de MnAs sobre o substrato

Uma característica importante do crescimento epitaxial de filmes é que as propriedades estruturais como a fase, morfologia e orientação do filme são criticamente dependentes das condições e procedimentos experimentais durante o crescimento dos primeiros planos [5,28]. Para os filmes de MnAs sobre GaAs além do procedimento experimental mais característico descrito na seção 3.1 existem algumas diferenças que podem resultar em mais de um tipo de

acomodação. As acomodações cristalinas do filme de MnAs sobre o GaAs (001) mais comuns encontrados são os tipos  $A_0$  e  $B_0$  que possuem as seguintes características:

- Acomodação Tipo- $A_0$ :

A relação entre as direções cristalográficas do filme e do substrato são:

$$\left\{ \begin{array}{l} [1\bar{1}00] \text{ MnAs} // [001] \text{ GaAs}; \\ [11\bar{2}0] \text{ MnAs} // [110] \text{ GaAs}; \\ [0001] \text{ MnAs} // [1\bar{1}0] \text{ GaAs}; \end{array} \right.$$

Medidas magnéticas mostram que a curva de magnetização em função do campo aplicado,  $M \times H$ , apresenta um campo coersivo  $H_c$  menor ( $\sim 50$  Oe) ao longo da direção  $[11\bar{2}0]$  do MnAs enquanto que nas outras direções  $H_c > 10$  kOe. Portanto, o eixo de fácil magnetização está alinhado com as direções  $[11\bar{2}0]$  do MnAs.

- Acomodação do Tipo- $B_0$ :

Neste caso a direção de crescimento passa a ser  $[1\bar{1}01]$  do MnAs, e as relações entre as direções cristalográficas do filme de MnAs sobre o GaAs obtidas são:

$$\left\{ \begin{array}{l} [1\bar{1}01] \text{ MnAs} // [001] \text{ GaAs}; \\ [11\bar{2}0] \text{ MnAs} // [1\bar{1}0] \text{ GaAs}; \\ [1\bar{1}02] \text{ MnAs} // [110] \text{ GaAs}; \end{array} \right.$$

Neste caso, medidas de  $M \times H$  mostram que o eixo de fácil magnetização continua ao longo das direções  $[11\bar{2}0]$  do MnAs. Verifica-se então que o eixo de fácil magnetização na estrutura hexagonal do filme de MnAs é o mesmo para os dois tipos de acomodações.

Apesar dos tipos  $A_0$  e  $B_0$  serem os mais encontrados, é possível que existam outros tipos de acomodações com algumas variações como mostrado na figura 3.6. Existem pequenas diferenças na acomodação dos hexágonos em cada um dos tipos e isso deu origem a essa nomenclatura com os subíndices 0, 1 e 2 e o superíndice \*.

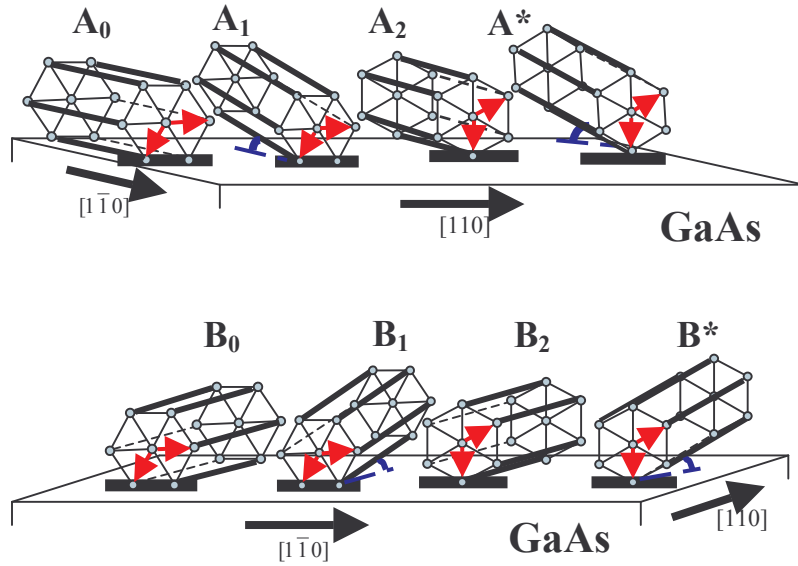


Figura 3.6: Representação da posição dos hexágonos com relação ao substrato para os vários tipos de filmes de MnAs.

Chamam-se os filmes de tipo  $A_0$  ou  $B_0$  quando além do eixo  $a_{hex}$  estar paralelo à direção  $[110]$  ou  $[1\bar{1}0]$  do GaAs, respectivamente, o eixo  $c_{hex}$  pertence ao plano da interface. Se os hexágonos estiverem com o eixo  $c_{hex}$  fora do plano da interface de um ângulo de aproximadamente  $30^\circ$  temos os tipos  $A_1$  e  $B_1$ , seguindo o mesmo paralelismo do eixo  $a_{hex}$  com relação ao substrato que os tipos  $A_0$  e  $B_0$ . Se a base do hexágono estiver girada de  $30^\circ$ , com o eixo  $c_{hex}$  paralelo a interface obtemos os tipos  $A_2$  e  $B_2$ . Se o eixo  $c_{hex}$  não estiver paralelo à interface, mas inclinado de um certo ângulo obtemos os tipos  $A^*$  e  $B^*$ . Uma análise detalhada do estudo que realizamos sobre as acomodações cristalinas do filme de MnAs crescidas sobre um substrato de GaAs(001) está descrito em uma publicação em anexo [27].

### 3.4.1 Amostras estudadas

Os filmes de MnAs sobre GaAs (001) que foram estudados, são amostras crescidas no *Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik*, em Berlin na Alemanha, pelo Dr. Lutz Däveritz. Utilizamos um conjunto de quatro amostras com diferentes espessuras, temperaturas e taxas de crescimento, tabela 3.1:

Tabela 3.1: Condições de crescimento das amostras

Amostra	S1	S2	S3	S4
<b>Espessura (nm)</b>	130	180	180	130
<b>Temp. de crescimento (°C)</b>	230	250	250	230
<b>Taxa de crescimento nm/h</b>	20	140	20	140
<b>Template [5, 9]</b>	d(4x4)	(2x4)	c(4x4)	d(4x4)

As amostra S1, S3 e S4 foram crescida sob condições que otimizam o crescimento do tipo  $A_0$  [28]. A amostra S2 foi crescida otimizando o crescimento do tipo  $A_1$ .

No próximo capítulo serão descritas as técnicas experimentais usadas neste trabalho.

## Capítulo 4 – Técnicas Experimentais

Este capítulo será dedicado à descrição das técnicas experimentais utilizadas para o estudo da transição estrutural e magnética dos filmes finos de MnAs. Descreveremos às técnicas de difração de raios-x com incidência especular e rasante realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Também serão descritas as montagens experimentais em que realizamos medidas de difração de raios-x com aplicação de campo magnético e medidas simultâneas a medidas de magnetização por efeito Kerr magneto-óptico.

### 4.1 Difração de Raios-x

#### 4.1.1 Intensidade difratada

A difração de raios-x em um cristal ocorre quando um dos pontos do espaço recíproco que descreve a periodicidade cristalina “toca” a esfera de Ewald, seguindo a bem conhecida construção de Ewald [13]. Geometricamente isto ocorre quando o ângulo que o feixe incidente faz com os planos cristalinos satisfaz a lei de Bragg [13]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \quad (4.1)$$

Sendo  $d_{hkl}$  a distância interplanar de uma família de planos cristalinos definidos pelos índices de Miller (hkl),  $\lambda$  o comprimento de onda incidente e  $\theta$  o ângulo entre o feixe de raios-x e os planos cristalinos. No espaço recíproco esta condição é descrita pela relação vetorial,  $\vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}$  onde  $\vec{k}$  é o vetor de onda incidente,  $\vec{k}_1$  é o vetor de onda espalhado e  $\vec{q}$  é o vetor de espalhamento (scattering vector). Experimentalmente mede-se uma intensidade espalhada de raios-x que é proporcional ao quadrado do fator de estrutura. Por sua vez o fator de estrutura depende do fator de espalhamento atômico e das posições relativas dos átomos na célula unitária que define a unidade de repetição do cristal. Em uma primeira aproximação, desprezando termos de interação que levam em conta o magnetismo, pode-se considerar que o fator de espalhamento atômico é obtido a partir da integração da amplitude espalhada por pequenos elementos de densidade de carga do átomo. A interação básica considerada

corresponde ao espalhamento Thomson [29,30]. Desta forma a intensidade difratada pelo cristal é proporcional ao módulo ao quadrado do fator de estrutura e ao volume difratado e pode ser escrita como:

$$I_e = C \cdot N_1 \cdot N_2 \cdot N_3 \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (4.2)$$

Sendo C uma constante e  $N_1$ ,  $N_2$  e  $N_3$  o número de células unitárias iluminadas pelo feixe nas três direções e  $F_{hkl}$  o fator de estrutura da célula unitária, que pode ser entendido como [13]:

$$F_{hkl} = \frac{\text{amplitude da onda espalhada por todos os átomos de uma cel.unitária}}{\text{amplitude da onda espalhada por um elétron}}$$

O fator de estrutura pode ser calculado quando as posições dos átomos na célula unitária são conhecidos e seu valor muda para cada conjunto de planos  $hkl$ . Devemos lembrar então que a intensidade integrada é diretamente proporcional ao número de células unitárias que participam da difração e da geometria de espalhamento do feixe de raios-x.

#### 4.1.2 Geometrias de espalhamento

Considere uma onda plana de raios-x (inicialmente no vácuo) que incide sobre a superfície de um cristal com ângulo  $\alpha_i$ . A onda incidente é caracterizada por seu vetor de onda  $\vec{k}_i$ , parte desta onda será refletida com vetor de onda  $\vec{k}_r$  e parte será transmitida com vetor de onda  $\vec{k}_t$ . A figura 4.1 ilustra esta geometria:

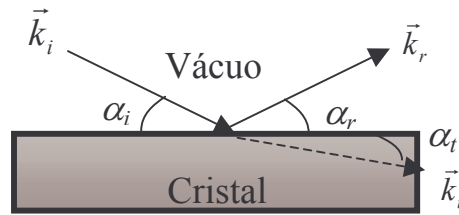


Figura 4.1: Geometria de incidência de uma onda plana de raios-x.

A propagação de uma onda eletromagnética em um meio caracterizado por um índice de refração  $n$  obedece à equação de Helmholtz [31] e a solução desta equação para o problema



acima resulta em uma onda refletida em um ângulo igual ao incidente e uma onda transmitida, sendo as duas componentes dadas por:

$$E_r = R(\alpha_i) * E_i \quad (\text{onda refletida}) \quad (4.3a)$$

$$E_t = T(\alpha_i) * E_i \quad (\text{onda transmitida}) \quad (4.3b)$$

Para estas relações  $\alpha_i$  e  $E_i$  são respectivamente o ângulo o campo elétrico incidentes e  $R(\alpha_i)$  e  $T(\alpha_i)$  são as matrizes de reflexão e transmissão de Fresnel [32].

Quando um feixe de raios-x incide sobre uma superfície com um ângulo muito rasante é possível que o feixe seja totalmente refletido. Este fenômeno conhecido como reflexão externa total ocorre porque o índice de refração da matéria para os raios-x é ligeiramente menor do que um. Para o caso de uma onda incidente com comprimento de onda dos raios-x, o índice de refração do material é dado por [33]:

$$n = 1 - \lambda^2 \frac{N \cdot Z \cdot r_e}{2\pi} + i\beta = 1 - \delta + i\beta \quad (4.4)$$

Na equação acima,  $N$  é a densidade de massa,  $Z$  o número atômico e  $r_e = e^2/mc^2$  é o raio clássico do elétron e  $\beta$  é proporcional ao coeficiente de absorção do material. Calculando  $\delta$  para os raios-x encontramos  $\delta \sim 10^{-5}$ , o que torna o índice de refração dos materiais quando incididos por raios-x, menores do que 1 por uma quantidade da ordem de  $10^{-5}$ . Este fato torna possível o fenômeno de reflexão externa total de raios-x. Neste caso, para ângulos muito rasantes o feixe de raios-x é totalmente refletido sem penetrar no material e somente quando o ângulo de incidência está acima de um ângulo crítico ( $\alpha_c$ ) este pode penetrar no material. O controle do ângulo de incidência torna-se então o parâmetro que controla a profundidade de penetração do feixe dentro da amostra. A reflexão externa total ocorre quando  $R=1$ , sendo o ângulo crítico dado por:

$$\cos \alpha_c = n \quad (4.5)$$

Para a maioria dos materiais  $\alpha_c$  varia entre  $0,1^\circ$  e  $1^\circ$  [34]. Desta maneira, podemos dividir a difração de raios-x em dois casos principais que dependem do ângulo de incidência do feixe na amostra [33]:

1) Quando  $\alpha_i \gg \alpha_c$  tem-se que  $T \sim 1$  e a difração ocorre ao longo da direção normal à superfície da amostra, como mostrado na figura 4.2. Esta é a chamada difração especular de raios-x.

Esta geometria de difração permite o estudo dos parâmetros de rede dos planos cristalinos fora do plano da amostra (*out of plane*). Pode-se obter informações da qualidade cristalina, mosaicidade, orientação e tensões causadas no filme durante o crescimento;

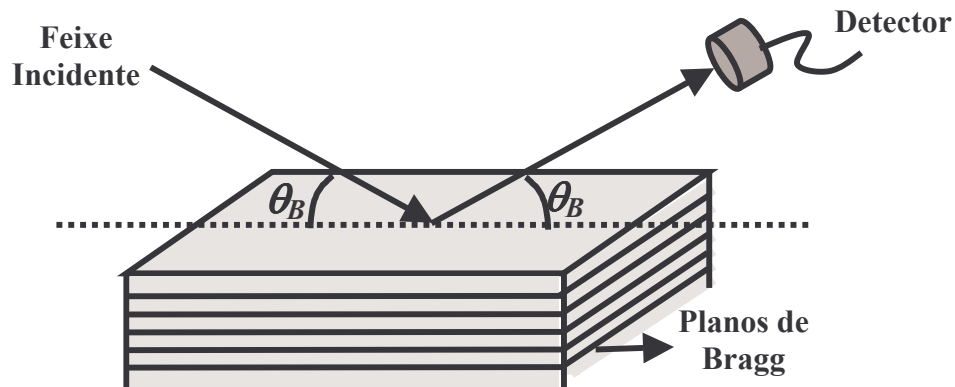


Figura 4.2: Geometria para a difração especular de raios-x. O plano que contém o feixe incidente e difratado está perpendicular à superfície do cristal. Note também que os ângulos de incidência e de saída do feixe difratado são iguais.

2) Quando  $\alpha_i \sim \alpha_c$  estamos no caso da difração rasante chamada de GID, *grazing incidence diffraction*. A figura 4.3 mostra a geometria desta incidência. Neste regime de difração observa-se que:

- \* A onda refletida não participa da difração;
- \* A pequena porção de feixe que penetra (onda evanescente) é responsável pela difração, então a intensidade difratada é proporcional à penetração e ao coeficiente  $T$ ;
- \* Se  $\alpha_i$  ligeiramente maior que  $\alpha_c$  estudamos os filmes finos controlando a penetração do feixe através do ângulo de incidência;

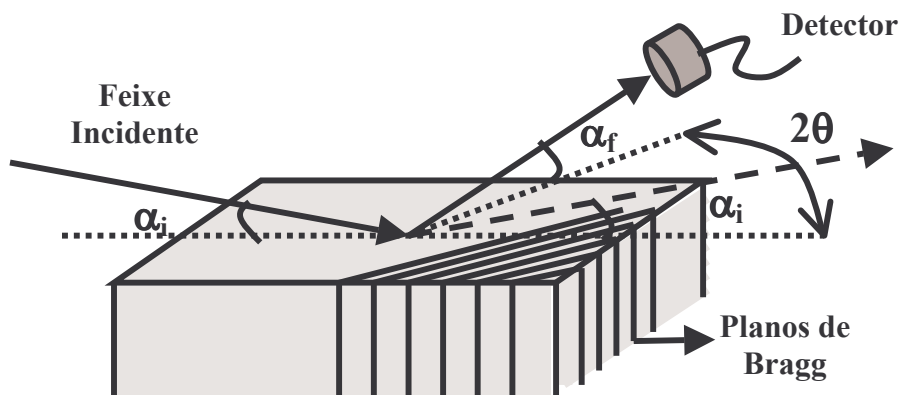


Figura 4.3: Geometria de difração de raios-x sob incidência rasante (GID). O feixe de raios-x incide na amostra próximo do ângulo crítico de reflexão externa total e simultaneamente este é colocado em condição de difração por planos cristalinos perpendiculares à superfície.

A utilização da técnica de GID permite o estudo dos planos cristalinos perpendiculares ao plano da amostra (*in plane*). Pode-se obter medidas da largura das curvas de difração em superfícies que fornecem informações sobre comprimento de coerência e tamanho de domínios cristalinos. Para os filmes finos pode-se além disso, fazer um estudo ao longo da direção normal, em função do comprimento de penetração do feixe;

#### 4.1.3 Tipos de Varreduras

A lei de Bragg (equação 4.1) permite calcular o parâmetro de rede ao se medir o ângulo de difração que é obtido experimentalmente ao se determinar o ângulo  $2\theta$  do feixe incidente. A lei de Bragg não leva em consideração os pequenos efeitos de refração quando o feixe penetra no material, mas esta correção é relativamente pequena e pode ser desprezada. Também a condição de difração ocorre para um intervalo angular finito, que descreve em cristais imperfeitos o grau de mosaicidade do cristal. As larguras das curvas de difração contêm portanto informações relevantes sobre a qualidade cristalina da amostra estudada. Para cristais perfeitos a largura finita da curva de difração continua ocorrendo sendo que esta é determinada pela largura de Darwin da Teoria Dinâmica de difração de raios-x que é o limite mínimo para a largura da curva de difração (mas que não será considerada nesta dissertação).

