

Universidade Federal do Paraná

Ana Lucia Ferreira

# **Propriedades ópticas e magnéticas de materiais de interesse para spintrônica**

**Curitiba**

2012

Ana Lucia Ferreira

# Propriedades ópticas e magnéticas de materiais de interesse para spintrônica

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Evaldo Ribeiro

**Curitiba**

2012

*Aquilo que não me mata, me fortalece.*

Friedrich Nietzsche

# Agradecimentos

Aos meus pais, Nelcinda e João, pelo apoio incondicional e por me permitirem ser quem sou.

Ao Thiago pelo companheirismo, carinho e principalmente, paciência.

Ao meu orientador Prof. Dr. Evaldo Ribeiro pela confiança depositada em mim e pelo otimismo.

Aos pesquisadores com quem tive o privilégio de conviver durante o período de doutorado sanduíche: Victor Hugo Etgens meu orientador no período, Massimiliano Marangolo e Jean-Yves Duquesne meus co-orientadores, Yunlin Zheng, Dominique Demaille, Franck Vidal, Mahmoud Eddrief e Jean-Yves Prieur.

Ao Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Química da UFPR, pela utilização do equipamento.

Ao grupo de Propriedades Ópticas (GPO) do Departamento de Física da Matéria Condensada da UNICAMP, pela utilização do equipamento para as medidas de PL.

Ao Prof. Dr. Julien P. Geshev do Laboratório de Magnetismo (LAM) da UFRGS, pela utilização do AGFM.

Ao doutorando Artur Harres de Oliveira pela realização das medidas de AGFM.

Ao Prof. Dr. Wido Herwig Schreiner pela realização das medidas de XPS.

Aos professores Celso de Araújo Duarte, Dante Homero Mosca Jr., José Varalda, Miguel Abbate, Rodrigo José Ochekoski Mossanek e Yara Galvão Gobato, pelas valiosas

sugestões e contribuições dadas à tese.

Aos colegas do grupo: Bruno, César, Fernando, Graci e Thiago Gomes.

Ao Thiago Gomes pelas amostras de  $\text{CeO}_2$ , pelas conversas e sobretudo, pelo companheirismo.

Ao César por ter o dom de me fazer rir, mesmo nos momentos mais difíceis.

Aos queridos amigos de longa data: Albary, Ana Maria, Beth, Bernadete, Camila, Jane, Marcio e Neucineia.

Aos amigos do período francês: Dri, Ermê, Francisco, Lê, Paula e Priscila.

Ao Prof. Dr. Edilson Sérgio Silveira pela orientação no mestrado e no início deste trabalho e por todo incentivo sempre.

Ao Prof. Dr. Pedro Pablo González Borrero pela iniciação na pesquisa.

Ao Rodrigo Bueno Ferreira pelas correções ortográficas.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Ao programa CAPES/COFECUB projeto 560/07 pela bolsa de doutorado sanduíche.

À todos que de uma maneira ou outra colaboraram para a realização deste trabalho.

## Resumo

Este trabalho tem por objetivo a caracterização de dois materiais com aplicações potenciais em Spintrônica, sendo eles o dióxido de cério  $\text{CeO}_2$  e o arseneto de manganês  $\text{MnAs}$ . O primeiro possui diversas propriedades interessantes, fazendo com que filmes finos desse material sejam propostos para a utilização em dispositivos ópticos, eletro-ópticos, magneto-ópticos, microeletrônicos e opto-eletrônicos, além de aplicações em catálise. Recentemente, mostrou-se que este óxido, sem acréscimo de qualquer dopante, apresenta surpreendentes propriedades magnéticas cujas origens estão ligadas à presença de vacâncias de oxigênio. Assim, este material versátil passou a ser de interesse da comunidade de spintrônica. Já o  $\text{MnAs}$  é um material muito promissor para utilização como injetor de spin em dispositivos que integrem à temperatura ambiente materiais ferromagnéticos e semicondutores, apresentando significativo efeito magnetocalórico além de ser magnetostrictivo. Para os filmes de óxido de cério crescidos por spray pirólise, foram realizadas as caracterizações de propriedades ópticas e magnéticas. Verificou-se uma relação entre a forma do espectro da emissão luminosa do óxido de cério e a presença ou não de magnetismo. Assim, a proposta foi identificar uma assinatura magnética deste material a partir de um técnica simples como fotoluminescência. O filme de  $\text{MnAs}$  foi crescido por MBE em um substrato de  $\text{GaAs}$ , e sendo que, para esta amostra, estudou-se a influência da transição de fase magnética-não magnética sobre as propriedades elásticas do material, na forma da propagação de uma onda acústica de superfície. Medidas de propriedades magnéticas revelam que esta técnica é altamente sensível à evolução dos domínios magnéticos durante a transição. A assinatura encontrada da mudança de fase mostrou-se válida mesmo quando as medidas foram realizadas sob campo nulo.

Palavras-chave:  $\text{CeO}_2$ .  $\text{MnAs}$ . Propriedades ópticas. Propriedades magnéticas. Magnetoestricção.

## Abstract

The aim of this work is the characterization of two materials with potential applications in Spintronics, those materials are the cerium oxide  $\text{CeO}_2$  and manganese arsenide  $\text{MnAs}$ .  $\text{CeO}_2$  exhibits very interesting properties and thin films of this material are proposed for use in optical, electro-optics, magneto-optics, microelectronics and optoelectronics devices, as well as in catalysis applications. Recently, it was shown that this oxide, without addition of any dopant, becomes ferromagnetic with the origin of the magnetism connected to the presence of oxygen vacancies. The versatility of this material has attracted the interest of the spintronics community. The manganese arsenide presents large magnetocaloric effect around room temperature together with magnetostriction effects. It is a very promising material to be used as spin injector in spintronic devices that integrate ferromagnetic and semiconductor materials. Cerium oxide films were grown by spray pyrolysis technique. Optical and magnetic properties were characterized using various different techniques and it was found a connection between the shape of the light emission spectrum and the presence of magnetism. This relation allows us to propose that it is possible to identify the magnetic signature of this material by photoluminescence technique.  $\text{MnAs}$  films were grown by MBE on  $\text{GaAs}$  substrates. It was studied through surface acoustic wave technique (SAW) the influence of the magnetic-nonmagnetic phase transition on the elastic properties of material. Magnetic properties measurements, showed that this SAW technique is highly sensitive to the evolution of magnetic domains during the magnetic phase transition. The signature associated with the phase transition persists even when measurements are performed at zero field.

Key words:  $\text{CeO}_2$ .  $\text{MnAs}$ . Optical properties. Magnetic properties. Magnetostriction.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Aspectos Conceituais - CeO<sub>2</sub></b>	<b>4</b>
2.1	Óxido de cério . . . . .	4
2.1.1	Propriedades Magnéticas do CeO <sub>2</sub> . . . . .	7
2.2	Métodos Ópticos . . . . .	8
2.3	Espalhamento Raman . . . . .	9
2.3.1	Teoria Macroscópica para o Espalhamento Raman . . . . .	12
2.3.2	Teoria Microscópica para o Espalhamento Raman . . . . .	14
2.4	Fotoluminescência . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos - CeO<sub>2</sub></b>	<b>20</b>
3.1	Técnicas para a preparação das amostras . . . . .	20
3.1.1	Descrição das amostras utilizadas . . . . .	21
3.1.2	Preparação das amostras . . . . .	23
3.2	Métodos de Caracterização . . . . .	26
3.2.1	Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial Simultânea (SDTA) . . . . .	26
3.2.2	Difração de Raios X . . . . .	30
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) . . . . .	33
3.2.4	Espectroscopia Raman . . . . .	34
3.2.5	Fotoluminescência . . . . .	34
3.2.6	Magnetometria de Gradiente de Força Alternante (AGFM) . . . . .	35



3.2.7	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS- <i>X rays Photoelectron Spectroscopy</i> . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões - CeO<sub>2</sub></b>	<b>43</b>
4.1	Imagens de MEV . . . . .	43
4.2	Espectroscopia Raman . . . . .	45
4.3	Fotoluminescência . . . . .	54
4.4	Resposta Magnética . . . . .	67
4.4.1	Magnetometria AGFM . . . . .	68
4.5	XPS . . . . .	71
<b>5</b>	<b>Aspectos Conceituais - MnAs</b>	<b>74</b>
5.1	Arseneto de manganês - MnAs . . . . .	74
5.1.1	MnAs massivo ( <i>bulk</i> ) . . . . .	74
5.1.2	Filmes finos de MnAs . . . . .	76
5.1.3	Propriedades magnéticas do MnAs . . . . .	79
5.1.4	Epitaxia do MnAs . . . . .	80
5.1.5	MnAs sobre GaAs(001) . . . . .	81
5.2	Ondas Acústicas de Superfície- ( <i>Surface Acoustic Waves</i> - SAW) . . . . .	83
5.2.1	Introdução . . . . .	83
5.2.2	Propagação . . . . .	84
5.2.3	Transdutores . . . . .	85
5.2.4	Aplicações . . . . .	86
<b>6</b>	<b>Materiais e Métodos - MnAs</b>	<b>87</b>
6.1	Crescimento do filme de MnAs . . . . .	87
6.2	Ondas Acústicas de Superfície em Filmes Finos de MnAs . . . . .	88
6.3	Deposição do piezoelétrico ZnO . . . . .	90
6.4	Fotolitografia dos transdutores . . . . .	92
6.5	Microscopia de Força Magnética (MFM) . . . . .	93
6.6	Medidas acústicas . . . . .	96

---

6.6.1	Regulagem da temperatura . . . . .	96
6.6.2	Campo magnético . . . . .	97
6.6.3	Montagem acústica . . . . .	97
6.7	Efeito Kerr Magneto-Óptico . . . . .	101
6.7.1	Geometria do Efeito Kerr . . . . .	102
6.7.2	Montagem Experimental do Efeito Kerr . . . . .	103
<b>7</b>	<b>Resultados e Discussões - MnAs</b>	<b>105</b>
7.1	Microscopia de Força Magnética (MFM) . . . . .	105
7.2	Técnicas Acústicas . . . . .	108
7.2.1	Variação da atenuação e da velocidade da onda acústica em função do campo magnético externo aplicado . . . . .	108
7.2.2	Primeira Magnetização - Variação da atenuação e da velocidade em função do campo magnético externo aplicado . . . . .	117
7.2.3	Variação da atenuação e da velocidade em função da temperatura .	121
7.3	Discussão do modelo . . . . .	125
7.4	Efeito Kerr Magneto-Óptico . . . . .	129
<b>8</b>	<b>Conclusões</b>	<b>132</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>138</b>
	<b>Anexo</b>	<b>147</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Nos últimos anos, semicondutores ferromagnéticos à temperatura ambiente e óxidos semicondutores com dopagem de elementos magnéticos têm sido ativamente pesquisados por seus potenciais de aplicações em Spintrônica, área da Física que explora as propriedades eletrônicas dependentes de spin. Devido ao valor tecnológico e fácil integração dos dispositivos à indústria, uma grande parte da comunidade que trabalha nesta área busca descobrir novos materiais que possuam algum interesse para Spintrônica.

### 1- $\text{CeO}_2$

Dentre os óxidos metálicos, o dióxido de cério, ou céria ( $\text{CeO}_2$ ), tem sido amplamente estudado por possuir diversas propriedades notáveis, as quais fazem com que filmes finos desse material sejam propostos para aplicações em dispositivos ópticos, eletro-ópticos, magneto-ópticos, microeletrônicos e ópto-eletrônicos. Em tais aplicações, esses filmes são interessantes devido ao seu alto índice de refração e transparência na região do visível e infravermelho próximo [Debnath 2007].

Em sua forma estequiométrica, o  $\text{CeO}_2$  tem estrutura cristalina cúbica de face centrada do tipo fluorita, com constante de rede próxima à do silício, o que faz com que ele seja interessante para a integração de óxidos funcionais em Si. O  $\text{CeO}_2$  também tem sido amplamente estudado para aplicações em catálise, principalmente devido à algumas de suas propriedades, tais como faixa de potencial redox, alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina e alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre [Mar-

tins 2007]. Além do mais,  $\text{CeO}_2$ , mesmo sem acréscimo de dopante algum, apresenta ferromagnetismo à temperatura ambiente [Tiwari 2006], [Vodungbo 2007], [Fernandes 2010]. Portanto, o  $\text{CeO}_2$  parece ser um sistema adequado para analisar o papel de defeitos pontuais, ao menos vacâncias de oxigênio, no ferromagnetismo de sistemas óxidos. Para os filmes de dióxido de cério crescidos por spray pirólise, foram realizadas as caracterizações de propriedades ópticas e magnéticas.

## 2- MnAs

Os primeiros estudos referentes ao MnAs foram relatados há cerca de 100 anos atrás por Heusler [Heusler 1904]. Pesquisas nesse material ganharam grande impulso a partir de 1994, quando Tanaka *et al.* [Tanaka 1994b] foram os primeiros a crescer filmes finos de MnAs sobre substrato de GaAs por epitaxia por feixe molecular. Com o interesse emergente em estruturas híbridas ferromagnéticas-semicondutoras, filmes de MnAs crescidos diretamente sobre substratos semicondutores convencionais se tornaram um sistema intensamente estudado [Prinz 1990], [Tanaka 1994b], [Tanaka 1994a], [Tanaka 2002], [Jenichen 2004], [Satapathy 2011].

MnAs está entre os candidatos para a injeção de spin em estruturas híbridas ferromagnéticas-semicondutoras à temperatura ambiente, assunto de considerável interesse fundamental e tecnológico [Ploog 2002]. Além disso, foi observado efeito magnetocalórico no MnAs que permite o aquecimento ou resfriamento adiabático de materiais através da aplicação de campo magnético externo [Mosca 2008], fornecendo um mecanismo para refrigeração magnética à temperatura ambiente. Os filmes de MnAs crescidos sobre GaAs possuem o valor da magnetização ligeiramente menor do que o observado para o MnAs massivo (*bulk*), e esse depende da espessura do filme e da orientação relativa do filme em relação ao substrato de GaAs. A origem dessas diferenças nas propriedades dos filmes de MnAs em relação ao material massivo é atribuída à presença de tensão devido a limitações impostas pelo substrato [Iikawa 2004].

Para o filme de MnAs crescido por MBE em um substrato de GaAs, estudou-se a influência da transição de fase magnética-não magnética sobre as propriedades elásticas do material, na forma da propagação de uma onda acústica de superfície.

### 3- Objetivos

Este trabalho tem como objetivos:

- Caracterizar as propriedades ópticas e magnéticas de filmes de  $\text{CeO}_2$  produzidos por spray pirólise, buscando uma relação entre a existência ou não de magnetismo e alguma assinatura específica nos espectros ópticos.
- Empregar ondas acústicas de superfície em filmes finos de MnAs crescidos por MBE sobre substrato de GaAs, de maneira a identificar a influência da transição estrutural de fase, da fase magnética para a fase não magnética do MnAs sobre as propriedades elásticas do MnAs.

Esta tese está dividida em duas partes. A primeira parte se refere à caracterização dos filmes de  $\text{CeO}_2$  produzidos em nosso grupo. No capítulo 2, são mostradas as principais características do óxido de cério e suas aplicações, além dos métodos ópticos de caracterização aqui utilizados, com sua breve descrição. No capítulo 3, são brevemente descritas algumas das técnicas e procedimentos experimentais empregados na fabricação e caracterização das amostras. No capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos, assim como as discussões sobre suas interpretações.

A segunda parte se refere ao trabalho desenvolvido durante o estágio de doutorado sanduíche, realizado durante dez meses, no Institut des NanoSciences de Paris (INSP), consistido no estudo de ondas acústicas de superfície em filmes finos de MnAs. No capítulo 5, são apresentadas as principais características do MnAs e alguns conceitos sobre ondas acústicas de superfície. No capítulo 6, são apresentados os procedimentos experimentais empregados na fabricação do filme de MnAs, bem como a geração e a detecção das ondas acústicas de superfície no filme. Também, são descritas brevemente as técnicas e procedimentos experimentais usados na caracterização das amostras. No capítulo 7, são apresentados os resultados obtidos, bem como as discussões destes. As conclusões gerais obtidas são apresentadas no capítulo 8.

# Capítulo 2

## Aspectos Conceituais - $\text{CeO}_2$

### 2.1 Óxido de cério

O cério é o membro mais abundante da série dos lantanídeos ou terras raras. Ele é muito eletropositivo e suas interações são predominantemente iônicas, pois possui baixo potencial de ionização (3,49 kJ/mol) para a remoção dos três primeiros elétrons [Martins 2007]. A configuração eletrônica do cério, no estado fundamental, é semelhante à de um gás nobre (caroço de xenônio), com três elétrons na banda de condução ( $6s5d$ )<sup>3</sup> e um elétron localizado ( $4f$ ) [Gray 2010]. Os elétrons da banda de condução dão coesão ao metal e o elétron  $4f$  pode ser considerado como o responsável pelas propriedades magnéticas.