Existem dois tipos de varreduras principais de um pico de difração que fornecem informações diferentes sobre a periodicidade estudada. Relembrando a construção de Ewald da geometria de difração podemos distinguir estas varreduras como varreduras transversais e varreduras longitudinais. A construção de Ewald descreve que a condição de Bragg estará satisfeita quando um ponto da rede recíproca estiver em contato com a superfície da esfera de Ewald [13]. A maneira como este ponto da rede recíproca atravessa a esfera de Ewald dá o nome ao tipo de varredura. A figura 4.4a mostra uma rede de pontos do espaço recíproco representando uma estrutura cúbica e onde os planos (100) estão em condição de difração em 4.4b. A figura 4.4b ilustra o movimento do ponto 100 ao longo do vetor de difração  $\vec{q}_{hkl} = \vec{k}_0 - \vec{k}$  (varredura longitudinal ou varredura  $\theta$ - $2\theta$ ) e transversalmente ao vetor de difração (varredura transversal ou rocking curve) (sendo  $|q| = 2\pi/d_{hkl}$  e  $|k_0|=|k|=2\pi/\lambda$ ).

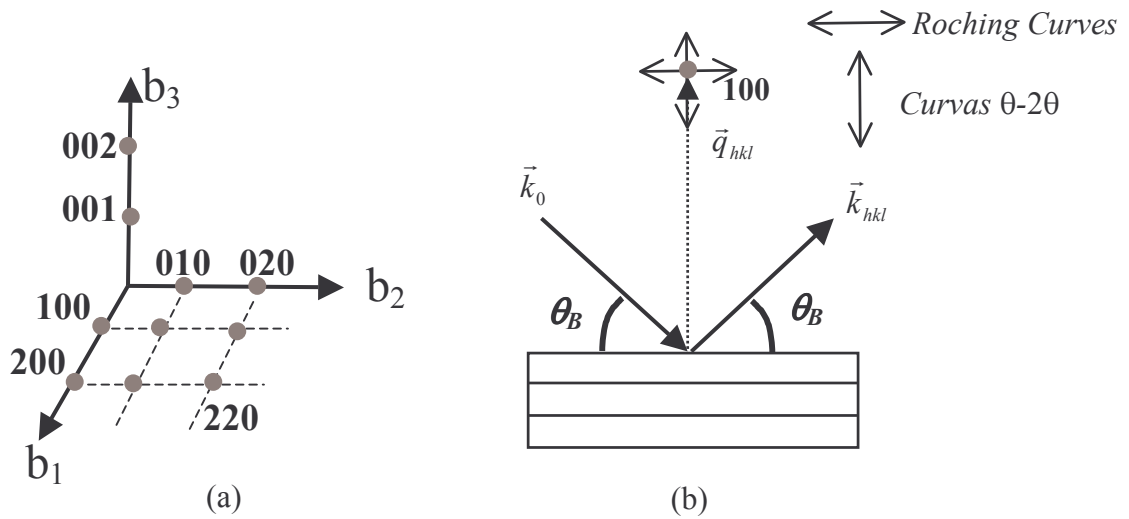


Figura 4.4: (a) Representação da rede recíproca de um cristal com rede cúbica. (b) Representação das varreduras longitudinais e radiais dos planos (100) em condição de difração.

Abaixo explicamos como são obtidas as “*Rocking Curves*” e as curvas “ $\theta$ - $2\theta$ ”:

- *Rocking Curves*  $\rightarrow$  Variação angular de um ponto no espaço recíproco transversalmente ao vetor de difração. Na figura 4.4b seria a variação do ponto 100 perpendicularmente ao vetor de difração. Experimentalmente significa girarmos a amostra em torno do ângulo de Bragg  $\theta_B$  mantendo o detector fixo e as fendas abertas. Obtemos informações sobre qualidade cristalina e mosaicidade do cristal.

- Curvas  $\theta$ - $2\theta \rightarrow$  Varredura radial ao longo do vetor  $\vec{q}$ . Na figura 4.4b o ponto 100 varia ao longo da direção do vetor de difração quando o cristal gira em torno do ângulo de Bragg. Experimentalmente é realizado ao girar a amostra (de um ângulo  $\theta$  e o detector (de um ângulo  $2\theta$ ) ao mesmo tempo com as fendas estreitas. Podemos determinar o valor de  $d_{hkl}$  e conseqüentemente de possíveis deformações da rede (*strains*).

A partir desses dois tipos de procedimentos experimentais podemos fazer uma análise estrutural completa de nossas amostras.

## 4.2 Linha de Difração de Raios-x

Os resultados apresentados nesta tese foram obtidos na Linha de Luz XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Abaixo faremos uma breve descrição do funcionamento desta linha de luz.

A fonte de radiação síncrotron no LNLS é constituída de um anel de armazenamento de elétrons de 1,37 GeV com um booster síncrotron de 500 MeV e um acelerador linear de 120 MeV. O armazenamento dos elétrons no anel está condicionado a um ambiente de ultra-alto-vácuo, com magnetos nas seções curvas responsáveis pela deflexão radial destes elétrons. A radiação síncrotron é obtida quando um pacote de elétrons acelerados atravessa um dos dipolos magnéticos com campo magnético de 1,67 T perpendicular à trajetória. A luz síncrotron assim produzida é emitida tangencialmente à trajetória com um máximo de intensidade nesta direção [31]. As propriedades mais importantes da radiação síncrotron são o alto grau de colimação (emissão em um ângulo sólido de 1 miliradiano), polarização linear no plano da órbita dos elétrons, uma estrutura temporal bem definida (determinada pelo número e tamanho dos pacotes de elétrons injetados) e intensidade e posição muito estáveis. A intensidade produzida desta maneira para a região dos raios-x ( $0,5\text{\AA}$  a  $2,0\text{\AA}$ ), é da ordem de  $10^8$  vezes maior que em fontes convencionais de laboratório, possibilitando assim a realização de experimentos utilizando amostras pouco refletoras como os filmes finos estudados neste trabalho.

Além do aumento significativo da intensidade do feixe de raios-x, possuímos ainda as vantagens técnicas da utilização do equipamento instalado na linha de luz XRD2 que pode ser operado em várias configurações. Após a produção da radiação, se faz necessária a instalação elementos ópticos capazes de tornar o feixe monocromático e focalizado. A linha é basicamente formada pelo, *bending-magnet*, *front end*, espelho, monocromador, fendas e difratômetro [35]. A figura 4.5 mostra o esquema da linha de luz:

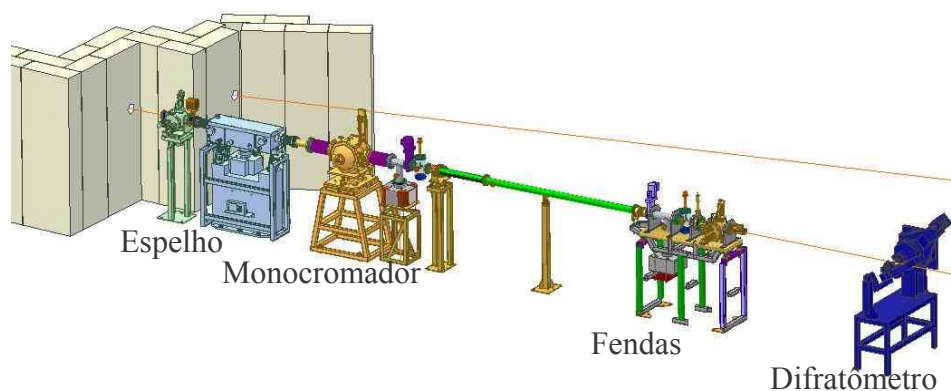
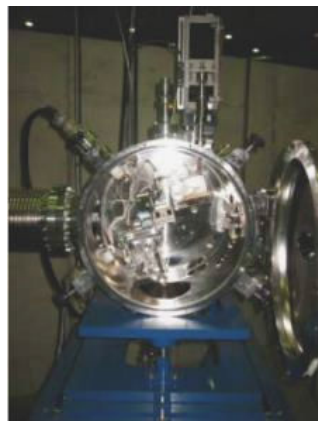
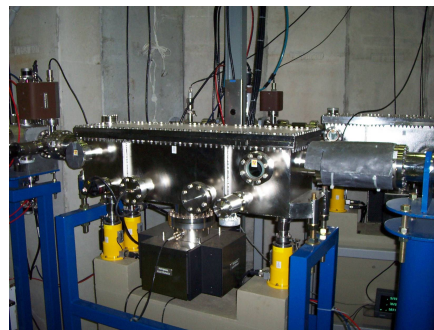


Figura 4.5: Equipamentos instalados na linha de luz XRD2 para difração de raios-x de alta resolução.

O primeiro elemento óptico da linha é um espelho de raios-x, figura 4.6a, que possui a dupla função de focalizar meridionalmente o feixe de raios-x e de servir como um filtro passa baixo em energia para eliminar harmônicos de ordem superior indesejáveis no experimento. O monocromador, figura 4.6b, é do tipo sagital constituído de dois cristais de Si (111) independentes, sendo o primeiro cristal na forma de um retângulo, posicionado sobre uma base de cobre por onde existe uma circulação de água para retirar a carga térmica do feixe sobre o cristal e o segundo, montado paralelo ao primeiro, possui uma forma triangular e é montado sobre uma mesa de translação vertical.



(a)



(b)

Figura 4.6: (a) Espelho de Raios-x e (b) Monocromador Sagital instalados na linha de Luz XRD2 do LNLS.

A vantagem de se utilizar o segundo cristal na forma triangular é a possibilidade de se curvar sagitalmente o cristal e assim focalizar uma intensidade maior sobre um mesmo tamanho de amostra. Utilizando este monocromador conseguimos focalizar um feixe de 30 mm de largura por 1 mm de espessura em um feixe monocromatizado a 7.94 metros do monocromador com uma área de  $1,0 \times 1,0 \text{ mm}^2$ . Além disso o feixe possui uma resolução em energia da ordem de uma parte em 10000.

Após passar pelo espelho e monocromador o feixe passa por um conjunto de fendas responsáveis pelo controle da largura vertical e horizontal do feixe. Até chegar no difratômetro a linha possui um caminho de vácuo para evitar a perda de intensidade do feixe de raios-x por absorção do ar. O equipamento principal instalado na linha, é um difratômetro de seis círculos (HUBER, figura 4.7) que pode ser operado em várias configurações diferentes, além de possuir equipamentos para o controle da temperatura da amostra e a análise da energia e polarização do feixe difratado.



Figura 4.7: Foto do difratômetro de seis círculos construído pela empresa HUBER. Na foto o difratômetro está operando na geometria de quatro círculos.

O difratômetro de seis círculos é um instrumento que possui seis graus de liberdade angular. Três graus permitem orientar a amostra posicionada sobre uma cabeça goniométrica:  $\theta$ ,  $\chi$  e  $\phi$  (figura 4.8), e o quarto é onde fixamos o detector que se move de um ângulo  $2\theta$ . Os outros dois graus de liberdade são para análise em energia do feixe difratado e só são usados quando acoplamos um difratômetro menor  $\theta$ - $2\theta$  no braço  $2\theta$ . No caso de nossas medidas estaremos sempre falando dos quatro graus de liberdade capazes de modificar a posição da amostra no difratômetro. Isso significa que o difratômetro está operando na geometria de quatro círculos.

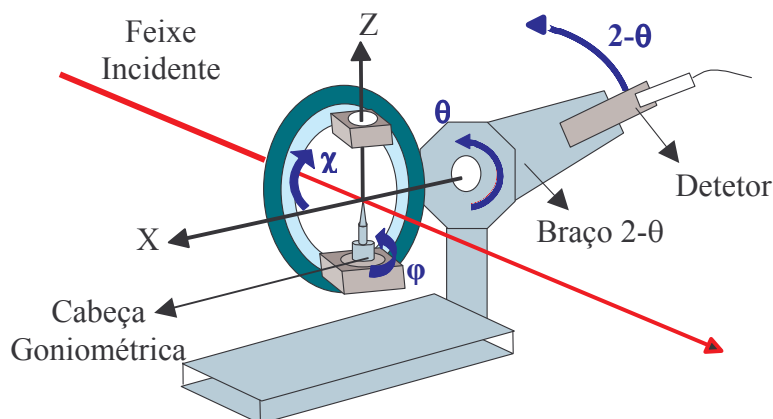


Figura 4.8 Difratômetro de seis círculos da linha de difração de raios-x XRD2 do LNLS usado para as medidas de filmes finos de MnAs.



A amostra é colocada na cabeça goniométrica e alinhada de modo a ficar no centro do difratômetro por onde o feixe de raios-x é focalizado meridionalmente pelo espelho e sagitalmente pelo monocromador. Desta maneira, ao variarmos os ângulos  $\theta$ ,  $\chi$  e  $\varphi$  o feixe permanece iluminando a mesma região da amostra. Sendo que todos os movimentos são controlados remotamente via o programa de controle da linha (SPEC) podem-se fazer varreduras angulares deixando o detector fixo, ou fazer varreduras na qual tanto  $\theta$  quanto  $2\theta$  se movem de forma acoplada.

### 4.3 Procedimento Experimental

Nesta seção explicaremos o procedimento experimental utilizado para a determinação do tipo de acomodação e para o estudo da transição de fase estrutural dos filme de MnAs estudados. O objetivo é determinar um método no qual possamos usar os graus de liberdade do difratômetro da linha XRD2 para encontrar as reflexões existentes em cada amostra e relacionar isto com os tipos de filmes mostrados na figura 3.6. O passo seguinte é o estudo da evolução térmica da estrutura durante a transição de fase de  $\alpha$  para  $\beta$ -MnAs.

#### 4.3.1 Determinação das acomodações nos filmes de MnAs

O primeiro passo para a determinação da orientação do filme, é colocar os motores do difratômetro na posição zero e alinhar azimutalmente o eixo  $c_{hex}$  da amostra (as amostras vem com esta orientação marcadas) com a direção do feixe. Desta maneira teremos o plano [001] do GaAs no plano de difração, definindo  $\chi = 0^\circ$  e a direção  $[1\bar{1}0]$  do GaAs perpendicular ao plano de difração, definindo  $\varphi = 0^\circ$ . Desta maneira passamos a trabalhar na geometria especular. Nossos experimentos foram realizados com feixe monocromático de 7600 eV de energia. Como a orientação cristalina do filme de MnAs era desconhecida a priori, precisamos estabelecer uma rotina sistemática para determinar uma ou mais possíveis orientações do filme. Desta forma realizávamos sempre uma varredura  $\theta$ - $2\theta$  em torno da região angular de interesse. Assim sendo, se um pico é medido na posição de  $2\theta \cong 29,3^\circ$ , significa que estamos difratando os planos  $(1\bar{1}00)$  do MnAs que pode corresponder tanto ao tipo  $A_0$  quanto ao tipo

$B_0$ . Esta determinação é feita a partir da Lei de Bragg, calculando-se o ângulo correspondente aos planos que estamos difratando. Outro exemplo ocorre se o pico aparecer na posição  $2\theta \cong 33,8^\circ$ , neste caso tem-se a difração do plano  $(1\bar{1}01)$  do MnAs que para  $\chi$  e  $\phi$  em  $0^\circ$  corresponde ao tipo  $B_1$ . A partir desta configuração básica, fazendo  $\phi = 90^\circ$  a direção  $[110]$  do GaAs passa a ficar perpendicular ao plano de difração. Se o eixo  $c_{hex}$  estiver alinhado com a direção do feixe ( $\phi=0^\circ$  para filmes tipo A e  $\phi=90^\circ$  para o tipo B), o movimento em  $\chi$  significa girar a base do hexágono, ou seja, a cada  $60^\circ$  voltamos a observar planos da mesma família, e a cada  $30^\circ$  passamos da família  $\{1\bar{1}00\}$  para a família  $\{11\bar{2}0\}$ .

Para identificar cada um dos tipos de acomodações existentes nas amostras, foi construída a tabela 4.1 que relaciona a posição dos ângulos  $\theta$ ,  $\chi$  e  $\phi$  com os planos que estão em condição de difração e o tipo do filme correspondente. Nesta tabela não mencionamos como determinar os filmes do tipo  $A^*$  e  $B^*$ . Esses dois casos só podem ser encontrados na condição de difração rasante, GID (*grazing incidence diffraction*), na qual posiciona-se o cristal de maneira a satisfazer a condição de Bragg para planos cristalinos perpendiculares à interface, diferente da condição de difração especular em que estudamos os planos perpendiculares à direção de crescimento dos filmes. Para posicionar a amostra na condição de GID, precisamos levar  $\chi$  até  $90^\circ$  e as curvas da intensidade difratada em função do ângulo, correspondem ao movimento do eixo  $\phi$  que agora faz o papel do movimento em  $\theta$ . Mantendo-se  $\chi$  e  $\theta$  fixos, as curvas passam a ser chamadas de  $\phi$ - $2\theta$  e o tipo  $A^*$  e  $B^*$  aparecem para  $2\theta = 29,3^\circ$ , correspondendo ao plano  $(1\bar{1}00)$  [27].

Utilizando a tabale 4.1 como referência, é possível fazer uma procura sistemática de cada uma das reflexões que correspondem à determinado tipo de acomodação. No capítulo 5 serão apresentados os resultados das caracterizações estruturais das amostras estudadas neste trabalho utilizando o método descrito nesta seção.

$\varphi$	$\chi$	$2\theta$ (E=7600eV)	Plano	Tipo
$0^\circ$	$0^\circ$	$29,3^\circ$	$1\bar{1}00$	$A_0$ ou $B_0$
		$33,8^\circ$	$1\bar{1}01$	$B_1$
		$52^\circ$	$1\bar{2}\bar{1}0$	$A_2$ ou $B_1$
	$\pm 30^\circ$	$29,3^\circ$	$1\bar{1}00$	$A_1$ ou $B_1$
		$33,8^\circ$	$1\bar{1}01$	$B_0$
		$52^\circ$	$2\bar{1}\bar{1}0$	$A_0$
$90^\circ$	$0^\circ$	$29,3^\circ$	$1\bar{1}00$	$A_0$ ou $B_0$
	$+30^\circ$	$29,3^\circ$	$1\bar{1}00$	$B_2$
		$33,8^\circ$	$1\bar{1}01$	$A_0$
	$-30^\circ$	$29,3^\circ$	$1\bar{1}00$	$A_1$

Tabela 4.1: Relação entre as posições do difratômetro, os planos difratados e o tipo de filme correspondente.