Óxidos de cério tem atraído muito interesse devido às suas propriedades únicas que os tornam adequados para muitas aplicações. A valência do cério é muito importante para a estrutura dos óxidos de cério: o cério tetravalente forma o dióxido de cério  $\text{CeO}_2$ , também chamado céria ou óxido de cério, que possui a estrutura cristalina do tipo fluorita, grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , com quatro cérios e oito oxigênios por célula unitária; enquanto o cério trivalente forma o sesquióxido de cério  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , que tem rede hexagonal, grupo espacial  $P\bar{3}m1$ , com dois átomos de cério e três de oxigênio por célula unitária [Skorodumova 2001]. As estruturas cristalinas do  $\text{CeO}_2$  e do  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  são mostradas na figura 2.1.

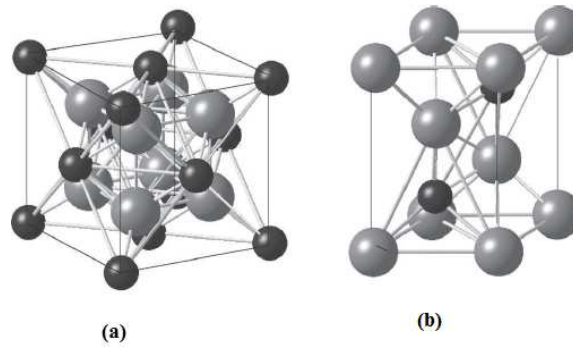


Figura 2.1: Estruturas cristalinas da (a) rede cúbica fluorita ( $Fm\bar{3}m$ ) do  $CeO_2$  e (b) rede hexagonal  $P\bar{3}m1$  do  $Ce_2O_3$ . Átomos de Ce e O são mostrados como esferas pretas e cinzas, respectivamente [Skorodumova 2001].

O óxido de cério mais comum é o  $CeO_2$ , céria. Os filmes de  $CeO_2$  são apropriados para aplicações em óptica, eletro-óptica, microeletrônica e dispositivos optoeletrônicos [Mansilla 2009]. Nessas aplicações esses filmes são interessantes devido ao seu alto índice de refração (entre 1,6 e 2,4), transparência na região do espectro visível e do infravermelho próximo, além de apresentarem alta absorção na região do ultravioleta, o que faz com que sejam usados como revestimento óptico, aditivo para vidros para a proteção de materiais sensíveis à luz [Debnath 2007] e em cosméticos para proteção solar [Yabe 2003]. Os filmes de  $CeO_2$  têm potencial aplicabilidade em estruturas isolantes crescidas sobre silício, devido às suas propriedades físicas interessantes como alta constante dielétrica ( $\sim 26$ ) e constante de rede ( $a = 0,541$  nm) similar a do Si [Wang 2001]; e devido à sua alta estabilidade química podem ser usados como camada *buffer* para prevenir a reação na interface entre materiais supercondutores de alta temperatura e substratos de silício [Elidrissi 2000].

O óxido de cério  $CeO_2$  tem sido estudado também por suas propriedades catalíticas. Ele é estável até mesmo em forma subestequiométrica  $CeO_{2-x}$ , ( $0 < x < 0,5$ ), mantendo sua estrutura do tipo fluorita. Em filmes finos, tratamentos térmicos adequados podem induzir tanto a redução ou a oxidação da céria. Isso significa que uma grande quantidade de vacâncias de oxigênio podem ser criadas ou aniquiladas em filmes finos de céria e graças a essa habilidade de liberar, estocar e transportar íons de oxigênio [Zheng 2008], a céria

tem sido associada a metais, tais como Pd, Au, Pt, etc., e tem entrado na composição de catalisadores tipo três vias utilizados na indústria automobilística, além de aplicações em células a combustíveis [Saitzek 2008]. Estas células têm grande importância na atualidade, principalmente na busca de alternativas para a geração de energia elétrica de forma limpa e eficiente.

A figura 2.2 traz resultados de estrutura de bandas e de densidade de estados do  $\text{CeO}_2$ . Esses resultados mostram que o  $\text{CeO}_2$  é um semiconductor com transição indireta, tal como o Si [Adachi 2004].

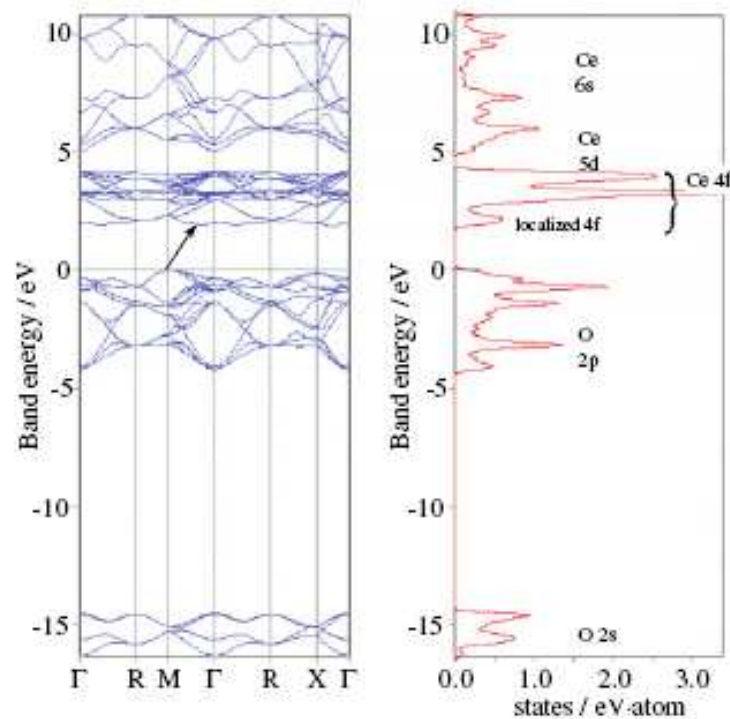


Figura 2.2: Estrutura de bandas e densidade de estados ao longo das direções de alta simetria da zona de Brillouin irreduzível. O máximo da banda de valência é tomado como zero de energia [Adachi 2004].

Além das aplicações citadas anteriormente, a céria parece ser um sistema interessante para analisar o papel de defeitos pontuais, pelo menos vacâncias de oxigênio, na troca ferromagnética em sistemas óxidos [Tiwari 2006], [Vodungbo 2007], [Fernandes 2010].



### 2.1.1 Propriedades Magnéticas do $\text{CeO}_2$

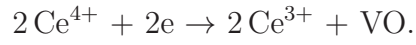
A observação de ferromagnetismo à temperatura ambiente em vários tipos de filmes finos semicondutores ou de óxidos isolantes não dopados chamou a atenção para um fenômeno novo: magnetismo devido a defeitos pontuais intrínsecos e/ou vacâncias de oxigênio para mediar a interação de troca [Hong 2007].

A primeira possibilidade de ferromagnetismo relacionado a defeitos supõe que os defeitos em um semicondutor ou isolante criam estados no gap que são suficientemente numerosos para formar uma banda de impureza. Se a densidade de estados no nível de Fermi  $D(E_F)$  é suficientemente grande, a separação de spin espontânea, com base no critério de Stoner  $D(E_F)I > 1$  pode ocorrer, onde  $I$  é a integral de troca da banda. Outra ideia é que os estados de defeitos eles próprios podem dar origem a momentos magnéticos associados com orbitais moleculares localizados na proximidade dos defeitos. Esses estados, então, criam as bandas de impureza necessárias para mediar uma interação de longo alcance ferromagnético entre elas. As bandas de impureza não precisam ter caráter metálico, elas podem propagar a troca, desde que o comprimento de localização seja menor do que a distância entre os defeitos [Coey 2005].

Um modelo para os óxidos ferromagnéticos diluídos é que a troca é mediada por uma banda de impureza de separação de spin, derivada de estados de defeitos, que formam polarons magnéticos ligados. Em óxidos, estes são tipicamente vacâncias de oxigênio (centros F) ou metal intersticial [Coey 2005].