### 4.3.2 Estudo da transição de fase

Para estudarmos a transição de fase dos filmes de MnAs, foi necessário um controle térmico na montagem experimental, com um sistema capaz de aquecer e resfriar a amostra. O primeiro dispositivo utilizado foi um Peltier, a figura 4.9 mostra um desenho esquemático do porta amostra descrevendo este dispositivo. A variação de temperatura no Peltier é feita através do controle da corrente aplicada por uma fonte de corrente estabilizada. A leitura da temperatura era realizada com um termopar calibrado posicionado muito próximo da amostra, a estabilidade da temperatura neste dispositivo é da ordem de  $1^\circ\text{C}$ .

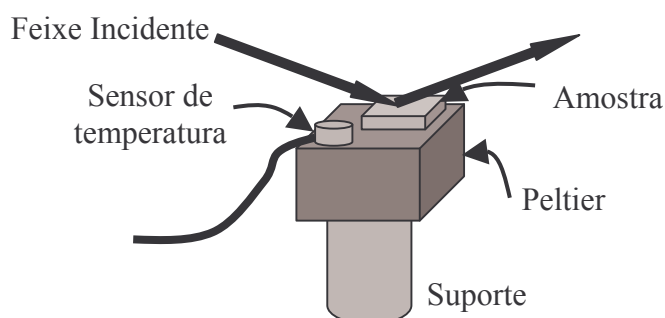


Figura 4.9 Sistema de controle de temperatura, a amostra é colada sobre uma das faces do Peltier.

O procedimento utilizado para a coleta de dados em função da temperatura consistia em primeiramente alinhar a amostra sobre a reflexão desejada e em seguida medir espectros de difração  $\theta$ - $2\theta$  e RC sobre cada um dos picos. Por exemplo a primeira medida realizada foi feita sobre a reflexão  $(1\bar{1}00)$  da fase hexagonal correspondente à acomodação do tipo- $A_0$ . A temperatura foi então variada de 5 °C até 55 °C em intervalos de aproximadamente 5 graus quando eram realizados os perfis de difração. É possível desta maneira acompanhar a transição de fase de MnAs hexagonal para MnAs ortorrômbico.

Um segundo sistema de controle térmico foi usado através da instalação de um criostato na linha. A figura 4.10 mostra uma foto do equipamento:

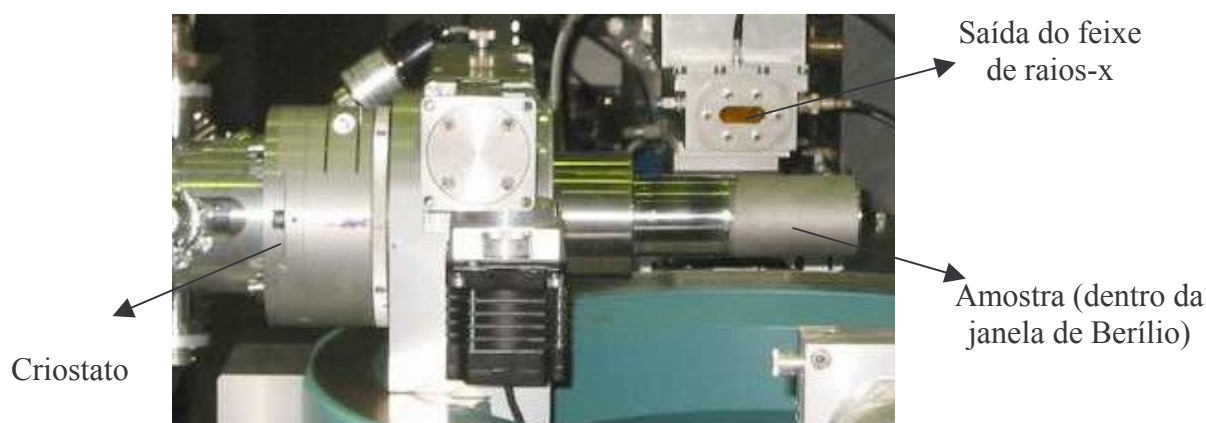


Figura 4.10: Foto do Criostato de circuito fechado de Hélio, equipamento instalado na linha XRD2 para variação da temperatura da amostra.

O criostato instalado na linha XRD2, baseia-se em um criostato com ciclo fechado de hélio onde o porta-amostra fica em contato térmico com um dedo frio que permite que a temperatura na amostra seja variada de -263 °C (~10K) até 55 °C (~328K). A estabilidade deste sistema é de 0,01 °C. Este sistema é fechado por uma janela de berílio, que tem uma pequena absorção na faixa dos raios-x.

A escolha do sistema de controle térmico foi feita de acordo com os objetivos experimentais. Isso porque algumas medidas da transição de fase foram realizadas com aplicação de campo magnético ou de pressão biaxial (veremos mais adiante) e isso exigiu a instalação de outros equipamentos no difratômetro, desta maneira, o controle térmico era feito

com o Peltier. Se as medidas realizadas não envolviam outros equipamentos além do difratômetro, então era possível instalar o criostato.

Nas próximas seções veremos outras técnicas experimentais para estudo da transição de fase das amostras de filmes de MnAs. Foram usadas técnicas de medidas de magnetização por efeito Kerr magneto-óptico e também foi instalada uma célula de pressão biaxial (ver resultados no apêndice A) que pudessem ser adaptadas ao difratômetro, de maneira que pudéssemos obter curvas de difração de raios-x ao mesmo tempo das outras análises.

## 4.4 Técnicas com aplicação de campo magnético

Para um estudo completo da transição de fase dos filmes de MnAs crescidos sobre GaAs foram realizados experimentos com aplicação de campo magnético com o objetivo de estudar a transição de fase magnética e determinar sua relação com a transição de fase estrutural. Apresentaremos aqui alguns dos resultados obtidos, porém uma análise mais detalhada da estrutura magnética presente nos filmes está descrita na dissertação de mestrado do aluno Odilon D. D. Couto Jr. do IFGW- UNICAMP e nas publicações em anexo.

### 4.4.1 Variação de Campo Magnético

Realizamos medidas de difração de raios-x em função da temperatura nas quais, através de um eletroímã com núcleo de ferro, pudemos aplicar campo magnético na amostra. O campo foi aplicado ao longo do eixo  $a$  do hexágono, direção  $[11\bar{2}0]$ , que é o eixo de fácil magnetização, este campo magnético na região da amostra é bastante homogêneo e é diretamente proporcional à corrente elétrica aplicada. O controle da corrente aplicada foi feito através de uma fonte de corrente e permitiu variarmos o campo magnético de 0 Oe até 3 kOe. A bobina foi colocada junto à cabeça goniométrica do difratômetro da linha XRD2 do LNLS, portanto movimentava-se junto com a amostra durante a aquisição de dados, mantendo o campo constante durante o aquecimento e resfriamento da amostra. A figura 4.11 mostra uma foto da cabeça goniométrica no eixo central do magneto, instalado sobre o difratômetro.

O objetivo deste experimento foi analisar o comportamento da transição de fase estrutural com a aplicação de diferentes campos magnéticos ao longo do eixo de fácil magnetização. Os resultados serão mostrados no capítulo 5.

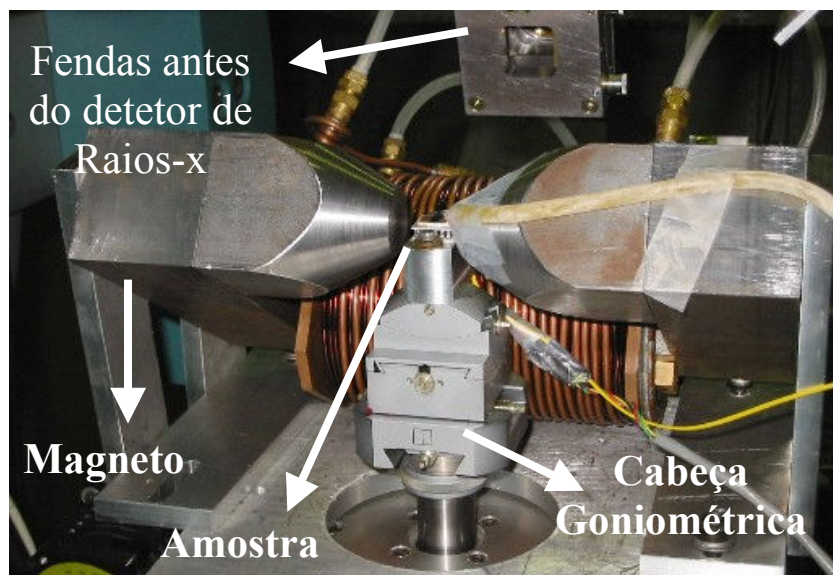


Figura 4.11: Foto da montagem experimental mostrando a cabeça goniométrica no eixo central do magneto acoplado ao difratômetro da linha XRD2 do LNLS.

#### 4.4.2 Medidas simultâneas de Raios-x e Efeito Kerr

Para completar o estudo da transição de fase estrutural e magnética dos filmes finos de MnAs, realizamos medidas de efeito Kerr magneto-óptico (MOKE) simultaneamente a medidas de difração de raios-x em função da temperatura. A técnica de MOKE para a obtenção de curvas de histerese magnética é um efeito magneto-óptico relacionado à reflexão da luz sobre uma superfície magnetizada no qual uma luz inicialmente linearmente polarizada refletida por uma superfície magnetizada muda o seu estado de polarização [36]. O conceito envolvido está relacionado à matriz de reflexão de Fresnel [37] que possui componentes que dependem da magnetização do meio refletor. Se alteramos de alguma forma a magnetização deste meio, os coeficientes também tem seus valores alterados. Portanto, podemos utilizar o chamado sinal Kerr, ou seja a intensidade da luz refletida, para monitorar a magnetização na

superfície refletora de um filme magnético [38] e consequentemente obter curvas de histereses magnéticas. Nossa montagem experimental foi construída de forma que o modo de medida utilizado foi o efeito Kerr longitudinal, como mostra a figura 4.12 [37].

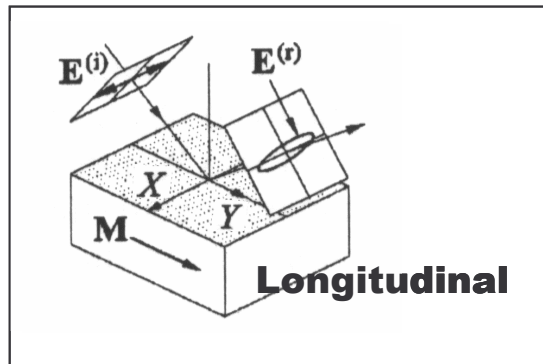


Figura 4.12: Esquema do efeito Kerr [37] longitudinal mostrando a luz linearmente polarizada incidindo na amostra e a luz com polarização elíptica (no caso mais geral) refletindo da amostra.

No efeito Kerr longitudinal, a direção de magnetização da amostra, ao qual o efeito Kerr é sensível, é paralela a superfície refletora e paralela ao plano de reflexão da luz. Além disso o campo aplicado é colocado na direção longitudinal, a mesma direção do eixo de fácil magnetização de nossas amostras, que é o eixo  $[11\bar{2}0]$ , eixo  $a_{hex}$  do MnAs.

Para realizarmos medidas de MOKE simultâneas às medidas de difração de raios-x, acoplamos um sistema Kerr no difratômetro da linha de luz XRD2 do LNLS, figura 4.13. Este sistema consiste de um laser de diodo (comprimento de onda de 635 nm) com sinal modulado por uma fonte que gera ondas quadradas, que passa por um polarizador e incide sobre a amostra colocada no centro do eixo de um magneto com núcleo de ferro, que permite atingir campos de até 3 kOe. A luz refletida passa por um analisador e é detetada por um fotodiodo. O sinal Kerr detectado é amplificado por um *lock-in* e enviado ao computador. Na figura 4.13 temos uma foto da montagem acoplada à linha de luz. Vemos o magneto com núcleo de ferro em forma de C, no qual colocamos a amostra com o eixo de fácil magnetização paralelo ao campo no centro do eixo da bobina. Podemos identificar ainda o laser, o fotodiodo e o detetor de raios-x utilizados no sistema.



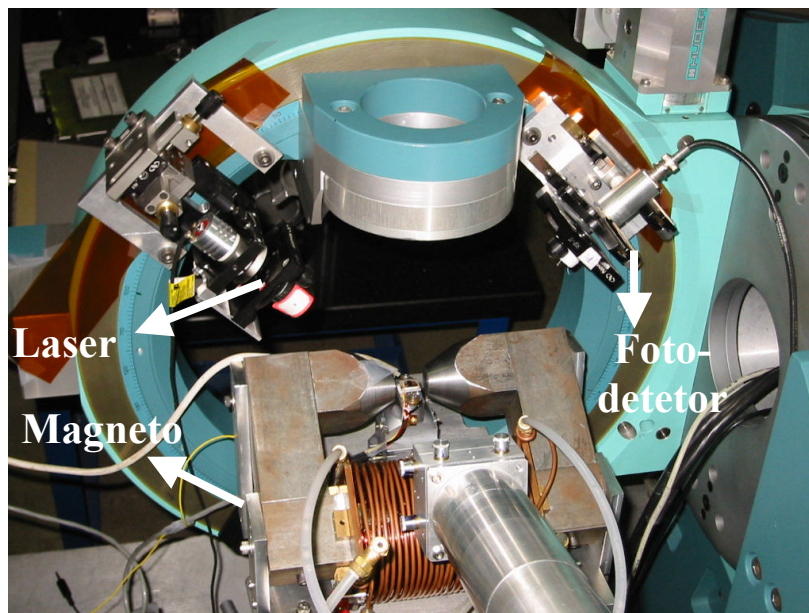


Figura 4.13: Foto da montagem experimental do efeito Kerr magneto-óptico acoplada ao difratômetro da linha de luz XRD2 do LNLS.

O objetivo de realizar medidas de efeito Kerr simultâneas às medidas de difração de raios-x, foi estudar ao mesmo tempo, o comportamento das histereses térmicas e das histereses magnéticas durante a transição de fase.



## Capítulo 5 – Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais que foram obtidos neste trabalho, lembrando que o objetivo principal sempre foi de estudar o comportamento estrutural durante a transição de fase de primeira ordem para os filmes finos de MnAs/GaAs(001). Começaremos mostrando como foi feita a determinação do tipo de acomodação cristalina de cada filme e o cálculo da fração do volume de  $\alpha$ -MnAs em função da temperatura para as amostras S1, S2 e S3.

Depois, faremos um breve comentário sobre os resultados obtidos quando estudamos a transição de fase estrutural com a aplicação de diferentes campos magnéticos para as amostras S1 e S3. Veremos também o resultado encontrado quando no experimento de Efeito Kerr magneto-óptico simultâneo às medidas de difração de raios-x para a amostra S1.

A partir dos experimentos de difração de raios-x com variação da temperatura foi possível determinarmos a evolução dos parâmetros de rede das fases  $\alpha$  e  $\beta$ -MnAs em função da temperatura para a amostra S1. No final do capítulo descreveremos a coerência de nossos resultados com um modelo que prevê a evolução de *stripes* em faixas com largura constante durante a transição de fase estrutural.

### 5.1 Caracterização Estrutural

Para determinar a acomodação cristalina nos filmes de MnAs/GaAs fizemos uma procura sistemática das difrações existentes em cada amostra, seguindo a tabela 4.1. Depois de alinhar a amostra no difratômetro como descrito na seção 4.3.1, o primeiro passo para a determinação das acomodações existentes nos filmes é procurar qual a direção de crescimento do filme. Como sabemos que o substrato de GaAs está orientado na direção (001), então procuramos por reflexões do MnAs próximos. Como o pico (001)-GaAs é proibido [13], procuramos pela reflexão (002). Os gráficos das figuras 5.1a e 5.1b mostram

varreduras  $\theta$ - $2\theta$  em geometria especular, com  $\phi=\chi=0^\circ$ , para as amostras S1 e S3 nas proximidades do pico (002)-GaAs, que para a energia de 7600 eV aparece em  $2\theta = 33,5^\circ$ .

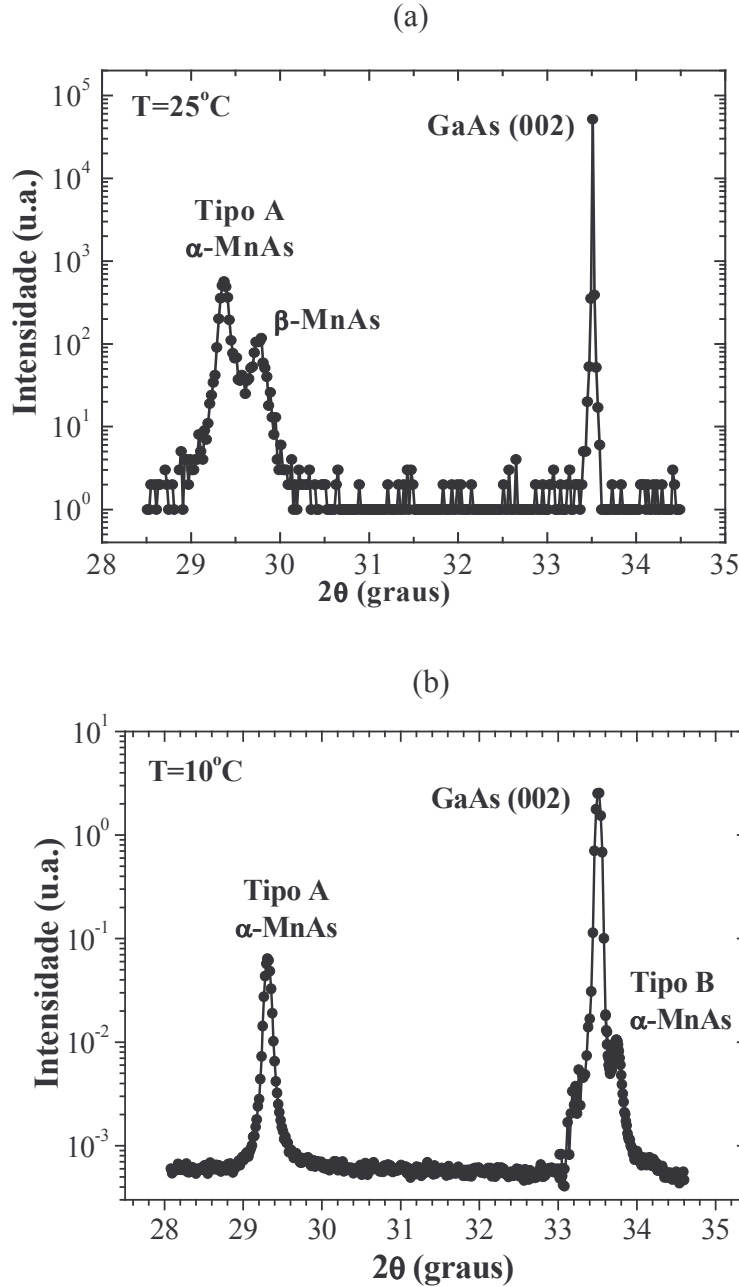


Figura 5.1: Perfil de difração  $\theta$ - $2\theta$  em geometria especular para a amostra (a) S1 e (b) S3.

Analisando os dois perfis de difração das figuras 5.1a e 5.1b, identificamos o pico do GaAs em  $2\theta=33,5^\circ$ , além de um mesmo pico em  $2\theta=29,3^\circ$ , que indica a presença de acomodações do tipo  $A_0$  e  $B_0$  em ambas as amostras. As varreduras foram realizadas com

diferentes temperaturas, 25°C para S1 e 10°C para S3, observamos que no gráfico da figura 5.1a existe além do pico que indica a reflexão  $(1\bar{1}00)$ , para  $2\theta=29,3^\circ$ , o pico referente à fase ortorrômbica, em  $2\theta=29,7^\circ$ , que indica a reflexão dos planos (002). Este comportamento não pode ser visto no gráfico da figura 5.1b pois na temperatura de 10°C, temos a presença apenas da fase  $\alpha$ .

A característica mais importante observada no gráfico da amostra S3, é que existe um pico em  $2\theta=33,7^\circ$ , referente à reflexão dos planos  $(1\bar{1}01)$ , que nesta geometria de  $\phi=\chi=0^\circ$  indica a presença de acomodações do tipo  $B_1$  (ver tabela 4.1). Este pico não é visto na varredura do gráfico da amostra S1.

Para verificar se existem as orientações  $A_0$  e  $B_0$ , tanto em S1 quanto em S3, fizemos varreduras  $\theta$ - $2\theta$ , na geometria especular, nas configurações:  $\phi = 0^\circ$ ,  $\chi = 30^\circ$  e  $2\theta = 52^\circ$  para identificar a presença de  $A_0$  e  $\phi = 0^\circ$ ,  $\chi = 30^\circ$  e  $2\theta = 33,8^\circ$  para verificar a existência de  $B_0$ . A figura 5.2 mostra os resultados obtidos para a amostra S3:

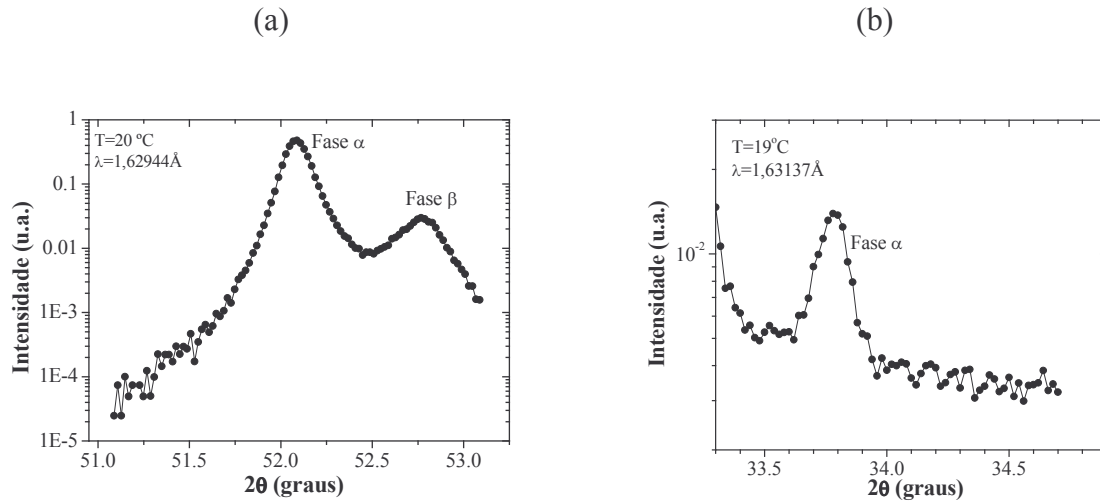


Figura 5.2: Gráficos da amostra S3 mostrando a reflexão dos planos: (a)  $(\bar{2}\bar{2}10)$ , que identifica o tipo  $A_0$  e (b)  $(1\bar{1}01)$ , que identifica o tipo  $B_0$ .

A obtenção dos dois espectros de difração mostrados na figura 5.2, mostra a existência das acomodações dos tipos  $A_0$  e  $B_0$ . Utilizando o espectro da figura 5.1b e os fatores de estrutura correspondentes de cada reflexão, encontramos que o tipo  $B_0$  representa 2% do volume total do filme. Surpreendidos pela existência de acomodações tanto do tipo A

quanto do tipo B, foram realizadas em geometria GID varreduras  $\phi$ - $2\theta$  para novas identificações de acomodações a figura 5.3 mostra um dos resultados:

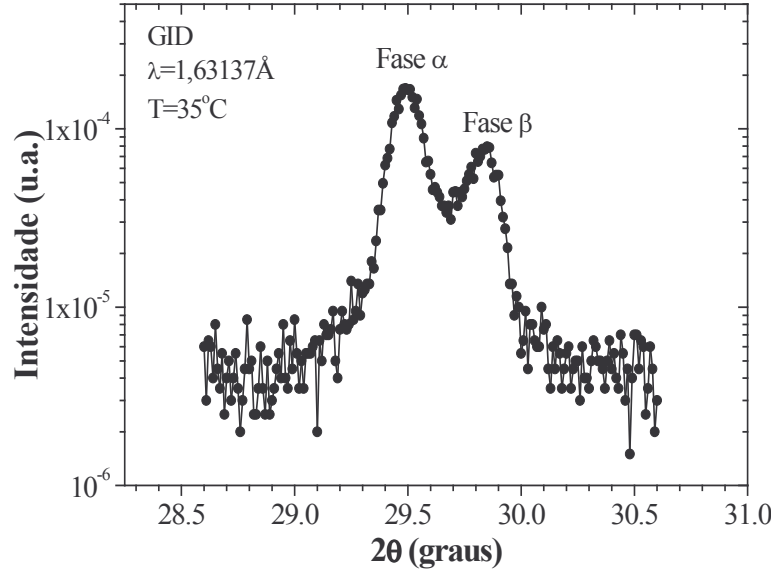


Figura 5.3: Perfil de difração  $\phi$ - $2\theta$  em geometria GID para a amostra S3, mostrando o pico  $(1\bar{1}00)$ , identificando a presença da acomodação  $B^*$ .

O espectro acima foi obtido em condição de difração GID mostra o pico  $(1\bar{1}00)$  para as fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Para esta geometria, este pico identifica a presença da acomodação  $B^*$ , como discutido na seção 4.3.1.

Podemos concluir que a amostra S3 possui portanto, acomodações dos tipos:  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $B_1$ , e  $B^*$ . Este é um resultado inédito para o estudo dos filmes de MnAs crescidos sobre GaAs.

As amostras S1, S2 e S4 foram analisadas com o mesmo procedimento descrito acima. Para as amostras S1 e S4 foram encontradas reflexões referentes às acomodações  $A_0$  (similares ao gráfico da figura 5.2<sup>a</sup>). Já para a amostra S2, foram encontrados picos nas posições:  $\phi=0^\circ$ ,  $\chi=30^\circ$  e  $2\theta=29,3^\circ$  referente ao plano  $1\bar{1}00$ , que nesta posição pode ser tanto  $A_1$  como  $B_1$ ; E na posição  $\phi=90^\circ$ ,  $\chi=-30^\circ$  e  $2\theta=29,3^\circ$ , este pico se refere também ao plano  $(1\bar{1}00)$ , que é encontrado apenas para amostras que possuem filme na acomodação do tipo  $A_1$ . A figura 5.4 mostra o gráfico obtido em geometria especular com varredura  $\theta$ - $2\theta$  para a amostra S2 na temperatura de  $20^\circ\text{C}$ :

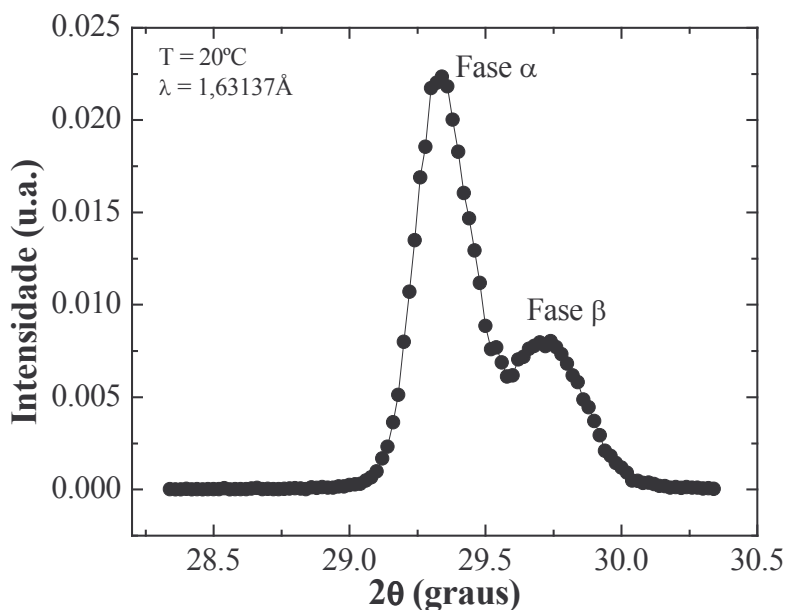


Figura 5.4: Perfil de difração  $\theta$ - $2\theta$  em geometria especular ( $\varphi=90^\circ$ ,  $\chi=-30^\circ$ ) para a amostra S2.

No gráfico acima, observamos os picos da fase  $\alpha$  e  $\beta$ -MnAs por estarmos em uma temperatura de coexistência de fases. O perfil de difração encontrado na posição acima refere-se ao plano  $(1\bar{1}00)$  de filmes com acomodações do tipo  $A_1$ , seguindo a tabela 4.1 (capítulo 4).

Todos os resultados descritos nesta seção estão analisados e discutidos em um artigo publicado na revista *Applied Physics Letters* [27, em anexo].

## 5.2 Histereses Térmicas

Depois de caracterizar cada amostra quanto ao tipo de acomodação presente no filme de MnAs, seguimos com as análises estudando o comportamento estrutural em função da temperatura. O objetivo é determinar como cada uma das diferentes acomodações se comporta durante a transição de fase de  $\alpha$ -MnAs para  $\beta$ -MnAs.

No capítulo 3 já foi discutido que a transição de fase estrutural nos filmes acontece diferentemente do MnAs *bulk*. Nos filmes esta transição ocorre de maneira suave, de modo

que pode ocorrer uma coexistência das fases hexagonal e ortorrômbica por um intervalo de temperatura que pode ser de até 35°C para alguns casos. Esse comportamento pode ser visto tanto no processo de aquecimento, quanto de resfriamento da amostra., a figura 5.5 mostra os espectros de difração de raios-x, em geometria especular (energia do feixe  $E=7600$  eV) referentes ao tipo  $A_0$  da amostra S3, durante o aumento da temperatura. Podemos notar que conforme a temperatura aumenta, ocorre a diminuição de intensidade do pico  $(1\bar{1}00)$  da fase  $\alpha$ -MnAs e o aumento da intensidade do pico  $(002)$  da fase  $\beta$ -MnAs.

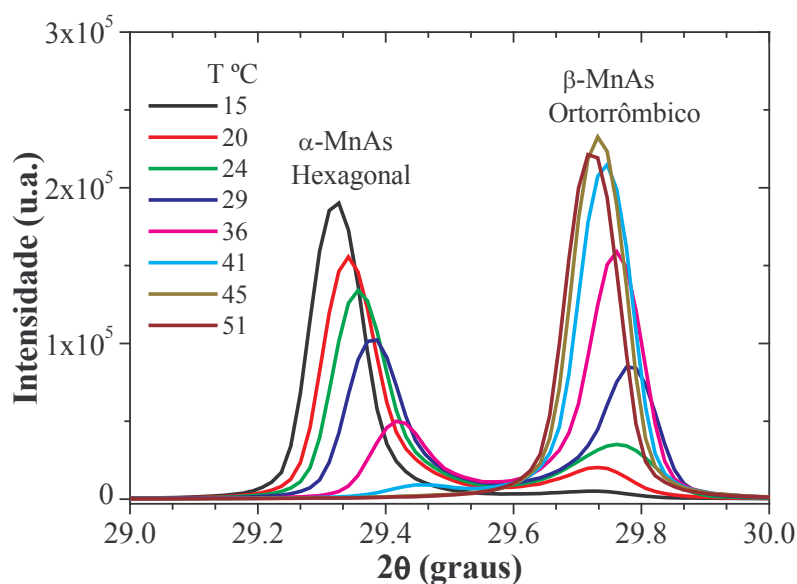


Figura 5.5: Espectros de difração de raios-x para a amostra S3, tipo  $A_0$ , mostrando a reflexão  $(1\bar{1}00)$  da fase  $\alpha$  e  $(002)$  da fase  $\beta$  para diferentes temperaturas durante o aquecimento da amostra.

Conjuntos de dados similares aos vistos acima foram feitos para o aquecimento e resfriamento e para diversas reflexões em todas as amostras. Esta é maneira de estudar a transição de fase estrutural nos filmes de MnAs pois as análises são obtidas a partir de espectros de difração de raios-x, que se modificam quando a estrutura da amostra se modifica.

O tratamento de dados é feito calculando a fração de volume da fase  $\alpha$ -MnAs existente em cada temperatura, durante a transição de fase de  $\alpha$  para  $\beta$ -MnAs. Esta quantidade é calculada a partir da área abaixo de cada pico em uma determinada temperatura.

O valor da área é calculado ajustando-se ao pico de difração uma Lorentziana quadrática, equação (5.1):

$$y = y_0 + \frac{A_1}{\left(1 + \left(\frac{x_1 - x}{w_1}\right)^2\right)^2} + \frac{A_2}{\left(1 + \left(\frac{x_2 - x}{w_2}\right)^2\right)^2} \quad (5.1)$$

Sendo  $A_i$  a amplitude,  $x_i$  a posição do centro e  $w_i$  a largura a meia altura dos picos da fase  $\alpha$  ( $i=1$ ) e  $\beta$  ( $i=2$ ). A partir da obtenção dos parâmetros  $A_i$  e  $w_i$ , calculamos a fração de volume  $\alpha$ -MnAs para cada temperatura através da relação (5.2).

$$F_\alpha = \frac{A_1 w_1 / F_1^2}{A_1 w_1 / F_1^2 + A_2 w_2 / F_2^2} \quad (5.2)$$

Sendo  $F_i$ , o fator de estrutura das reflexões de cada uma das fases. Desta maneira, todos os experimentos realizados com variação de temperatura foram analisados através da fração do volume da fase  $\alpha$ -MnAs existente em cada temperatura, para o aquecimento e resfriamento da amostra. O processo é repetido na subida e descida da temperatura pois os resultados mostram o aparecimento de histereses térmicas. O gráfico da figura 5.6 mostra um resultado típico obtido para a acomodação  $A_0$  da amostra S3. Esse resultado foi obtido através de espectros de difração do pico  $(1 \bar{1} 00)$  em diferentes temperaturas.

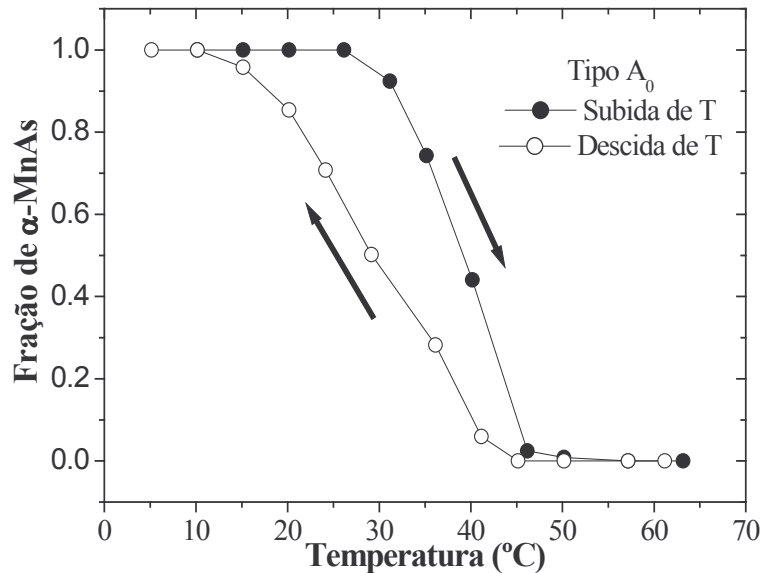


Figura 5.6: Fração da quantidade de  $\alpha$ -MnAs em função da temperatura para a acomodação  $A_0$  da amostra S3.

Na discussão feita sobre as propriedades do MnAs na forma massiva, vimos que o surgimento da histerese magnética ocorre devido ao fato de que enquanto aumentamos a temperatura, a magnetização se mantém até uma temperatura maior que a temperatura de Curie devido ao fenômeno da magnetoestrição. E quando a temperatura diminui, a transição de fase volta a acontecer na temperatura de Curie pois não existe a magnetoestrição. No caso da mudança de fase estrutural efeito semelhante é observado. Quando a temperatura aumenta no filme acontece a mudança de fase em domínios localizados, mas em cada domínio continua ocorrendo o efeito da magnetoestrição, logo cada domínio tem a sua temperatura crítica de transição de fase que será diferente quando a temperatura está diminuindo. Desta maneira, observamos então que a acomodação das duas fases ocorre de maneira diferenciada e depende do aquecimento ou resfriamento da amostra.

A figura 5.7 mostra um gráfico com as histereses térmicas das amostras S1, S2 e S3. O objetivo é comparar o comportamento de cada uma das diferentes acomodações encontradas em cada amostra. Portanto, para a amostra S1 temos a histerese referente à



acomodação  $A_0$ , para S2 a acomodação  $A_1$  e para a amostra S3, mostraremos os resultados das acomodações  $A_0$ ,  $B_1$  e  $B^*$ .