O  $\text{CeO}_2$  *bulk* não é ferromagnético quando ele é puro e livre de defeitos. Resultados revelam um mecanismo de troca entre o ferromagnetismo induzido, as vacâncias de oxigênio e a valência do Ce [Singhala 2012]. Ferrari *et al* [Ferrari 2010] mostraram que a introdução de vacâncias de oxigênio é essencial para conduzir acoplamento ferromagnético em  $\text{CeO}_2$ .

Como demonstrado por Skorodumova *et al* [Skorodumova 2001], a capacidade da céria para liberar oxigênio provém da criação de vacâncias de oxigênio, acompanhados por processos de localização de elétrons nos dois íons de Ce vizinhos na rede. Isto conduz a um estado  $\text{Ce}^{3+}(4f_1)$  em vez de estado  $\text{Ce}^{4+}(4f_0)$  no  $\text{CeO}_2$  estequiométrico, ou seja,



De acordo com o exposto anteriormente, a determinação do teor de  $\text{Ce}^{3+}$  no filme pode levar a uma estimativa do teor de vacâncias de oxigênio [Vodungbo 2008].

Fernandes *et al* [Fernandes 2010], verificaram com base em resultados experimentais e de cálculos de funcional de densidade, que o ferromagnetismo à temperatura ambiente no  $\text{CeO}_2$  é devido não somente a vacâncias de oxigênio, mas também a vacâncias de cério. Através de uma amostra armazenada durante quase dois anos, foi demonstrado que apesar da redução da magnetização de saturação, essa amostra estabilizou em um estado ferromagnético à temperatura ambiente. A presença dessa magnetização residual indica fortemente a existência de uma contribuição não negligenciável proveniente de momentos magnéticos associados com vacâncias de cério, uma vez que análises de XPS revelaram claramente uma redução progressiva nas vacâncias de oxigênio na amostra.

Os cálculos de estrutura de banda mostrados nesse trabalho sugerem que tanto vacâncias de oxigênio como vacâncias de cério poderiam contribuir para o ferromagnetismo observado em  $\text{CeO}_2$ . Embora termodinamicamente o número de vacâncias de Ce seja menor do que as vacâncias de oxigênio, o momento magnético relativamente elevado do primeiro resultaria em uma contribuição substancial para as propriedades magnéticas.

## 2.2 Métodos Ópticos

Quando luz incide em um meio material, alguns processos ópticos podem ocorrer. A figura 2.3 mostra esquematicamente esses processos. Na superfície de um meio material, uma fração da luz incidente é refletida e o restante é transmitido. Dentro do meio, parte da radiação pode ser absorvida, espalhada ou pode passar através da amostra. Parte da radiação eletromagnética absorvida pode ser dissipada na forma de calor ou pode ser emitida em uma frequência diferente, sendo esse processo chamado fotoluminescência. As ondas eletromagnéticas são espalhadas por inomogeneidades dentro do meio e no caso do

espalhamento por excitações elementares, tais como fônons acústicos, ópticos ou plasmons, o espalhamento é chamado espalhamento Raman [Yu 1996].

As medidas da reflexão, transmissão, absorção, espalhamento da luz ou luminescência como função do seu comprimento de onda levam à informações importantes sobre as propriedades eletrônicas e estruturais, bem como sobre as propriedades vibracionais dos materiais.

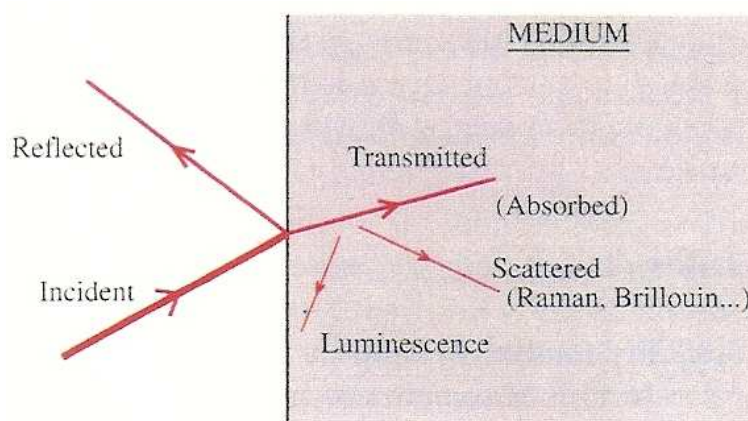


Figura 2.3: Processos ópticos lineares que podem ocorrer na superfície e no interior de um meio material [Yu 1996].

## 2.3 Espalhamento Raman

O espalhamento Raman é um método extremamente adequado para estudar os modos vibracionais de um material. No entanto, um dos obstáculos iniciais para a utilização desse método foi a lentidão, pois a obtenção de informações vibracionais sobre um material envolvia a utilização de lâmpadas de arco de mercúrio como fonte de excitação e chapas fotográficas para a detecção.

Com a introdução, em 1960, de lasers como feixes de luz monocromática polarizada e de materiais semicondutores como detectores, a habilidade de detectar sinais Raman fracos aumentou consideravelmente.

Quando a luz é espalhada por um material, muitos fótons são espalhados elas-

ticamente; este é chamado espalhamento Rayleigh. No espalhamento Rayleigh, o fóton espalhado possui a mesma energia do fóton incidente. O termo espalhamento inelástico de luz surgiu primeiramente em trabalhos teóricos de P. L. Brillouin [Brillouin 1922], em 1922, e de A. Smekal [Smekal 1923], em 1923. Alguns anos depois, em 1928, o espalhamento inelástico de luz por fônons foi observado experimentalmente por Sir C. V. Raman [Raman 1928] e por G. Landsberg e L. Mandelstam [Landsberg 1928] de forma independente.

O espalhamento Raman corresponde a uma pequena fração, 1 a cada  $10^7$  dos fótons incidentes, fora das condições de ressonância. Em princípio o espalhamento de luz por excitações elementares, como fônons ópticos, modos vibracionais e rotacionais, mágnons, plásmons, poláritons entre outras, é denominado de espalhamento Raman. Neste capítulo descreveremos apenas o espalhamento Raman por modos vibracionais e rotacionais. Este processo ocorre com uma mudança da energia vibracional, rotacional ou eletrônica da molécula. Neste tipo de espalhamento, dito inelástico, as energias dos fótons incidente e espalhado são diferentes. Se a frequência do fóton espalhado é menor do que a do fóton incidente, a transição vibracional do nível mais baixo para o nível mais alto é induzida. Esse processo é chamado espalhamento **Raman Stokes** e os picos correspondentes no espectro Raman são chamados **linhas Stokes**. Se o fóton espalhado é de frequência mais alta do que a frequência do fóton incidente, a transição de um nível vibracional mais alto para um mais baixo é induzida, originando as **linhas anti-Stokes**. A figura 2.4 mostra um diagrama esquemático destes dois tipos possíveis de espalhamento Raman.

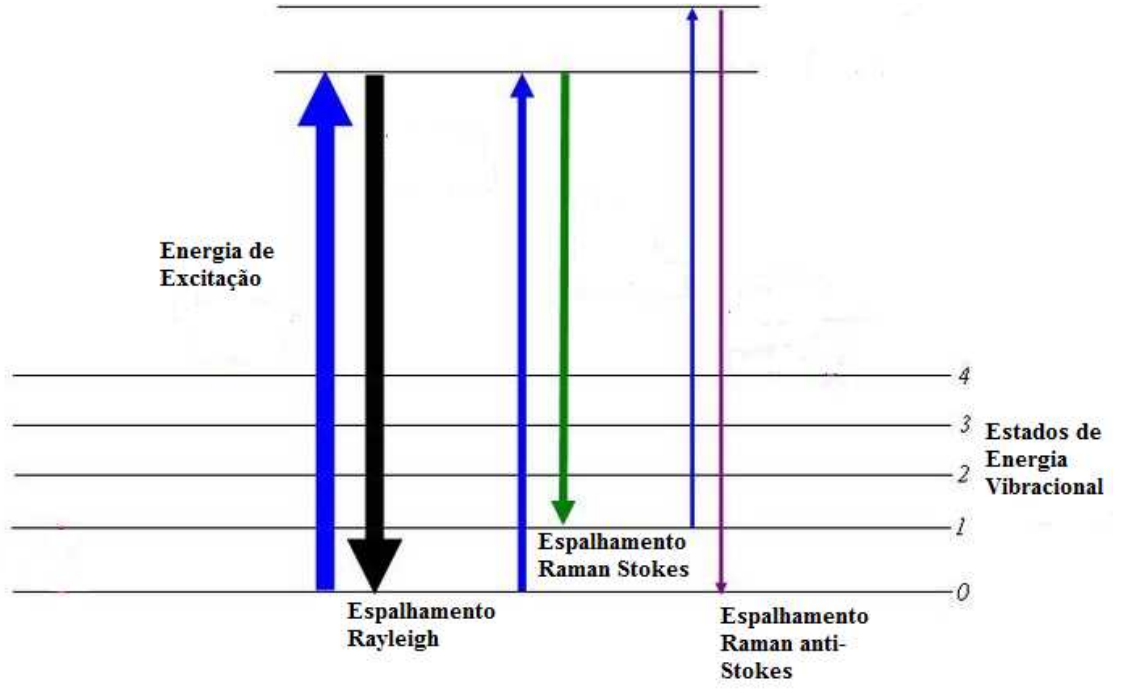


Figura 2.4: Diagrama de níveis de energia para o espalhamento Raman.