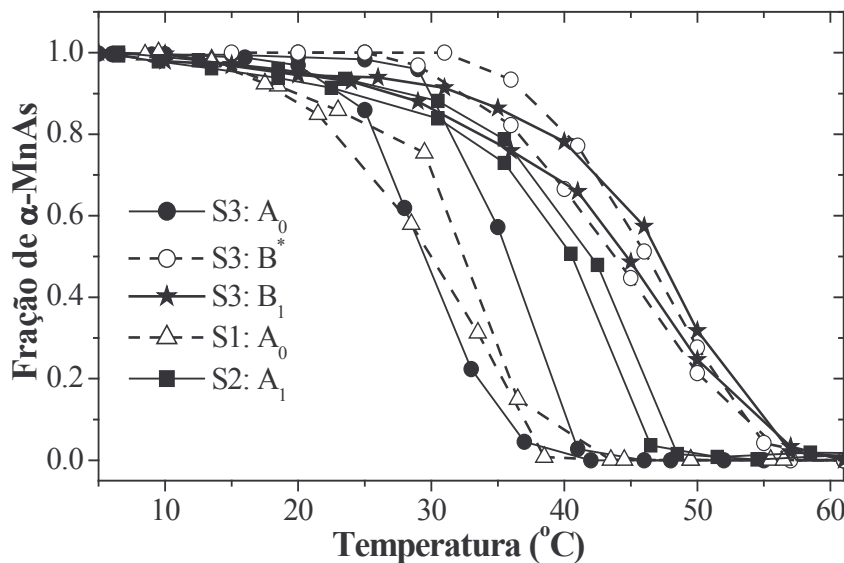


Figura 5.7: Fração de  $\alpha$ -MnAs em função da temperatura para várias acomodações das amostras S1, S2 e S3.

Podemos observar também um resultado surpreendente das curvas acima é que a transição de fase dos tipos  $A_1$ ,  $B_1$  e  $B^*$  ocorrem para temperaturas maiores que para  $A_0$ , esse resultado é de grande importância para o desenvolvimento de dispositivos, pois estes tipos de filme permanecem ferromagnéticos a temperaturas ligeiramente maiores que a temperatura ambiente [27]. O mecanismo que explica o aumento da temperatura de transição dos filmes com acomodações do tipo B ainda não é claro. Uma possível interpretação deve relacionar este aumento da temperatura crítica com as variações das distâncias interatômicas para este tipo de acomodação, talvez justificado pelo aumento da tensão elástica presente no filme do tipo B. A amostra S4 não foi estudada pois ela foi utilizada para o estudo da transição de fase estrutural com aplicação de pressão biaxial (ver apêndice).

### 5.3 Resultados das medidas com aplicação de campo magnético

Nesta seção serão apresentados os resultados da transição de fase estrutural estudada com a aplicação de campo magnético para as amostras S1 e S3 e para o cálculo da fração do volume de  $\alpha$ -MnAs obtido com medidas de efeito Kerr magneto-óptico simultâneas às medidas de difração de raios-x.

#### 5.3.1 Transição de fase estrutural com aplicação de campo magnético

Foram estudadas as amostras S1 e S3 e para cada uma delas foi feito o ciclo completo de subida e descida da temperatura para campo magnético de zero, 500 Oe, 1 kOe, 2 kOe e 3 kOe aplicado ao longo do eixo de fácil magnetização. De maneira similar ao feito anteriormente, obtivemos a fração de  $\alpha$ -MnAs para cada conjunto com diferentes campos e os resultados estão mostrados nas figuras 5.8 e 5.9 para as amostras S1 e S3 respectivamente.

As figuras 5.8 e 5.9 mostram as histereses térmicas para diferentes campos magnéticos para as amostras S1 e S3 respectivamente. Podemos observar nos dois resultados que a aplicação de campos desta ordem de grandeza têm pouca influência nas propriedades estruturais do MnAs, uma vez que a temperatura de transição varia muito pouco com o aumento do campo e que este comportamento ocorreu para as duas amostras analisadas. As influências sobre a transição de fase magnética estão tratadas nas referências 41 e 43, em anexo.

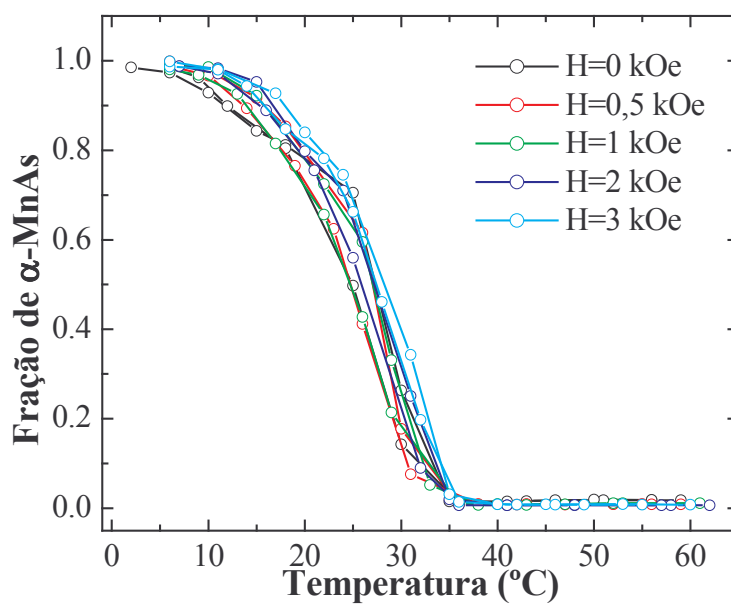


Figura 5.8: Fração de  $\alpha$ -MnAs em função da temperatura obtidas para a amostra S1 para diferentes campos magnéticos aplicados ao longo do eixo de fácil magnetização.

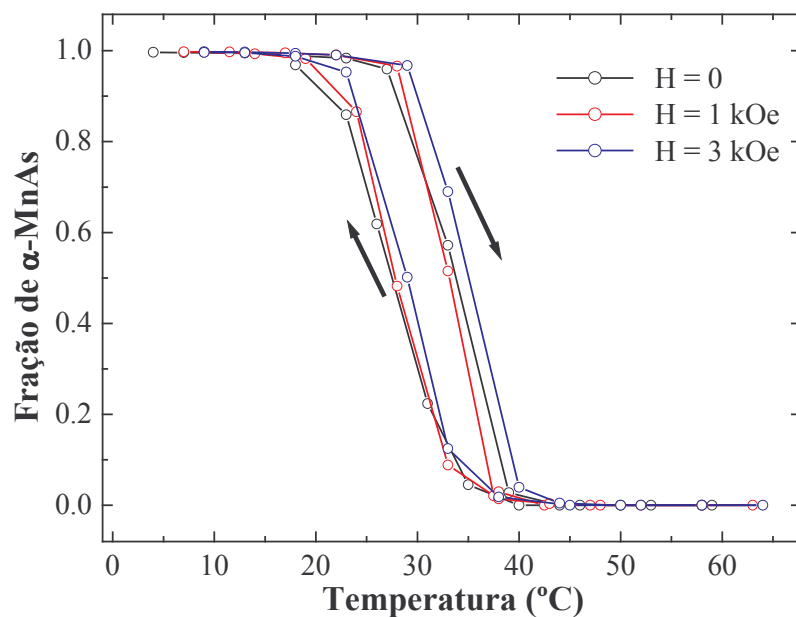


Figura 5.9 Fração de  $\alpha$ -MnAs em função da temperatura obtidas para a amostra S3 para diferentes campos magnéticos aplicados ao longo do eixo de fácil magnetização.

### 5.3.2 Medidas simultâneas de Raios-x e Efeito Kerr

Para analisarmos o comportamento da amostra durante a transição de fase estrutural e magnética, realizamos medidas simultâneas de difração de raios-x e efeito Kerr magneto-óptico (MOKE), como já discutido no capítulo 4, foi acoplado ao difratômetro da linha XRD2 do LNLS, um sistema que possibilitou a medida do efeito Kerr. O controle térmico foi feito através de um Peltier, realizando um ciclo de aquecimento e resfriamento da amostra, onde para cada temperatura era obtida uma curva de difração de raios-x e uma histerese magnética. Foi estudado neste experimento a amostra S1, para a análise estrutural estudamos o plano  $(1\bar{1}00)$  e a figura 5.10 mostra as histereses magnética obtida por efeito Kerr para as temperaturas de 38°C, 24°C e 10°C.

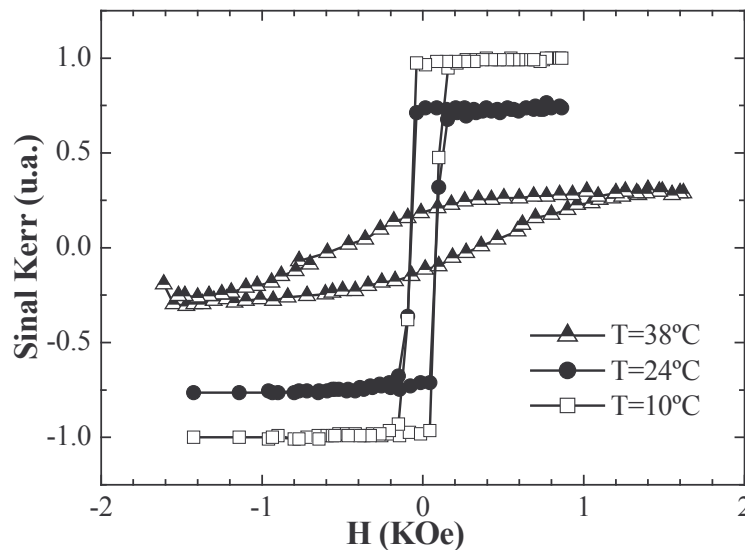


Figura 5.10: Histereses magnéticas da amostra S1 obtidas por MOKE para a temperatura de 38°C, 24°C e 10°C.

Podemos observar do gráfico da figura 5.10 o comportamento das histereses magnéticas para algumas temperaturas. O sinal Kerr medido no eixo das abcissas, é proporcional à magnetização da área analisada pelo laser ( $4\text{mm}^2$ ) e está normalizada para a histerese medida à temperatura de 5°C, onde o sistema já se encontra magneticamente saturado. O sinal Kerr pode ser entendido como proporcional à quantidade de dipolos

alinhados na direção do campo magnético aplicado (eixo de fácil magnetização). Quando estamos em uma temperatura na qual a fase  $\alpha$  prevalece (10°C, por exemplo), temos um sinal Kerr forte e uma histerese quase quadrada, a medida que a transição de fase vai ocorrendo, a fase  $\alpha$  se transforma em  $\beta$  e em mais altas temperaturas (34°C, por exemplo) o sinal Kerr diminui porque estamos em uma fase paramagnética. Dessa maneira, podemos medir o valor normalizado do Sinal Kerr em função da temperatura e comparar este valor com a fração de  $\alpha$ -MnAs obtido a partir dos espectros de difração de raios-x. Os resultados obtidos com as duas técnicas são mostrados na figura 5.11 onde mostramos a fração de  $\alpha$ -MnAs em função da temperatura.

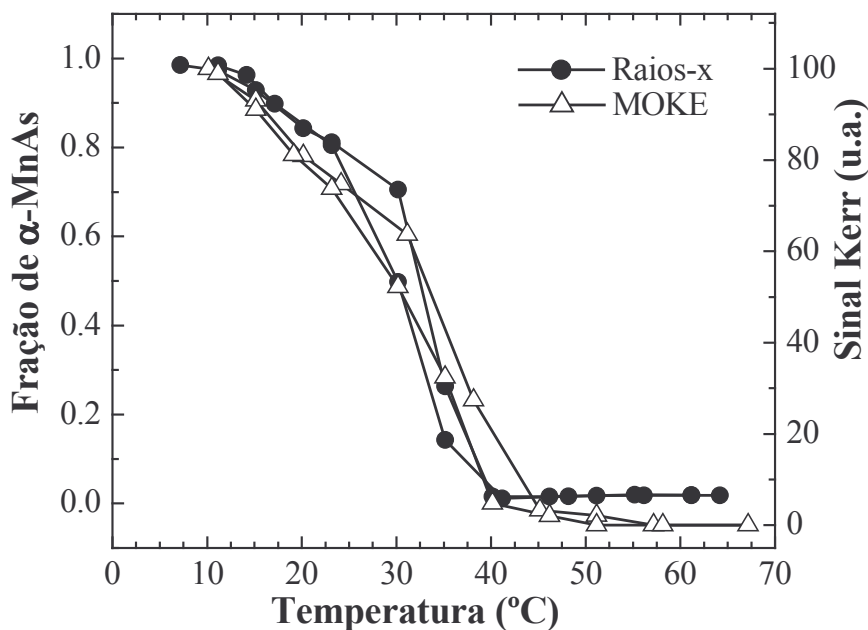


Figura 5.11: Resultado da fração de  $\alpha$ -MnAs obtido através das técnicas de difração de raios-x e Efeito Kerr simultaneamente na linha de luz XRD2 no LNLS.

A figura 5.11 mostra a fração de  $\alpha$ -MnAs obtida por difração de raios-x e a magnetização normalizada obtida por efeito Kerr em função da temperatura para a amostra S1. Podemos observar para os dois casos a histerese térmica, a coexistência das duas fases por um intervalo de temperatura de aproximadamente 30°C, além de uma boa concordância mostrando que as transições de fase estruturais e magnéticas ocorrem simultaneamente. Na faixa de temperatura de 20°C a 30°C podemos observar que a queda da magnetização ocorre

mais rapidamente que a diminuição da fração  $\alpha$ . Isto ocorre pois as medidas do efeito Kerr são realizadas com a aplicação de um campo capaz de saturar a amostra e isso pode induzir a transição de fase magnética [40]. Maiores detalhes sobre o estudo da transição magnética em filmes de MnAs/GaAs são encontrados nas referências 40- 43.

#### 5.4 Cálculo dos parâmetros de rede

Para o cálculo dos parâmetros de rede do filme em função da temperatura para as fases  $\alpha$  e  $\beta$  usamos a notação ortorrômbica mostrada na figura 5.12. Esta escolha pode ser justificada pelos resultados obtidos por *Trampet et al* [20], vistos na seção 3.2, que mostram que a fase  $\alpha$ -MnAs não possui uma célula hexagonal perfeita, mas sim uma célula unitária com deformações ortorrômbicas. A relação usada para calcular os parâmetros de rede a partir da distância interplanar  $d$  é dada pela equação 5.3 [13]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.3)$$

Sendo  $h, k$  e  $l$ , os índices de Miller e  $a, b$  e  $c$  os parâmetros de rede. Observando a relação 5.3 concluímos que os valores dos parâmetros de rede  $a, b$  e  $c$  são obtidos automaticamente a partir das medidas de difração de raios-x das reflexões ortorrômbicas (200), (020) e (002) que correspondem respectivamente às reflexões (0002),  $(11\bar{2}0)$  e  $(1\bar{1}00)$  na notação hexagonal.

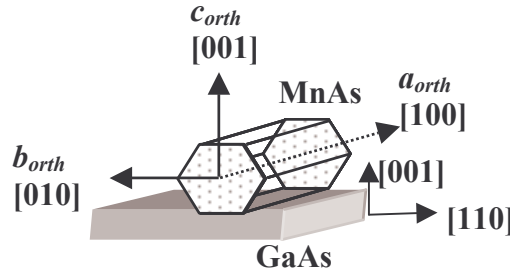


Figura 5.12: Ilustração de uma célula hexagonal do MnAs sobre o GaAs, mostrando a notação ortorrômbica com as direções correspondentes no filme e os respectivos parâmetros de rede que são obtidos com medidas de difração de raios-x.

Para análise da evolução térmica dos parâmetros de rede em função da temperatura faz-se algumas vezes necessário calcular a deformação dos parâmetros de rede em relação aos parâmetros de rede do MnAs massivo (*bulk*), para isso utilizaremos a relação (5.4):

$$\Delta a = \frac{a_{filme} - a_{massivo}}{a_{massivo}} \quad (5.4)$$

Neste experimento foi utilizado o criostato de ciclo fechado de hélio (figura 4.11) instalado na linha de difração XRD2 do LNLS. O conjunto de dados da reflexão (002) foi feita em geometria especular enquanto que os conjuntos de dados das reflexões (200) e (020) foram obtidos em geometria GID. A utilização do criostato permitiu que obtivéssemos espectros de difração de raios-x das três reflexões para as mesmas temperaturas. A partir da análise das curvas de difração, podemos determinar o valor do ângulo de difração,  $2\theta$ , e utilizando a lei de Bragg (equação 4.1) podemos calcular o valor da distância interplanar de cada reflexão,  $d$ . O comprimento de onda utilizado neste experimento foi de  $\lambda = 1,907\text{\AA}$  que corresponde a uma energia ligeiramente inferior à borda de absorção K do Mn (6539 eV).

Os primeiros resultados a serem apresentados são os espectros de difração obtidos para as reflexões (200), (020) e (002), para vários valores de temperatura durante o aumento da mesma, figura 5.13. Os gráficos foram feitos em um formato que privilegia a visualização da posição dos picos de cada espectro em cada temperatura, desta maneira não podemos obter neste formato informações precisas dos valores de intensidade e largura de cada pico.

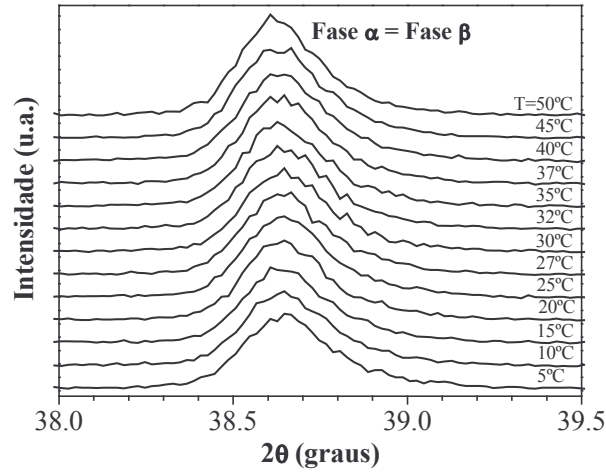
A partir da posição dos picos de difração podemos calcular os parâmetros de rede das fases  $\alpha$  e  $\beta$  em função da temperatura. Em cada um dos resultados experimentais obtidos para os parâmetros de rede  $a_{ort}$ ,  $b_{ort}$  e  $c_{ort}$  são colocados juntos duas curvas calculadas teoricamente, onde uma representa a variação térmica do MnAs *bulk* e a outra mostra o comportamento do filme variando com o coeficiente de expansão térmica do substrato. Para calcular estas curvas, usamos a equação 5.5:

$$a(T) = a_0 (T_0) \times (1 + \alpha' (T - T_0)) \quad (5.5)$$

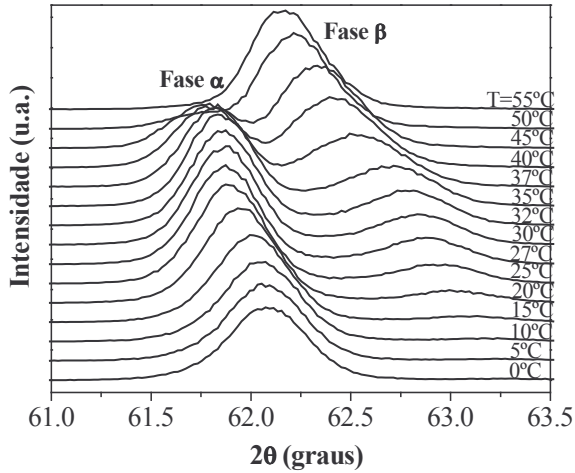
Nesta equação  $a$  e  $a_0$  são respectivamente os parâmetros de rede nas temperaturas  $T$  e  $T_0$ ,  $\alpha'$  é o coeficiente de expansão térmica e pode ser do GaAs ou MnAs. Para o MnAs este coeficiente muda dependendo da fase e do parâmetro pertencer ao plano basal ou não.

Abaixo estão descritos todos os valores de  $\alpha'$  considerados nas análises [7,10,14]:

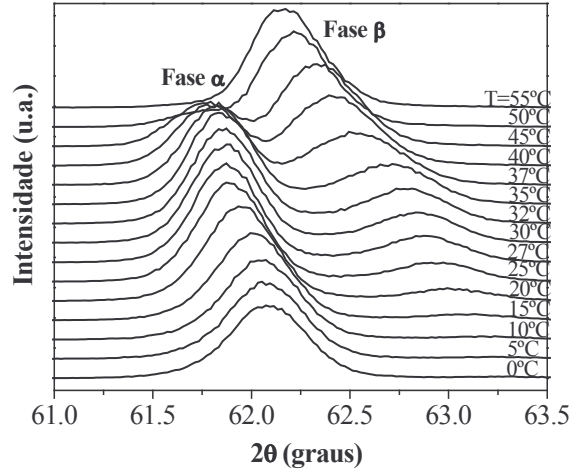
- GaAs  $\rightarrow \alpha' = 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- MnAs, parâmetro de rede  $a_{ort} \rightarrow \alpha' = 8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
- MnAs, parâmetro de rede  $b_{ort}$  e  $c_{ort}$  na fase  $\alpha \rightarrow \alpha' = -1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ,  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ ;
- MnAs, parâmetro de rede  $b_{ort}$  e  $c_{ort}$  na fase  $\beta \rightarrow \alpha' = 8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $T_0 = 40^\circ\text{C}$ ;



(a)



(b)



(c)

Figura 5.13: Representação em duas dimensões das curvas de difração das reflexões a) (200), b) (020) e c) (002) para várias temperaturas da amostra S1.

O resultado dos espectros de difração da reflexão (200), figura 5.13a, mostram que não existe mudança estrutural durante a transição de fase nesta direção. Já nas outras duas direções, [020] e [002] observamos a coexistência de picos de difração das duas fases



durante um intervalo de temperatura de aproximadamente 20°C. Para a reflexão (020), mesmo sem uma boa visualização, é possível observar que os picos são mais largos quando comparados aos picos (002), possivelmente pela maior formação de defeitos nesta direção.

Utilizando as curvas de difração de raios-x mostradas nas figuras 5.13 a), b) e c), obtivemos a posição dos picos das reflexões (200), (020) e (002) respectivamente e a partir disso foi possível calcular a variação térmica dos parâmetros de rede ortorrômnicos para as fases  $\alpha$  e  $\beta$  dos filmes de MnAs. Os gráficos das figuras 5.14 e 5.15 mostram os resultados.

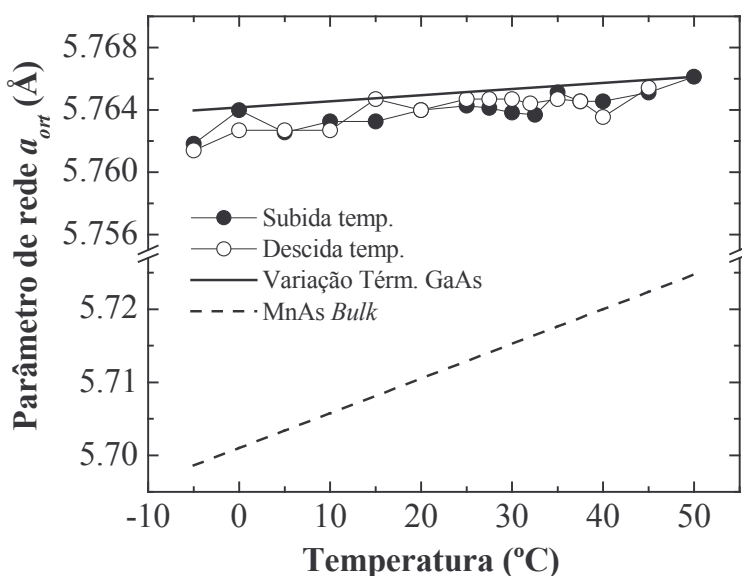


Figura 5.14: Parâmetro de rede  $a_{ort}$  em função da temperatura para a amostra S1. Os dados experimentais são representados pelas bolhas fechadas (subida da temperatura) e abertas (descida da temperatura). A linha tracejada representa a variação térmica do MnAs massivo nesta direção e a linha contínua é a variação térmica do filme com o coeficiente de expansão térmica do GaAs.

Os valores experimentais mostrados na figura 5.14, quando comparados aos valores do MnAs *bulk* mostram que o filme de MnAs/GaAs(001) tem o parâmetro de rede  $a_{ort}$  alongado de um valor quase 1% acima do valor no MnAs massivo. Pode-se observar ainda que o comportamento térmico do parâmetro de rede  $a_{ort}$  (eixo  $c_{hex}$ ) não possui variação abrupta durante a transição de fase de 1º ordem. Ao longo desta direção o filme está preso ao substrato e a variação que se observa no filme é devido à variação térmica do substrato, isso pode ser observado devido ao comportamento próximo dos dados experimentais (bolhas

fechadas e abertas) com a linha cheia que representa a variação do filme com o coeficiente de expansão térmica do GaAs. Esse resultado é compatível com o fato de que o parâmetro  $a_{ort}$  é um parâmetro *in-plane* e portanto segue a variação térmica do substrato.

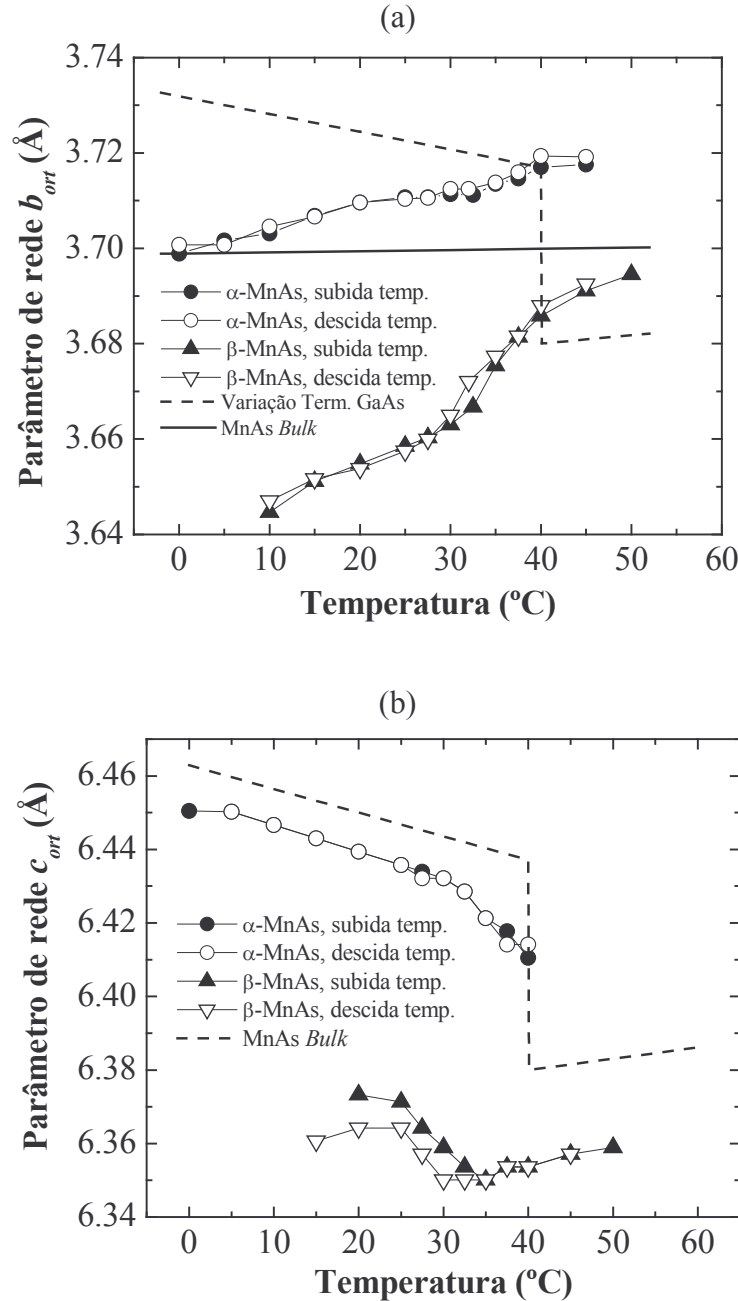


Figura 5.15: Parâmetro de rede (a)  $b_{ort}$  e (b)  $c_{ort}$ , em função da temperatura para a amostra S1. Os dados experimentais da fase  $\alpha$  são representados pelas bolas fechadas e abertas e os da fase  $\beta$  pelos triângulos fechados e abertos respectivamente para a subida e descida da temperatura. A linha tracejada representa a variação térmica do MnAs massivo nesta direção e a linha contínua é a variação térmica do filme com o coeficiente de expansão térmica do GaAs.

Os parâmetros de rede mostrados na figura acima correspondem aos parâmetros do plano basal do MnAs, e comparando os valores experimentais tanto da fase  $\alpha$  quanto da fase  $\beta$  para os dois parâmetros aos valores do MnAs bulk, vemos que o filme têm o plano basal contraído e o eixo- $c_{hex}$  (resultado discutido acima) alongado. Portanto a célula hexagonal do MnAs possui distorções ortorrômbicas quando este é crescido epitaxialmente sobre o substrato de GaAs (001).

Na figura 5.15b está mostrado o comportamento térmico do parâmetro de rede *out-of-plane*  $c_{orth}$ , seu comportamento na fase  $\alpha$  segue a variação térmica do MnAs bulk. Já a fase  $\beta$  possui comportamento complicado mostrando que o fato de não existirem restrições do substrato nessa direção (parâmetro de rede perpendicular ao plano da interface), faz com que o parâmetro  $c_{orth}$  se ajuste livremente de acordo com mudanças ocorridas nas outras direções.

O resultado mais notável deste trabalho é observar que o parâmetro de rede  $b_{orth}$  varia muito com a mudança da temperatura. Este resultado inédito, difere do esperado, que prevê que os parâmetros de rede *in-plane*,  $a_{ort}$  e  $b_{ort}$ , estivessem presos ao substrato variando apenas com a variação térmica do substrato. Isso é observado para o parâmetro de rede  $a_{orth}$  na figura 5.14, como já foi comentado. Entretanto parâmetro de rede  $b_{ort}$ , figura 5.15a, possui um comportamento complexo tanto na fase  $\alpha$  quanto na  $\beta$ , cujos valores não são ajustados nem pela variação térmica do GaAs nem do MnAs. A deformação da fase  $\beta$  deste parâmetros de rede, em relação ao valor do MnAs massivo, pode variar entre -1% até +0,4%. Apesar da variação em função da temperatura, se olharmos para o valor do parâmetro de rede em 0°C, quando existe apenas a fase  $\alpha$  e para 55°C quando existe só a fase  $\beta$ , observamos que o valor médio do parâmetro de rede segue a variação térmica do sustrato (linha contínua na figura 5.15a), portanto, macroscopicamente o filme continua tendo o mesmo tamanho, mas microscopicamente está ocorrendo uma variação dos valores de  $b_{ort}$ . Este comportamento pode ser explicado levando em conta a formação das dislocações ao longo da direção [020] na temperatura de crescimento [20]. Em temperaturas próximas a  $T_c$  estas dislocações podem fornecer energia elástica para a variação do parâmetro de rede nesta direção.

Analisando a variação das larguras dos picos de difração de raios-x em função da temperatura (que não são mostrados aqui), podemos obter informação sobre a distribuição de tamanhos dos parâmetros de rede das células unitárias. Espera-se que enquanto a fase  $\alpha$  é

dominante ( $T < 30^\circ\text{C}$ ), a largura dos picos da fase  $\alpha$  seja menor que da fase  $\beta$  e vice-versa quando a fase  $\beta$  torna-se dominante. Isto é observado para os picos (002), porém não para os picos (020) onde o valor das larguras dos picos de difração da fase  $\beta$  são sempre maiores que para a fase  $\alpha$ . Atribuímos isso à presença das dislocações que dão mais liberdade para a fase  $\beta$ -MnAs pois esta possui um parâmetro de rede menor que a fase  $\alpha$ .

Uma última análise será feita no gráfico da figura 5.16 mostra a variação do volume da célula ortorrômbica do MnAs em função da temperatura para as fases  $\alpha$  e  $\beta$ .

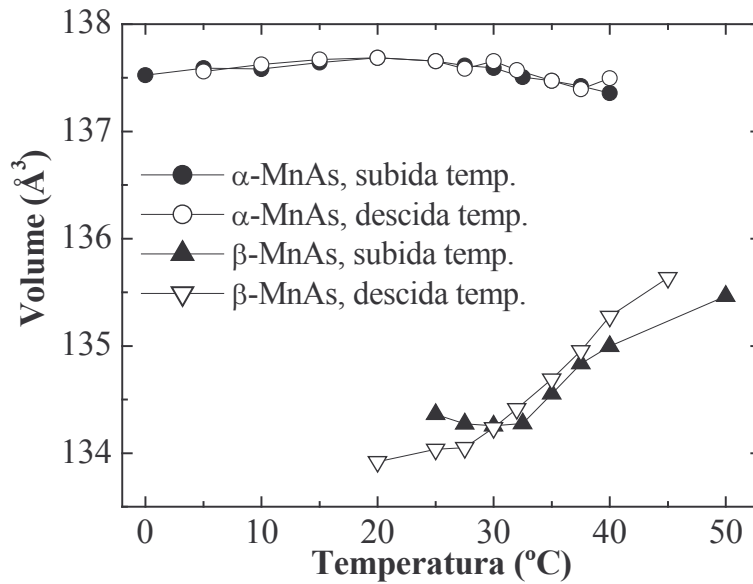


Figura 5.16: Variação do volume da célula ortorrômbica do filme de MnAs/GaAs(001) em função da temperatura para a amostra S1.

Observamos que a fase  $\alpha$  se mantém praticamente constante devido à pouca variação do parâmetro  $a_{ort}$  e aos comportamentos contrários com o aumento da temperatura dos parâmetros  $b_{ort}$  (ligeiro aumento) e  $c_{ort}$  (ligeira queda).

O volume da fase  $\beta$  tende a aumentar com o aumento de temperatura para manter o filme com tamanho constante ao longo da interface com o substrato. A fase  $\beta$  tem volume menor que a fase  $\alpha$  devido a altura do filme diminuir (parâmetro de rede  $c_{ort}$ ) como mostrado na figura 5.15b. Desta maneira ocorre a minimização das tensões, alongando o parâmetro  $b_{ort}$

e diminuindo o parâmetro  $c_{ort}$ , enquanto pouca variação ocorre ao longo do que seria a altura do hexágono ( $a_{ort}$ ).

Podemos terminar esta etapa do trabalho de apresentação dos resultados experimentais, concluindo que estes são resultados inéditos no estudo dos filmes de MnAs crescidos sobre GaAs (001). Nenhum trabalho mostra a evolução dos parâmetros de rede em função da temperatura, desta maneira, o trabalho permite uma análise das deformações do filme em relação ao MnAs massivo e também mostra o comportamento das duas fases do filme durante a transição de fase estrutural do MnAs. (Este trabalho está sendo submetido à publicação na Applied Physics Letters, ver preprint em anexo.)

## 5.5 Cálculo da largura das faixas $\alpha$ e $\beta$ durante a coexistência das fases

No capítulo 3 foi mostrado que a transição de fase nos filmes de MnAs ocorre de maneira suave com a coexistência das fases cristalinas  $\alpha$  e  $\beta$ . Vimos na figura 3.5a-f que durante a coexistência ocorre o surgimento de domínios em forma de faixas (*stripes*) ao longo da direção [0001] do MnAs. Na figura 3.5g mostramos que a largura chamada de  $\lambda_f$  é constituído pela largura de filme na fase  $\alpha$  ( $\lambda_\alpha$ , faixa branca) somada à largura de filme na fase  $\beta$  ( $\lambda_\beta$ , faixa preta). *Kaganer et al* [25, 44] faz previsões teóricas sobre  $\lambda_f$ , mostrando que este valor deveria permanecer constante ao longo da transição de fase. *Plake et al* [24], a partir de imagens de topografia de superfície (figura 3.5) também mostra que  $\lambda_f$  permanece constante. Nosso objetivo nesta seção é mostrar que a partir dos dados de intensidade integrada, obtidos por difração de raios-x, e das variações do parâmetro de rede  $b_{ort}$  em função da temperatura (figura 5.15a), podemos verificar que a largura das faixas permanece constante. Vamos mostrar que a variação das larguras  $\lambda_\alpha$  e  $\lambda_\beta$ , deve ser proporcional à variação da intensidade integrada dos picos de difração de raios-x e a partir destes valores podemos determinar a evolução da largura de cada faixa e da soma das duas, o que nos fornece o valor de  $\lambda_f$ .