Assim, num espectro Raman típico completo devem aparecer três regiões: uma correspondente às linhas Stokes, outra correspondente às linhas anti-Stokes, além da região correspondente ao espalhamento elástico, linha Rayleigh. Uma vez que a eficiência dos processos Stokes e anti-Stokes possui uma dependência característica com a temperatura, a razão da intensidade entre os picos Stokes e anti-Stokes pode ser aplicada para a determinação da temperatura de uma amostra [Cui 1998].

O espalhamento Raman anti-Stokes requer que o material em estudo se encontre originalmente em um estado vibracional excitado, o que ocorre com menor probabilidade. Como a população dos estados excitados segue a distribuição de Boltzmann, deve-se esperar para as bandas anti-Stokes menor intensidade do que para as Stokes. Isto se verifica experimentalmente e a relação entre as intensidades anti-Stokes/Stokes é dada pela equação (2.1). Conseqüentemente, os espectros Raman reportados na literatura usualmente incluem apenas a porção Stokes [Sala 2008].

$$\frac{I_{AS}}{I_A} = \left( \frac{\omega_i + \omega_0}{\omega_i - \omega_0} \right)^4 \exp \left( -\frac{\hbar\omega_0}{kT} \right). \quad (2.1)$$

### 2.3.1 Teoria Macroscópica para o Espalhamento Raman

As intensidades das linhas de um espectro Raman podem ser calculadas usando uma teoria semi-clássica [Yu 1996]. Nesta, a interação entre o meio material e a radiação é feita através da susceptibilidade elétrica  $\chi$ . Considerando um campo eletromagnético incidente plano senoidal, presente em um meio, descrito por:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_i(\vec{k}, \omega) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t). \quad (2.2)$$

Uma polarização senoidal  $\vec{P}(\vec{r}, t)$  será induzida.

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \chi(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t). \quad (2.3)$$

Nas equações (2.2) e (2.3),  $\vec{r}$ ,  $t$ ,  $\vec{k}$  e  $\omega$ , representam o vetor posição, o tempo, o vetor de onda e a frequência angular, respectivamente.

Se o meio está a uma temperatura finita, existem flutuações em  $\chi$  devido às vibrações atômicas excitadas termicamente. Os modos normais das vibrações atômicas em sólidos cristalinos ou semicristalinos são quantizados e se denominam fônons. Os deslocamentos atômicos  $\vec{Q}(\vec{r}, t)$  associados a um fônon podem ser expressos como ondas planas com vetor de onda  $\vec{q}$  e frequência  $\omega_0$ . Essa descrição é válida para moléculas, além de sólidos.

$$\vec{Q}(\vec{r}, t) = \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t). \quad (2.4)$$

Assumindo que as frequências eletrônicas que determinam  $\chi$  são muito maiores que  $\omega_0$ , então  $\chi$  pode ser tomado como função de  $\vec{Q}$ . Esse fato é conhecido como aproximação quase-estática ou adiabática. Normalmente as amplitudes dessas vibrações à temperatura ambiente são pequenas, comparadas com a constante de rede e  $\chi$  pode ser expandida como uma série de Taylor em  $\vec{Q}(\vec{r}, t)$ :

$$\chi(\vec{k}_i, \omega_i, \vec{Q}) = \chi_0(\vec{k}_i, \omega_i) + \left( \partial \chi / \partial \vec{Q} \right)_0 \vec{Q}(\vec{r}, t) + \dots \quad (2.5)$$

Na equação (2.5)  $\chi_0$  representa a susceptibilidade elétrica do meio sem flutuações.

Fazendo a substituição da equação (2.5) em (2.3), pode-se expressar a polarização  $\vec{P}(\vec{r}, t, \vec{Q})$  do meio na presença de vibrações atômicas como:

$$\vec{P}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \vec{P}_0(\vec{r}, t) + \vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}), \quad (2.6)$$

onde:

$$\vec{P}_0(\vec{r}, t) = \chi_0 \left( \vec{k}_i, \omega_i \right) \vec{E}_i \left( \vec{k}_i, \omega_i \right) \cos \left( \vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t \right). \quad (2.7)$$

A equação (2.7) representa a polarização oscilando em fase com a radiação incidente e  $\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q})$  é a polarização induzida pelo fônon ou outra flutuação similar.

$$\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \left( \partial \chi / \partial \vec{Q} \right)_0 \vec{Q}(\vec{r}, t) \vec{E}_i \left( \vec{k}_i, \omega_i \right) \cos \left( \vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t \right). \quad (2.8)$$

Para determinar a frequência e o vetor de onda de  $\vec{P}_{ind}$ , reescreve-se  $\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q})$  como:

$$\begin{aligned} \vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = & \left( \partial \chi / \partial \vec{Q} \right)_0 \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) \times \\ & \vec{E}_i \left( \vec{k}_i, \omega_i \right) \cos \left( \vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t \right) \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} \vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \vec{E}_i \left( \vec{k}_i, \omega_i, t \right) \times \\ & \{ \cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \omega_0) t] + \cos[(\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \omega_0) t] \}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

$\vec{P}_{ind}$  consiste em duas ondas senoidais: uma onda com vetor de onda  $\vec{k}_S = (\vec{k}_i - \vec{q})$  e frequência  $\omega_S = (\omega_i - \omega_0)$  (deslocamento Stokes), outra com vetor de onda  $\vec{k}_{AS} = (\vec{k}_i + \vec{q})$  e frequência  $\omega_{AS} = (\omega_i + \omega_0)$  (deslocamento anti-Stokes). Como em todos os processos de espalhamento em estruturas com perturbação periódicas (vibrações), a energia e o vetor de onda são grandezas conservadas.

A intensidade da radiação espalhada pode ser calculada a partir da média temporal da potência irradiada pelas polarizações induzidas  $\vec{P}_{ind}$  dentro de um ângulo sólido unitário. Uma vez que as polarizações induzidas para o espalhamento Stokes e anti-Stokes diferem apenas em suas frequências e vetores de onda, iremos considerar apenas o espalhamento Stokes. Essa intensidade depende da polarização da radiação espalhada,  $\vec{e}_S$ , como  $|\vec{P}_{ind} \cdot \vec{e}_S|^2$ . Denotando a polarização da radiação incidente por  $\vec{e}_i$ , a intensidade espalhada  $I_S$ , calculada a partir de (2.10) é proporcional a

$$I_S \propto \left| \vec{e}_i \cdot \left( \partial \chi / \partial \vec{Q} \right)_0 \vec{Q}(\omega_0) \cdot \vec{e}_S \right|^2. \quad (2.11)$$

Para certas escolhas das polarizações  $\vec{e}_i$  e  $\vec{e}_S$  e da geometria de espalhamento a radiação espalhada desaparece. Essas chamadas regras de seleção Raman são muito úteis

para determinar a simetria dos fônons Raman ativos. Para que um modo seja Raman ativo deve ocorrer variação do momento de dipolo induzido pelo campo elétrico da radiação incidente.

### 2.3.2 Teoria Microscópica para o Espalhamento Raman

Para descrever microscopicamente o espalhamento inelástico da luz por fônons em um material, deve-se especificar o estado de três sistemas envolvidos [Yu 1996]:

- fótons incidente e espalhado com frequências  $\omega_i$  e  $\omega_e$ , respectivamente;
- elétrons no material;
- o fônon envolvido no espalhamento.