A figura 5.17 mostra um desenho esquemático do filme de MnAs durante a transição de fase, com a formação das faixas  $\alpha$  e  $\beta$ .

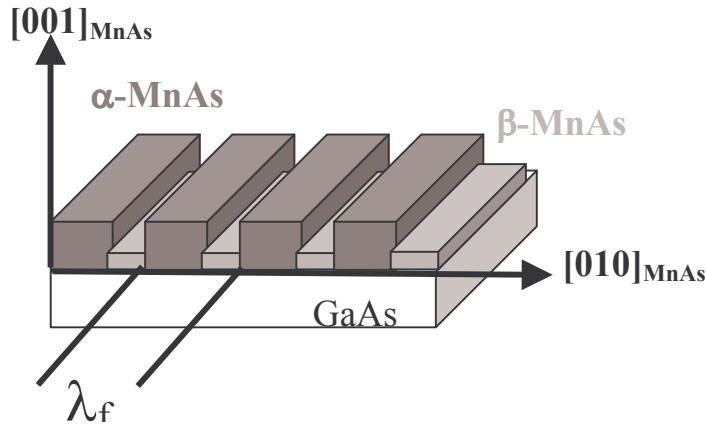


Figura 5.17: Representação esquemática das faixas ao longo da direção [0001] para uma temperatura na qual existem as duas fases cristalinas. Está ilustrado a área do feixe de raios-x que incide na amostra, sem a quantidade correta de faixas.

Levando em consideração as dimensões do feixe e a geometria do espalhamento quando estamos difratando os planos (002), para o comprimento de onda de  $\lambda=1,90745\text{\AA}$ , o ângulo de Bragg vale  $\theta=17,25^\circ$ , nesta geometria a dimensão do feixe incidente na amostra é  $1\text{mm} \times 3,4\text{mm}$ . Como a amostra S1 tem  $130\text{nm}$  de espessura, o volume total de amostra banhada pelo feixe é  $V_T \approx 1\text{mm} * 3,4\text{mm} * 130\text{nm} = 4,4 * 10^{-13} \text{ m}^3$ . O volume de uma célula unitária na temperatura de  $0^\circ$ , ou seja, só na fase  $\alpha$  (veja gráfico 5.16) é  $V_{\text{Unit}} = 137,5 * 10^{-30} \text{ m}^3$ . Então o número de células unitárias  $N_{\text{Unit}}$  que recebem o feixe de raios-x incidente é obtido pela equação 5.6:

$$N_{\text{Unit}} = \frac{V_T}{V_{\text{Unit}}} = 3,2 * 10^{15} \text{ células unitárias} \quad (5.6)$$

Para determinar a quantidade de células unitárias ao longo de cada direção cristalina (em  $0^\circ\text{C}$ ), devemos dividir a dimensão ao longo da direção pelo valor do parâmetro de rede correspondente para esta temperatura, da seguinte maneira:

$$N_{\text{Unit}}^a = 3,4\text{mm}/5,76\text{\AA} = 5,8 * 10^6 \text{ na direção do eixo } a_{\text{ort}} \quad (5.7a)$$

$$N_{\text{Unit}}^b = 1,0\text{mm}/3,69\text{\AA} = 2,7 * 10^6 \text{ na direção do eixo } b_{\text{ort}} \quad (5.7b)$$

$$N_{\text{Unit}}^c = 130\mu\text{m}/6,45\text{\AA} = 202 \text{ na direção do eixo } c_{\text{ort}} \quad (5.7c)$$

Para calcular quantas faixas são banhadas pelo feixe de raios-x, precisamos saber qual o período das faixas. Para isto, usaremos um valor determinado experimentalmente por *Kästner et al* [23], para um filme de  $130 \text{ nm}$  de espessura, o período das faixas vale  $\lambda_f = 720$

nm. A partir deste valor, para calcular o número de períodos incididos pelo feixe,  $N^\lambda$ , basta dividir o tamanho do feixe nesta direção por 720 nm, o resultado é dado pela relação 5.8:

$$N^\lambda = 1\text{mm} / 720\text{nm} = 1389 \text{ períodos} \quad (5.8)$$

Faremos três suposições no nosso modelo:

- 1) A intensidade difratada é proporcional ao volume de cada fase;
- 2) O número de células unitárias nas direções ao longo dos eixos  $a_{ort}$  e  $c_{ort}$  são constantes durante a transição de fase, do ponto de vista da análise da largura das faixas (*stripes*). Portanto somente o número de células unitárias na direção  $b_{ort}$  variam entre a quantidade que está na fase  $\alpha$  ou na fase  $\beta$ ;
- 3) O fator de estrutura de cada fase não varia com a mudança da temperatura;

Com essas três suposições, podemos dar continuidade à nossa análise lembrando que as intensidades analisadas são referentes à reflexão dos planos (002), obtidos por geometria especular. Para esta reflexão, calculamos os fatores de estrutura [13] e obtivemos os valores de  $F_\alpha=25,4$  e  $F_\beta= 41,4$ .

Considerando que a largura de uma faixa é dada pela soma das faixas  $\alpha$  e  $\beta$  temos:

$$\lambda_f = \lambda_\alpha + \lambda_\beta \quad (5.9)$$

E para se determinar os valores das larguras de cada faixa utilizamos o valor do parâmetro de rede  $b_{ort}$  em função da temperatura multiplicado pela quantidade de células unitárias de cada fase ao longo do eixo  $b_{ort}$ , dividido pela quantidade de períodos banhados pelo feixe de raios-x, obtemos então a relação 5.10:

$$\lambda_i = b_i(T) * N_{Unit}^{ib} / N^\lambda, i = \alpha, \beta \quad (5.10)$$

A intensidade em cada fase é definida na equação 5.11, a menos de uma constante multiplicativa:

$$I_i(T) = N_{Total}^i(T) * F_i^2, i = \alpha, \beta \quad (5.11)$$

Sendo  $N_{Total}^i$  definido como o número total de células unitárias que participam da difração, dada pela relação 5.12:

$$N_{Total}^i = N_{Unit}^{ia} * N_{Unit}^{ib} * N_{Unit}^{ic}, i = \alpha, \beta \quad (5.12)$$

Utilizando as relações (5.7a) e (5.7c) obtemos:

$$N_{Total}^i = 1,2 \cdot 10^9 \cdot N_{Unit}^{ib}, i = \alpha, \beta \quad (5.13)$$

Substituindo o valor encontrado em (5.13) na relação (5.11) e isolando o valor de células unitárias na direção do eixo  $b_{ort}$  obtemos a equação (5.14):

$$N_{Unit}^{ib} = \frac{I_i(T)}{1,2 \cdot 10^9 \cdot F_i^2}, i = \alpha, \beta \quad (5.14)$$

Substituindo a equação (5.14) na equação (5.10) obtemos o valor da largura de cada faixa para todas as temperaturas medidas pois  $I_i(T)$  é um valor experimental resultante da multiplicação dos parâmetros  $A_i \cdot w_i$  ( $i = \alpha, \beta$ ) obtido a partir do ajuste de uma Lorentziana quadrada (equação 5.1) nas curvas de difração.

A partir da discussão acima, o primeiro gráfico apresentado será da intensidade integrada em função da temperatura, para os espectros de difração da reflexão (002) da amostra S1, somente para o processo de subida da temperatura, figura 5.18. Apresentamos os resultados obtidos para as fases  $\alpha$  e  $\beta$  e para a soma das duas.

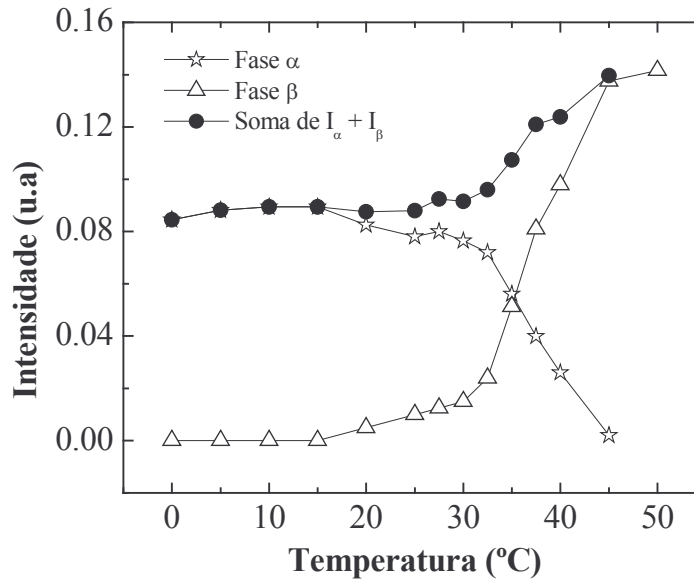


Figura 5.18: Intensidade em função da temperatura para as curvas de difração dos planos (002) da amostra S1, com o aumento da temperatura. As estrelas abertas representam os dados experimentais para a fase  $\alpha$ , enquanto que a fase  $\beta$ -MnAs é representada pelos triângulos abertos. A soma das intensidades das duas fases é representado pelas bolinhas cheias.



O gráfico acima mostra a variação das intensidades da reflexão (002) da amostra S1 em função da temperatura, podemos notar que o comportamento é bastante típico, quando a temperatura está próxima de zero, só existe a fase  $\alpha$ , conforme a temperatura aumenta, as intensidades da fase  $\beta$  aumentam enquanto as da fase  $\alpha$  diminuem. Podemos notar que a soma neste caso não é constante, mas depois de 35°C, quando a fase  $\beta$  já é dominante ela tem um aumento em seu valor, mostrando que as intensidades obtidas quando o filme está na fase  $\beta$  são maiores que quando o filme está na fase  $\alpha$ .

Para podermos utilizar corretamente os valores da intensidade integrada, é necessário fazermos uma normalização, pois os dados experimentais obtidos nos dão a intensidade integrada em unidades arbitrárias. Associaremos à intensidade total na fase  $\alpha$  ( $I=0.085$  u.a. em  $T=0^\circ\text{C}$ , figura 5.18 representado pelas estrelas abertas) ao número total de células unitárias banhadas pelo feixe, calculado na relação (5.6). E também à intensidade total na fase  $\beta$  ( $I=0.142$  u.a. em  $T=50^\circ\text{C}$ , figura 5.18 representado pelos triângulos abertos) associaremos este mesmo valor. Desta forma a variação de intensidade durante a transição será proporcional ao número de células unitárias de cada fase. A normalização é feita então da seguinte forma:

$$N_{\text{Total}}^{\alpha} = \frac{I_{\alpha}}{F_{\alpha}^2} = \frac{0.085}{25,4^2} = 1,3 * 10^{-4} \rightarrow 3,2 * 10^{15}, \text{ fase } \alpha$$

$$N_{\text{Total}}^{\beta} = \frac{I_{\beta}}{F_{\beta}^2} = \frac{0.142}{41,4^2} = 8,3 * 10^{-5} \rightarrow 3,2 * 10^{15}, \text{ fase } \beta$$

Desta maneira para a fase  $\alpha$  ( $\beta$ ) a tabela de intensidades é multiplicada por  $3,2 * 10^{15}$  e dividida por  $1,31 * 10^{-4}$  ( $8,30 * 10^{-5}$ ). O número total de células unitárias  $N_{\text{Total}}$  em função da temperatura é obtido dividindo-se a intensidade integrada pelo fator de estrutura e depois é então normalizado pelos fatores mostrados acima. Estes valores são utilizados na equação (5.14) para calcular o número de células unitárias ao longo da direção do eixo  $b_{\text{ort}}$  e depois a equação (5.10) para determinar a largura da faixa de cada uma das fases e por fim a soma das larguras  $\lambda_{\alpha}$  e  $\lambda_{\beta}$  resultando no valor de  $\lambda_f$ . A figura 5.19 mostra os resultados encontrados neste processo, para o cálculo final da largura da faixa em cada uma das fases durante o

processo de transformação de fase de primeira ordem para a amostra S1. É mostrado também a soma das larguras das duas fases, o que chamamos aqui de período das faixas.

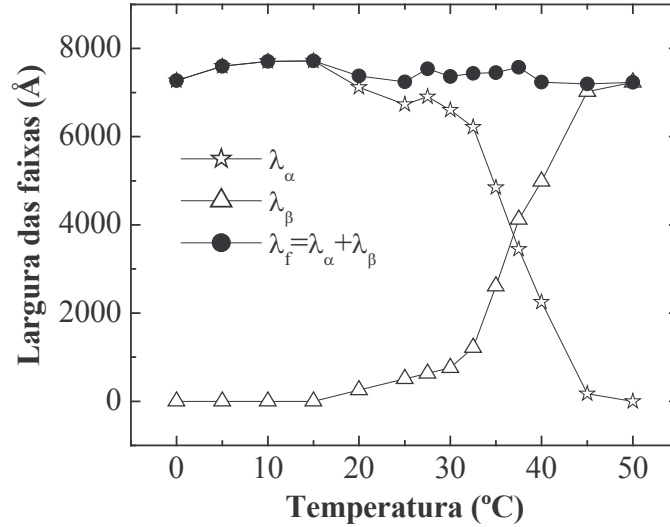


Figura 5.19: Largura das faixas das fases  $\alpha$  e  $\beta$  e da soma das duas fases em função da temperatura. A fase  $\alpha$  é representada pelas estrelas abertas, enquanto a fase  $\beta$  pelos triângulos abertos e a soma das larguras das duas fases está representada pelas bolhas cheias.

O resultado mais importante da figura 5.19 é ver que a soma das larguras das faixas  $\alpha$  e  $\beta$  permanece constante dentro de um pequeno erro experimental, este pode ser atribuído à uma pequena mudança do fator de estrutura com a temperatura que não foi considerada nas contas. Os valores das larguras das faixas de filme na fase  $\alpha$  ou  $\beta$ -MnAs só puderam ser determinados pois tínhamos o valor da variação do parâmetro de rede  $b_{ort}$  em função da temperatura. Como este é o parâmetro que nos mostra a distância entre os átomos na direção  $[020]$ -MnAs (ou  $[11\bar{2}0]$  na representação hexagonal) pudemos relacionar isto à largura das faixas de cada uma das fases, como descrito anteriormente. O resultado encontrado para a soma está próximo do valor de  $\lambda_f=720\text{nm}$ , pois este foi o valor proposto no desenvolvimento deste modelo. É interessante notar porém que foi a partir dos dados das intensidades das curvas de difração de raios-x que pudemos determinar as larguras  $\lambda_\alpha$  e  $\lambda_\beta$  em separado. E neste caso mostrar que a soma se mantém constante está de acordo com os modelos teóricos propostos na literatura [25,44].

A conclusão geral que pode ser obtida dos resultados mostrados nas figuras 5.15a e 5.19 é que durante a transição de fase de primeira ordem, os filmes finos de MnAs/GaAs(001) possuem variações do parâmetros de rede in-plane que não segue a variação térmica do substrato, mas que do ponto de vista macroscópico, o filme não varia de tamanho ao longo do plano paralelo à interface. Isto ocorre pois os mecanismos de variação da largura das duas fases, se mantêm constante ao longo da transição de fase de primeira ordem, como mostrado pela curva de  $\lambda_f$  (bolas cheias) da figura 5.19.

## 6. Conclusões

Neste trabalho realizou-se um estudo sistemático das propriedades estruturais de filmes finos de MnAs entre 0°C e 55°C cobrindo o intervalo de temperaturas no qual ocorre a coexistência das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . A coexistência das fases no filme ocorre por um complexo mecanismo de formação de faixas longitudinais alinhadas com a direção do eixo- $c$  hexagonal para minimizar as tensões elásticas que existem no filme epitaxial pelo descasamento dos parâmetros de rede com o substrato. As principais técnicas de estudo utilizadas nesta tese foram a difração de raios-x com geometria especular e GID realizadas na linha de luz XRD2 do LNLS.

Os principais resultados deste trabalho foram a determinação das acomodações cristalinas existentes em cada amostra estudada onde se encontrou uma forte dependência da temperatura crítica com a acomodação cristalina. Em particular filmes de MnAs com acomodações em que o eixo  $c_{hex}$  está inclinado com relação ao substrato possuem uma temperatura de transição acima da temperatura ambiente. Este resultado é inédito e importante para aplicações tecnológicas. Por outro lado foi realizado um estudo sistemático da variação dos três parâmetros de rede das fases  $\alpha$  e  $\beta$  durante a transição de fase. Neste estudo identificou-se um complexo mecanismo de variação dos parâmetros de rede onde o parâmetro de rede perpendicular ao eixo  $c_{hex}$  e contido no plano do filme passa por grandes variações durante a transição. Este resultado também é inédito pois até o presente momento sempre se considerou que os dois parâmetros de rede contidos no plano permaneceriam fixos ao substrato. De grande interesse também foi o desenvolvimento de um modelo de interpretação do processo de evolução das faixas  $\alpha$  e  $\beta$  por meio da medida da intensidade integrada por difração de raios-x que é proporcional ao volume de cada fase. Assim foi possível demonstrar que utilizando apenas a variação de intensidade e a variação dos parâmetros de rede  $b_{ort}$  chegou-se em um resultado que é compatível com um modelo teórico que prevê que a minimização de energia do sistema ocorre ao manter o período das faixas constantes ao longo da transição.

Este trabalho complementou medidas magnéticas (SQUID e MOKE), estudos com aplicação de tensão biaxial, assim como outras tentativas experimentais que estão contidos nas publicações em anexo.

As caracterizações estruturais das acomodações assim como a identificação de uma temperatura de transição mais alta em acomodações do tipo  $B_1$  resultaram em um artigo aceito para publicação na revista *Applied Physics Letters*.

Também o processo de caracterização magnética foi realizado com medidas envolvendo a aplicação de campo magnético durante a obtenção de curvas de difração de raios-x, mostrando que campos até a ordem de 3 kOe praticamente não influenciam na mudança de fase estrutural. Além disso realizamos medidas de efeito Kerr simultâneas às aquisições de raios-x, das quais concluímos que a transição de fase magnética e estrutural ocorrem praticamente simultâneas, desde que o campo magnético aplicado seja suficiente para saturar a amostra. Estes resultados foram apresentados no ICM2003 em Roma e foi publicado nos anais do evento na revista *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Um trabalho mais completo com estes resultados foi publicado na revista *Physical Review B*.