Quando fótons de luz visível são utilizados como fonte de excitação do espalhamento Raman em um material, eles se acoplam com os elétrons via o hamiltoniano de interação elétron-radiação  $H_{eR}$

$$H_{eR} = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad (2.12)$$

. O espalhamento acontece em três etapas:

- Transição eletrônica de um estado  $|i\rangle$  para um estado intermediário  $|a\rangle$  pela criação de um par elétron-buraco devido a absorção de um fóton com energia  $\hbar\omega_i$ .
- O par elétron-buraco é espalhado para outro estado intermediário  $|b\rangle$  pela criação ou aniquilação de um fônon com energia  $\hbar\omega_0$ .
- Transição do estado  $|b\rangle$  para o estado  $|i\rangle$ : recombinação do par elétron-buraco mediante a emissão de um fóton com energia  $\hbar\omega_e$ .

Os elétrons mediam o espalhamento Raman por fônons, no entanto, eles permanecem inalterados após o processo, como pode-se ver no esquema da figura 2.5. Uma vez que as transições envolvem os elétrons são virtuais, eles não conservam a energia [Yu 1996].



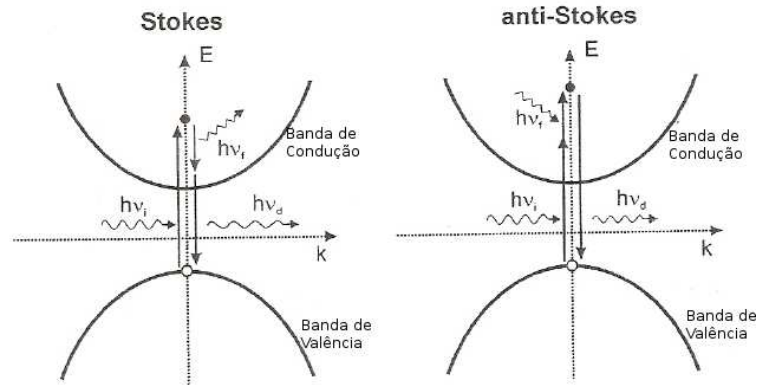


Figura 2.5: Um fóton incidente de energia  $h\nu$  cria um par elétron-buraco. O elétron é promovido para um nível virtual, onde emite ou absorve um fônon, logo se recombina com o buraco emitindo um fóton de menor ou maior energia. Se o fônon é emitido o processo se denomina Stokes e se o fônon é absorvido o processo se denomina anti-Stokes [Lanzillotti-Kimura 2009].

## 2.4 Fotoluminescência

Luminescência é o nome genérico dado para o processo de emissão espontânea de luz por átomos excitados em um material. O fenômeno da luminescência foi estudado extensivamente por G. Stokes no século XIX antes do advento da teoria quântica. A luminescência não pode ser descrita facilmente por parâmetros clássicos macroscópicos, porque a emissão espontânea é fundamentalmente um processo quântico [Fox 2001].

A sequência mais simples de eventos que podem ocorrer na luminescência é ilustrada na figura 2.6. O átomo é promovido para um estado excitado pela absorção de um fóton, então relaxa para um estado intermediário, e, finalmente, re-emite um fóton e retorna ao estado fundamental.

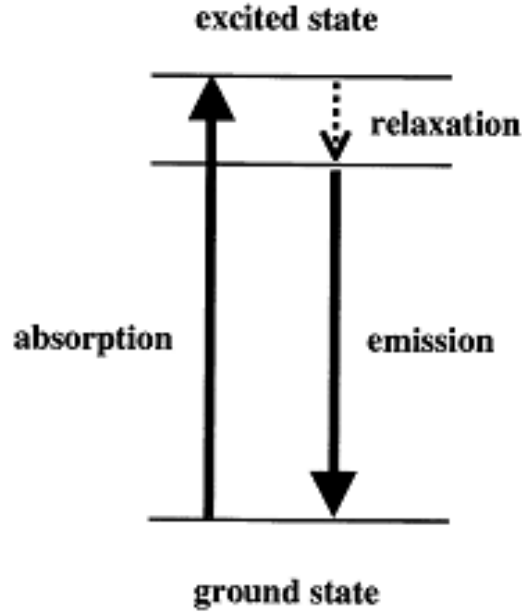


Figura 2.6: Processo de luminescência em um átomo. O átomo é promovido para um estado excitado pela absorção de um fóton, então relaxa para um estado intermediário, antes de re-emitir um fóton por emissão espontânea e retornar ao estado fundamental [Fox 2001].

Átomos emitem luz por emissão espontânea, quando os elétrons em um estado excitado retornam para um nível inferior mediante transições radiativas. A taxa de emissão espontânea para transições radiativas entre dois níveis é determinada pelo número de átomos no estado excitado e pelo chamado coeficiente  $A$  de Einstein, que fornece a probabilidade por unidade de tempo para que um elétron em um nível 2 decaia para o nível 1 mediante a emissão de um fóton. Se o nível superior tem uma população  $N$  no tempo  $t$ , a taxa de emissão radiativa é dada por [Fox 2001]:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{radiativa}} = -AN. \quad (2.13)$$

Resolvendo a equação obtém-se:

$$N(t) = N(0)e^{At} = N(0)e^{\left(\frac{-t}{\tau_R}\right)}, \quad (2.14)$$

onde  $\tau_R = A^{-1}$  é o tempo de vida radiativo da transição. A equação mostra que o número de átomos no estado excitado decai exponencialmente com uma constante de tempo  $\tau$  devido à emissão espontânea. O valor de  $\tau$  para uma transição pode variar de 1 ns a alguns ms.

A emissão radiativa não é o único mecanismo pelo qual os elétrons em um estado excitado podem retornar ao estado fundamental. O elétron pode, por exemplo, perder a sua energia de excitação na forma de calor emitindo fônons, ou pode transferir a energia para as impurezas ou defeitos chamados armadilhas. Esse processo de relaxamento é não radiativo. Se esses processos de relaxamento não radiativo ocorrem em uma escala de tempo menor do que as transições radiativas, pouquíssima luz será emitida.

A eficiência da luminescência  $\eta_R$ , algumas vezes também chamada eficiência quântica, pode ser calculada escrevendo a equação para a população do estado excitado quando os processos não radiativos são possíveis:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{total} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -N\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right). \quad (2.15)$$

Os dois termos no lado direito da equação (2.15) representam as taxas dos processos radiativo e não radiativo, respectivamente.  $\tau_{NR}$  é o tempo de vida não radiativo.  $\eta_R$  é dada pela razão entre a taxa de emissão radiativa e a taxa total de excitação. Ela é obtida dividindo a equação (2.13) pela equação (2.15):

$$\eta_R = \frac{AN}{N(1/\tau_R + 1/\tau_{NR})} = \frac{1}{1 + \tau_R/\tau_{NR}}, \quad (2.16)$$

onde foi usado o fato que  $A = \tau_R^{-1}$ . Se  $\tau_R \ll \tau_{NR}$ , então  $\eta_R$  se aproxima da unidade e a máxima quantidade possível de luz é emitida. Por outro lado, se  $\tau_R \gg \tau_{NR}$ , então  $\eta_R$  é muito pequeno e a emissão de luz é muito ineficiente. Portanto a eficiência da luminescência requer que o tempo de vida radiativa seja menor que o tempo de vida não radiativo.

Esses princípios são muito gerais e se aplicam a uma ampla gama de fenômenos de emissão luminosa em sólidos. A luminescência dos semicondutores merece atenção especial.

Em um semicondutor as bandas permitidas, que podem ser ocupadas por elétrons, são separadas por bandas proibidas (*gap*). A última banda ocupada é chamada banda de valência e a primeira banda vazia é a banda de condução.

No processo de luminescência, um fóton incidente com energia maior do que a energia da banda proibida (*gap*) promove elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando na primeira uma falta de elétron chamada buraco, ou seja, uma carga positiva (igual e oposta à do elétron). Os pares elétron-buraco relaxam e termalizam de forma não radiativa até estados de menor energia. Finalmente se recombinam emitindo fótons de menor energia do que a do fóton incidente. Se a termalização dos elétrons e buracos foi completa, a energia do fóton emitido depende somente dos estados final do elétron e do buraco nas bandas de valência e de condução respectivamente. Portanto, não correlacionados com a energia do fóton incidente, mas dependem apenas da estrutura de banda e dos níveis de energia da amostra [Valeur 2005]. Se a energia do fóton incidente é menor do que a energia de *gap* do semicondutor, não são criados pares elétron-buraco, e se diz que o fóton se encontra na região de transparência do material. A energia dos fótons emitidos traz informações dos *gaps* energéticos nos semicondutores, como também de outros efeitos na estrutura produzidos por defeitos, impurezas, etc.

Luminescência pode ocorrer por um certo número de mecanismos. Quando ocorre a re-emissão de luz após a absorção de um fóton com energia maior do que a energia de  $gap(E_g)$ , trata-se da fotoluminescência.

O diagrama de bandas correspondente ao processo de fotoluminescência em um material com *gap* indireto é mostrado na figura 2.7. Em um material com *gap* indireto, o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência estão em pontos diferentes na zona de Brillouin. A conservação do momento requer que um fônon deve ser emitido ou absorvido quando o fóton é emitido.

A emissão de ambos um fônon e um fóton durante a transição torna o processo de segunda ordem, com uma probabilidade de transição relativamente pequena. O tempo de vida radiativo é muito maior do que para transições diretas e de acordo com a equação 2.15 a eficiência da luminescência é pequena, devido a competição com a recombinação

não radiativa.

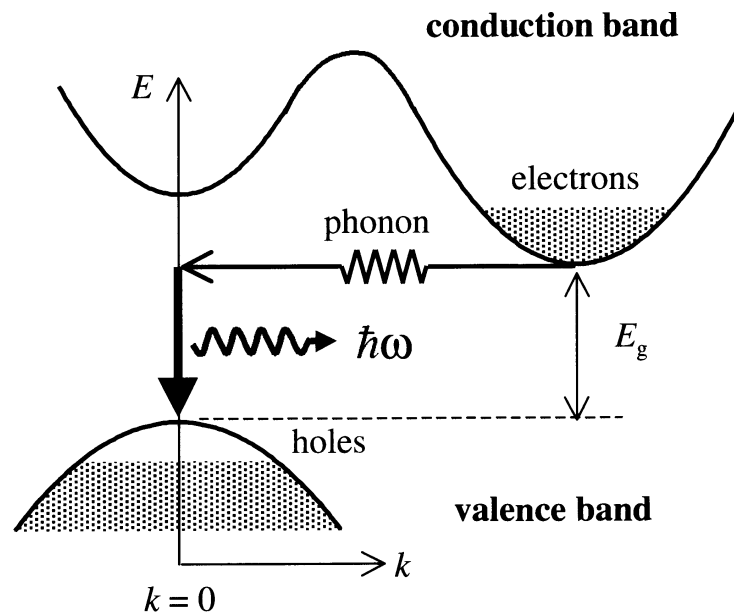


Figura 2.7: Diagrama esquemático dos processos que ocorrem durante a fotoluminescência em um semiconductor de *gap* indireto. A transição deve envolver a absorção ou a emissão de um fônon para que ocorra a conservação do momento [Fox 2001].

## Capítulo 3

# Materiais e Métodos - CeO<sub>2</sub>

### 3.1 Técnicas para a preparação das amostras

Algumas técnicas tem sido empregadas para a preparação de filmes de CeO<sub>2</sub>, como sol-gel, ablação a laser, MOCVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*), *RF sputtering*, spray pirólise, entre outras. A técnica de spray pirólise é uma das técnicas de deposição mais simples e de mais baixo custo para a produção de revestimentos de superfície em larga escala, usadas em aplicações industriais. É uma técnica bastante empregada para a obtenção de filmes finos semicondutores transparentes.

A técnica convencional está baseada na decomposição pirolítica de um material metálico dissolvido em uma solução, e este é então vaporizado sobre um substrato pré-aquecido. Esse método depende da hidrólise do metal sobre a superfície do substrato aquecido, geralmente de acordo com a seguinte reação [Hartnagel 1995]:



na qual M é qualquer metal hospedeiro, como Sn, In, Zn, etc. dos filmes de óxido.

Neste trabalho as amostras foram fabricadas usando uma modificação na técnica de spray pirólise com nebulizador ultrassônico. Essa modificação consiste na deposição do material sobre o substrato à temperatura ambiente, e posteriormente à deposição, a realização do tratamento térmico, pirólise, do material. O objetivo dessa modificação é reduzir ainda mais o custo desse tipo de experimento, sem a necessidade de um gás

carregador, pois não há a preocupação com a convecção térmica das partículas sobre o substrato [da Silva 2010].

Para obter amostras mais espessas foi utilizada a técnica de *drop casting*. Em *casting* o material a ser depositado está em estado líquido, geralmente em solução. Esse líquido é colocado sobre o substrato por diferentes meios que incluem *spin coating*, *drop casting*, *dip coating*, *spraying*. Deixa-se o solvente evaporar até que se tenha um filme fino no substrato. A espessura dos filmes crescidos por *casting* pode variar de apenas uma única monocamada molecular até dezenas de micrômetros [Zadeh 2008].

### 3.1.1 Descrição das amostras utilizadas

As amostras utilizadas neste trabalho consistem em filmes de óxido de cério crescidos sobre substrato de silício, utilizando como precursores cloreto de cério (III) heptahidratado ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e acetato de cério (III) hidratado ( $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Para a produção dos filmes, foram utilizadas as técnicas de spray pirólise e deposição por *drop-casting*. As amostras foram produzidas em nosso grupo por Thiago Gomes da Silva, cujo objetivo era obter óxido de cério a partir de uma reação de pirólise dos sais orgânicos cloreto de cério (III) heptahidratado e acetato de cério (III) hidratado, bem como a caracterização morfológica e estrutural das amostras produzidas.

A tabela 3.1 mostra um resumo das informações a respeito das amostras utilizadas neste trabalho.

Utilizou-se a técnica de *drop casting* com o intuito de produzir amostras mais espessas. Para tal, foram depositadas 6 gotas de 5  $\mu\text{L}$  cada, com tempo de 5 s de tratamento térmico a 600 °C, entre cada gota. A tabela 3.2 mostra um resumo das informações a respeito das amostras produzidas por drop-casting.

Tabela 3.1: Descrição das amostras utilizadas neste estudo. Essas amostras foram produzidas por spray pirólise. A coluna temperatura se refere à temperatura de tratamento térmico e a coluna tempo se refere ao tempo de tratamento térmico.

Amostra	Precursor	Concentração (M)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	$\text{CeCl}_3$	0,30	600	1
2		0,30	600	1
3		0,30	600	4
4		0,30	600	4
5		0,30	330	1
6		0,30	330	1
7		0,07	330	1
8		0,07	600	1
9		0,30	330	4
10		0,07	330	4
11		0,15	330	4
12		0,15	600	1
13		0,07	600	4
14		0,15	600	4
15		0,15	330	1
16	$\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	0,30	330	1
17		0,15	330	1
18		0,07	330	1
19		0,30	330	4
20		0,15	330	4
21		0,07	330	4
22		0,30	600	1
23		0,15	600	1
24		0,07	600	1
25		0,30	600	4
26		0,15	600	4
27		0,07	600	4



Tabela 3.2: Descrição das amostras utilizadas neste estudo. Essas amostras foram produzidas por *drop-casting*. A coluna temperatura se refere à temperatura de tratamento térmico e a coluna tempo se refere ao tempo de tratamento térmico.

Amostra	Precursor	Concentração (M)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
28	CeCl <sub>3</sub>	0,30	600	4
29		0,30	600	4
30		0,15	600	4
31		0,15	600	4
32	Ce(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	0,30	600	4
33		0,15	600	4
34		0,07	600	4

### 3.1.2 Preparação das amostras

#### Limpeza do substrato

Durante a preparação das amostras, uma das etapas de extrema importância é a limpeza do substrato de silício, visto ser necessária a não contaminação desse com resíduos ou substâncias orgânicas, para que seja possível a produção de amostras com bom padrão de reprodutibilidade e com boas características químicas e morfológicas.

O processo de limpeza do substrato consiste na remoção de resíduos orgânicos e inorgânicos presentes na superfície desse. Para as amostras produzidas por spray pirólise, o processo de limpeza do substrato consistiu em mergulhá-lo por aproximadamente 5 minutos em acetona CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> grau P.A., indústria Labsynth, para a remoção dos resíduos orgânicos, em seguida em álcool isopropílico (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH, grau P.A., da mesma indústria, o qual agiu como um removedor de resíduos inorgânicos e da acetona restante no substrato, uma vez livre desses contaminantes, os substratos foram enxaguados em água ultrapura mili-Q e deixados secar à temperatura e pressão ambientes, e, por fim, os substratos foram mergulhados durante 15 s em uma solução de 40 % de ácido fluorídrico

(HF) para a remoção da camada de óxido nativo  $\text{SiO}_2$  presente na superfície do silício. Além de remover o óxido esse procedimento torna a superfície do silício passivada ao deixar as ligações pendentes na superfície saturadas por átomos de hidrogênio [da Silva 2010].