Finalmente também foram realizadas medidas do filme de MnAs com aplicação de uma célula de pressão biaxial de forma controlada mostrando uma forte dependência da temperatura de transição com a tração aplicada. Uma visão mais geral sobre este assunto é mostrada no Apêndice A desta tese.

## Referências

- [1] H. A. Ferting, Science, **301**, 1335 (2003);
- [2] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, Science, **294**, 1488 (2001);
- [3] J. De Boeck, W. Van Roy, V. Motsnyi, Z. Liu, K. Dessein, G. Borghs, thin solid films, **412**, 3 (2002);
- [4] G. A. Prinz, Phys. Today **48**, 58 (1995);
- [5] M. Tanaka, J.P. Harbinson, Appl. Phys. Lett. **65**, 1964 (1994);
- [6] M. Tanaka, J.P. Harbinson, J. Appl. Phys., **76**, 6278 (1994);
- [7] R. H. Wilson, J. S. Kasper, Acta Cryst. **17**, 95 (1964);
- [8] R. W.G.Wickoff; *Crystal Structure*, vol. 4, 2º ed., (John Wiley & Sons, Inc., 1968);
- [9] C.P. Bean, D.S. Rodbell, Phys. Rev., **126**, 104 (1962);
- [10] G. A. Govor, Sov. Phys. Solid State 23, 841 (1981);
- [11] G.T.Rado, H. Suhl, *Magnetism*, vol. 1, Cap. 4, pg 189 (Academic Press, 1963);
- [12] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6º ed., Cap. 15 (John Wiley & Sons, 1986);
- [13] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2º ed.(Addison-Wesley, 1978);
- [14] B. T. M. Willis, H. P. Rooksby, Proc. Phys. Soc. London B67, 290 (1954);
- [15] J. N. Sato, *Crescimento Homoepitaxial de GaAs por (CBE) Epitaxia de Feixe Químico*, Tese de Mestrado, IFGW – UNICAMP (1990);
- [16] M.A. Herman, H. Sitter, Molecular Beam Epitaxy, Vol 7, Cap. 1, 1º ed. (Springer Verlag, 1989);
- [17] M. Tanaka, J. P. Harbinson, T. Sands, T. L. Cheeks, V. G. Keramidas, G. M. Rothberg, J. Vac. Sci. Technol., **B 12 (2)**, 1091 (1994);

- [18] M. Tanaka, J. P. Harbinson, J. DeBoeck, T. Sands, B. Philips, T. L. Cheeks, V. G. Keramidas, Appl. Phys. Lett. **62** (13), 1565 (1993);
- [19] F. Schippan, A. Trampert, L. Däweritz, K. H. Ploog, J. Vac. Sci. Technol., **B 17** (4), 1716 (1999);
- [20] A. Trampert, F. Schippan, L. Däweritz, K. H. Ploog, Appl. Phys. Lett. **78**, 2461 (2001);
- [21] A. K Das, C. Pampuch, A. Ney, T. Hesjedal, L. Däweritz, R. Koch, K. H. Ploog, Phys. Rev. Lett. **91**, 087203 (2003);
- [22] J. Mohanty, T. Hesjedal, A. Ney, Y. Takagaki, R. Koch, L. Däweritz, K. H. Ploog, Appl. Phys. Lett, **83**, 2829 (2003);
- [23] M. Kästner, C. Herrmann, L. Däweritz, K. H. Ploog, J. Appl. Phys., **92**, 5711 (2002);
- [24] T. Plake, M. Ramsteiner, V. M. Kaganer, B. Jenichen, M. Kästner, L. Däweritz, K. H. Ploog, Appl. Phys. Lett. **80**, 2523 (2002);
- [25] V. M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz, K. H. Ploog, Phys. Rev. B, **66**, 04305 (2002);
- [26] L. Däweritz, M. Kästner, T. Hesjedal, T. Plake, B. Jenichen, K. H. Ploog, J. Crystal Growth, **251**, 297 (2003);
- [27] F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, O.D.D. Couto, C. Adriano, C. Giles, L. Däweritz, Appl. Phys. Lett. 061436 (2004);
- [28] M. Tanaka, J.P. Harbinson, M. C. Park, G. M. Rothberg, J. Crystal Growth, **150**, 1132 (1995);
- [29] P. F. Fewster, Rep. Prog. Phys., **59**, 1339 (1996);
- [30] I. K. Robinson, *Surface Crystallography*, cap. 7 of Handbook on Synchrotron Radiation, (Elsevier Science Publishers, 1991);
- [31] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3<sup>ed</sup>, Cap. 14, (John Wiley & Sons, Inc., 1998);
- [32] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Cambridge University Press (1998);
- [33] H. Dosch, Phys. Rev. B, **35**, 2137 (1987);
- [34] H. Dosch, *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces: Evanescent X-ray and Neutron Scattering*, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 126 (Springer, Berlin, 1994);

- [35] C. Giles, F. Yokaichia, S. W. Kycia, L. C. Sampaio, D. C. Ardiles-Saraiva, M. K. K. Franco, R. T. Neuenschwander, J. Synch. Rad., **10**, 430 (2003);
- [36] B.D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, 1<sup>st</sup> ed., Cap. 9 (Addison-Wesley, 1972);
- [37] O Magnetômetro a Efeito Kerr e o filme fino de Co/Si, H. B. de Carvalho, Tese de Mestrado, IFGW-UNICAMP (2002);
- [38] F. Iikawa, P.V. Santos, M. Kästner, F. Schippan, L. Däweritz, Phys. Rev. B **65**, 205328 (2002);
- [39] Influência de uma Pressão Biaxial Externa nas Propriedades Ópticas de Poços Quânticos de GaAs/AlGaAs, P. F. Gomes, Tese de Mestrado, IFGW-UNICAMP (2004);
- [40] Filmes de MnAs sobre GaAs e nanoestruturas de MnAs implantadas em GaAs, O. D. D. Couto Jr, Tese de Mestrado, IFGW-UNICAMP (2004);
- [41] F. Iikawa, M. Knobel, P.V. Santos, C. Adriano, O.D.D. Couto, M. J. S. P. Brasil, C. Giles, R. M. Paniago, L. Däweritz, Journal Mag. Mat. **272-276**, 1154 (2004);
- [42] T. Plake, T. Hesjedal, J. Mohanty, M. Kästner, L. Däweritz, K. H. Ploog, Appl. Phys. Lett. **82**, 2308 (2003);
- [43] F. Iikawa, M. Knobel, P.V. Santos, C. Adriano, O.D.D. Couto, M. J. S. P. Brasil, C. Giles, R. M. Paniago, L. Däweritz, Phys. Rev. B, **71**, 045319 (2005);
- [44] V. M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz, K. H. Ploog, Phys. Rev. Lett, **85**, 341 (2000);
- [45] Célula de pressão biaxial e aplicações em filmes semicondutores, M. P. F. de Godoy, Tese de Mestrado, IFGW-UNICAMP (2002);



## Apêndices

### A) Estudo de filmes de MnAs submetidos à tensão biaxial

Para entendermos melhor as propriedades da transição de fase estrutural de primeira ordem dos filmes de MnAs/GaAs(001) realizamos medidas de difração de raios-x com aplicação de pressão. Para isso uma célula de pressão biaxial foi acoplada ao difratômetro da linha de luz XRD2.

Para este estudo foi utilizada uma célula de pressão biaxial desenvolvida pelo professor Fernando Iikawa (IFGW-UNICAMP), seu funcionamento é baseado na deformação da amostra quando ela é colocada entre um anel e uma esfera [39,45]. A figura A.1 mostra a amostra presa entre o anel e a esfera não deformada (a) e deformada (b).

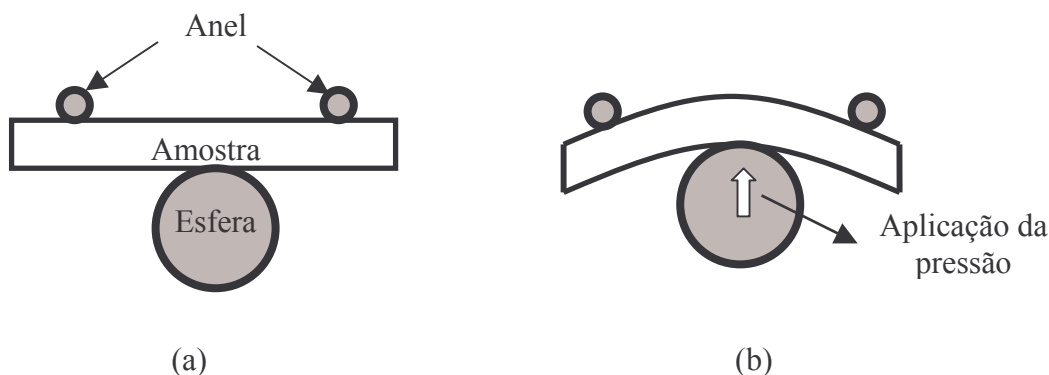


Figura A.1: Esquema mostrando a amostra entre o anel e a esfera antes (a) e depois (b) da aplicação da pressão biaxial [39].

Na região central do anel, no ponto de contato da esfera com a amostra, a tensão biaxial próxima à superfície é máxima e simétrica. O dispositivo é tal que a amostra sofre uma compressão do lado da esfera e uma tração do lado do anel. Para deslocar a esfera para cima (aumento da pressão biaxial), usa-se um parafuso que ao girar empurra a esfera, cada volta no parafuso desloca a esfera aproximadamente  $8\mu\text{m}$ . Esta célula de pressão foi acoplada junto à cabeça goniométrica do difratômetro da linha XRD2 do LNLS, de maneira que o feixe de raios-x incida sempre no centro da amostra (região de tensão simétrica) e que

todo o conjunto se movimentasse junto durante a aquisição de dados. A figura A.2 mostra a montagem na linha de luz.

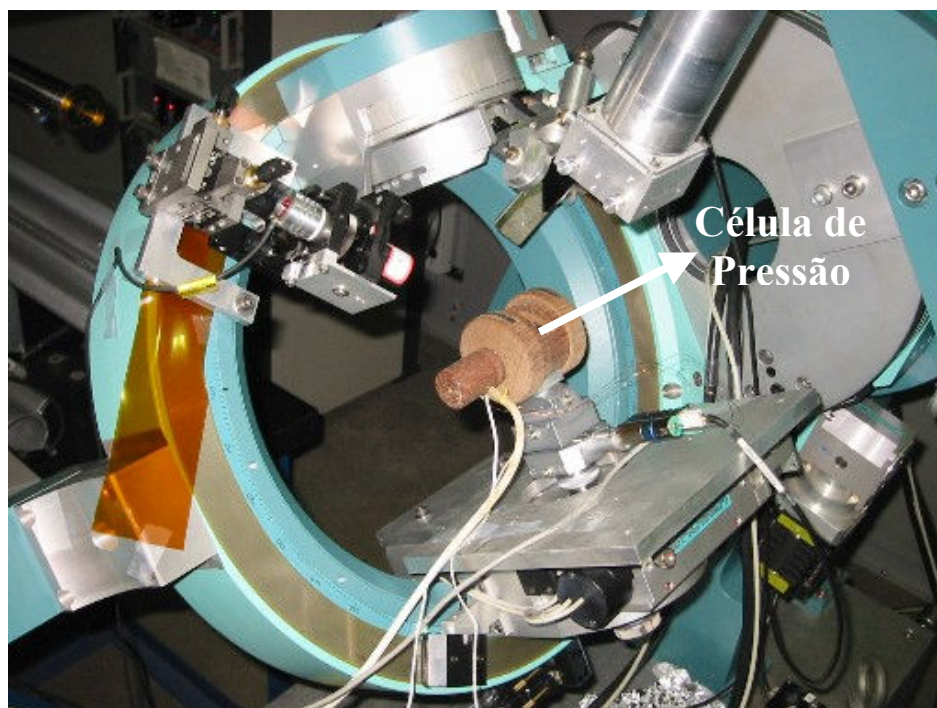


Figura A.2: Foto da célula de pressão montada em cima da cabeça goniométrica e acoplada ao difratômetro da linha de luz XRD2 do LNLS.

Para variar a temperatura a célula de pressão foi colocada dentro de um criostato de gás de nitrogênio de fluxo contínuo e janela de *kapton*, detalhe da figura A.2 na célula de pressão. O gás é feito passar através de uma serpentina que ficava dentro de uma mistura de nitrogênio líquido e álcool. Mantendo um fluxo constante de gás, podíamos aquecer e resfriar a amostra através da corrente aplicada no aquecedor. Para cada amostra, obtivemos os conjuntos de curvas de difração sem pressão e com pressão de 3, 5 e 7 kbar. Nosso objetivo com este trabalho foi estudar como a pressão biaxial pode influenciar nas propriedades estruturais durante a transição de fase dos filmes, por exemplo, com 7 kbar obtivemos uma deformação biaxial da ordem de 0,2%.

As figuras A.3 e A.4 mostram os resultados obtidos as amostras S1 e S4 quando submetidas a uma tensão biaxial. Os gráficos mostram a fração de  $\alpha$ -MnAs para todas as pressões, calculada a partir dos ajustes de cada espectro obtido nas diferentes pressões.

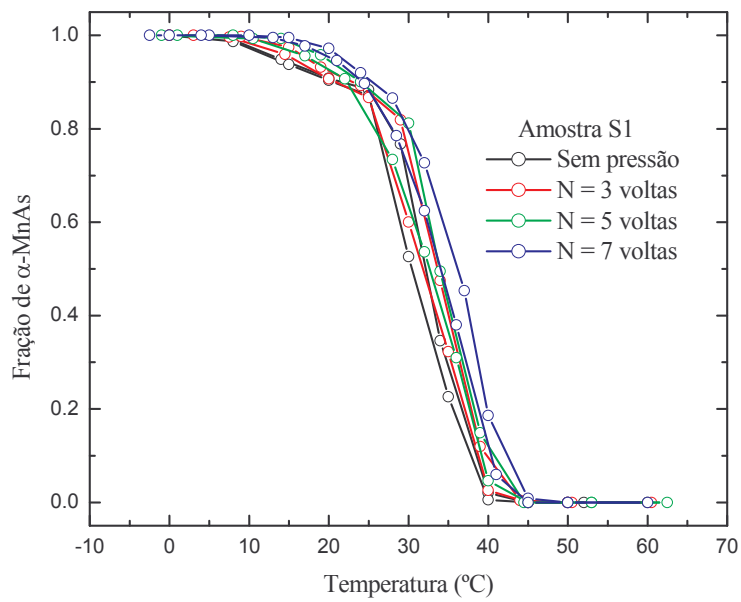


Figura A3: Fração de  $\alpha$ -MnAs em função da temperatura para diferentes pressões da amostra S1.

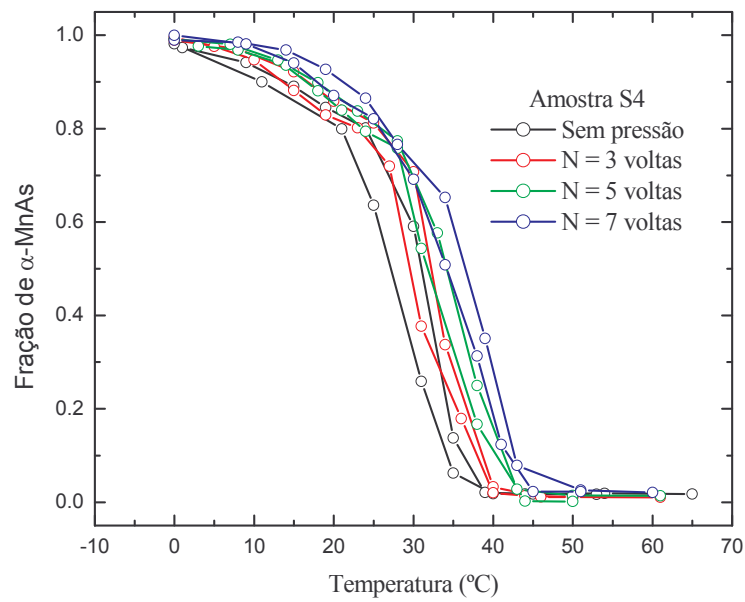


Figura A4: Fração de  $\alpha$ -MnAs em função da temperatura para diferentes pressões da amostra S4.

As figuras A3 e A4 mostram as frações de  $\alpha$ -MnAs em função da temperatura obtidos para diferentes pressões para as amostras S1 e S4 respectivamente. Podemos notar que em ambas ocorre o aumento na temperatura de transição de fase com a aplicação da pressão biaxial. Estes resultados confirmam a hipótese, feita no capítulo 3 de que o aumento de pressão influencia um aumento na temperatura de transição de fase. Estes dados foram analisados e com ajuda de cálculos teóricos foi feita uma tentativa de esclarecer a origem do aumento da temperatura de transição de fase com a tensão biaxial. Um estudo completo da aplicação da tensão biaxial nos filmes de MnAs/GaAs(001) pode ser visto no artigo publicado na revista *Physical Review Letters*, em anexo.

## B) Artigos publicados

B1) Revista *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*;

*"Apparent split between magnetic and structural phase transitions in epitaxial MnAs films"*. F. Iikawa, M. Knobel, P. V. Santos, C. Adriano, O. D. D. Couto, M. J. S. P. Brasil, C. Giles, R. Magalhães-Paniago, L. Däweritz, J. Magn. Mater. **272-276**, 1154-1156 (2004).

B2) Revista *Applied Physics Letters*;

*"Effect of MnAs/GaAs film accommodations on the phase-transition temperature"*. F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, O. D. D. Couto, C. Adriano, C. Giles, L. Däweritz, , Appl. Phys. Lett. **85**, 2250 (2004).

B3) Revista *Physical Review B*;

*"Magnetic and structural phase transitions in MnAs films"*. F. Iikawa, M. Knobel, P. V. Santos, C. Adriano, O. D. D. Couto, M. J. S. P. Brasil, C. Giles, R. Magalhães-Paniago, L. Däweritz, Phys. Rev. **B 71**, 045319 (2004).

B3) Revista *Physical Review Letters*;

*"Lattice distortion effects on the magnetostructural phase transition of MnAs"*. F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, C. Adriano, O. D. D. Couto, C. Giles, P. V. Santos, L. Däweritz, I. Rungger, S. Sanvito, Phys. Rev. Lett. **95**, 077203 (2005).