Para as amostras produzidas por *drop casting* o processo de limpeza do substrato foi similar ao descrito anteriormente, exceto que nesse caso o substrato não foi mergulhado em ácido fluorídrico, conservando assim a camada de óxido nativo.

### Concentrações utilizadas

Foram usados dois precursores para a obtenção do óxido de cério, o cloreto de cério heptahidratado ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e o acetato de cério hidratado  $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . As massas moleculares foram calculadas pela soma das massas atômicas de suas fórmulas mínimas. No caso do cloreto de cério, esse valor é de P.M. 372,466 u.m.a, o que corresponde à massa de um mol desse material e no caso do acetato de cério esse valor é de P.M. 317,26 u.m.a. A concentração molar **M** de uma solução corresponde à quantidade de moles de soluto por litros de reagente, cuja dimensão é de [moles/litro]. A equivalência de mols em gramas corresponde a 1 mol de cloreto de cério= 372,466 gramas e 1 mol de acetato de cério= 317,26 gramas. Utilizou-se três concentrações para cada precursor. Para o cloreto de cério tem-se: 2,79 g diluídos em 25 mL de água, o que corresponde a uma concentração molar de 0,3 M; 1,395 g diluídos em 25 mL de água, o que corresponde a uma concentração molar de 0,15 M e 0,651 g diluídos em 25 mL de água, o que corresponde a uma concentração molar de 0,07 M. No caso do acetato de cério, para as mesmas concentrações do cloreto de cério, tem-se: 2,37 g diluídos em 25 mL de água, 0,79 g diluídos em 25 mL de água e 0,553 g diluídos em 25 mL de água, respectivamente.

### Deposição dos filmes

Para a obtenção dos filmes produzidos por spray pirólise, foram utilizadas três concentrações diferentes dos dois precursores: 0,07 M, 0,15 M e 0,30 M. Todas as deposições foram realizadas imediatamente após a limpeza do substrato e com esses à temperatura ambiente. Para todas as amostras o tempo de deposição foi de 1h. Após a deposição das

soluções e a evaporação espontânea do solvente, foram realizados os tratamentos térmicos. Foram escolhidas duas temperaturas para o tratamento térmico das amostras, 330 °C e 600 °C. Essas temperaturas foram escolhidas com base nos resultados de termogravimetria e de análise térmica diferencial, resultados estes mostrados na próxima seção deste capítulo. Os tempos de tratamento térmico das amostras foram 1 h e 4 h.

As amostras passaram por tratamento térmico em atmosfera de cloreto de cério, para aquelas que o tinham como precursor. Durante o tratamento térmico foram colocados 2,0 g de cloreto de cério, em forma de pó, junto ao forno tubular e próximo ao substrato. O mesmo procedimento foi realizado para os filmes produzidos a partir do acetato de cério. O tratamento térmico em atmosfera do precursor apresenta a vantagem de produzir uma deposição adicional por parte do que evapora do pó presente no forno, e com isso o tamanho médio do cristalito é maior, produzindo assim filmes com maior cristalinidade [da Silva 2010].

Para as amostras produzidas por *drop-casting*, foram utilizados substratos com aproximadamente 1 cm x 1 cm. Gotas com volume de 5  $\mu\text{L}$  foram pingadas no centro do substrato. Em seguida, as amostras foram levadas ao forno à temperatura de 600 °C durante alguns segundos apenas, tempo necessário somente para a evaporação do excesso de solvente. Logo após uma nova gota foi depositada e assim sucessivamente, até que 6 gotas fossem depositadas. Essa quantidade de gotas mostrou-se suficiente para que um filme espesso e homogêneo fosse produzido. Utilizaram-se as concentrações de 0,30 M e 0,15 M de cloreto de cério e 0,30 M, 0,15 M e 0,07 M de acetato de cério. Finalmente, os filmes foram submetidos a tratamento térmico à 600 °C durante 4 h. A temperatura e o tempo de tratamento térmico foram escolhidos com base nos resultados de espectroscopia Raman, mostrados no capítulo 4.

## 3.2 Métodos de Caracterização

### 3.2.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial Simultânea (SDTA)

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise composicional de amostras, usando como parâmetro de medida a porcentagem de massa ganha ou perdida por essa amostra em função da temperatura (aquecimento ou resfriamento) ou do tempo, através de uma termobalança. Essa técnica de medida é empregada normalmente em estudos de absorção, dessorção, decomposição, oxidação, taxas de sublimação, etc., e tem por objetivo a análise da estabilidade térmica e dinâmica da decomposição de uma amostra para uma variação de temperatura ou para um intervalo de tempo. No entanto, processos nos quais não ocorre mudança de massa, como por exemplo, dissociação, fusão, etc, não são detectados por TG, e por isso, medidas de calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC), obtidas em condições idênticas da TG, podem ajudar na interpretação dos processos térmicos [Ionashiro 2005].

A caracterização por DSC indica possíveis cristalizações e a formação de novos materiais durante a medida de termogravimetria. Algumas técnicas semelhantes à DSC são também bastante empregadas no estudo desses processos termoquímicos, entre elas a Análise Térmica Diferencial (*Differential Thermal Analysis* - DTA) e a Análise Térmica Diferencial Simultânea (*Simultaneous Differential Thermal Analysis* - STDA).

A Análise Térmica Diferencial consiste em obter informações sobre os processos térmicos que ocorrem em uma amostra, em função da variação de temperatura sofrida pela mesma, simultaneamente à análise termogravimétrica.

Medidas de TG-STDA foram feitas para uma amostra de cloreto de cério com massa inicial de 64,5744 mg, variando a temperatura de 30 °C a 800 °C, a uma taxa de 5 °C/min e em atmosfera de O<sub>2</sub>, sobre um fluxo constante de 150 μL de O<sub>2</sub>/min. Foi utilizada a atmosfera controlada de O<sub>2</sub> para termos a máxima quantidade de óxido possível. O mesmo procedimento foi repetido para uma massa de inicial de 27,8683 mg de acetato de cério. Essas medidas foram feitas usando um TG/STDA 851e METTLER-

TOLEDO, do Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da UFPR.

Termogravimetria e análise térmica diferencial foram empregadas neste trabalho para auxiliar na escolha das temperaturas de tratamento térmico a que as amostras seriam submetidas. A figura 3.1 mostra os gráficos simultâneos de TG-STDAs do cloreto de cério.

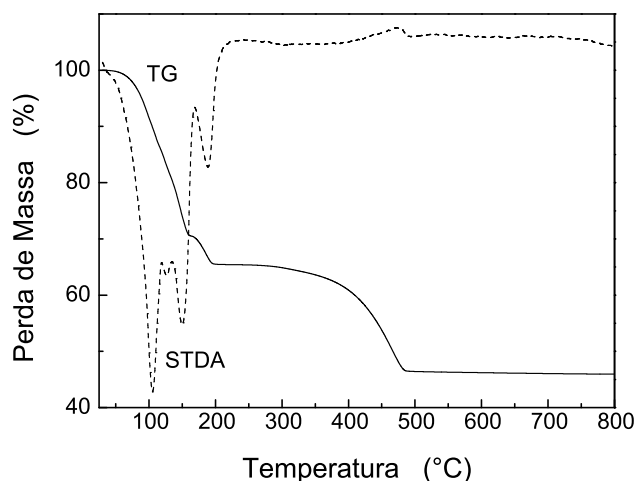


Figura 3.1: Análise de TG-SDTA do cloreto de cério heptahidratado para uma variação de temperatura de 30 - 800 °C aumentada à uma taxa de 5 °C/min. As escalas de porcentagem dos gráficos correspondem a TG (curva em preto) e a SDTA (curva pontilhada) da amostra. Na curva SDTA os processos endotérmicos são representados por vales, enquanto que processos exotérmicos são representados por picos.

Analisando essa figura, verifica-se na curva de TG que a primeira perda de massa começa a partir de 50 °C e se estende até por volta de 196 °C. Neste intervalo, 35% do valor inicial da massa é perdida. Enquanto isso, pode-se observar na curva de SDTA a formação de 4 picos endotérmicos. O primeiro processo endotérmico começa já a 50 °C e se estende até 105 °C. Esse primeiro processo está relacionado à evaporação da água na superfície do cristal de cloreto, e também ao início da desidratação do cristal, causada pela evaporação de algumas das 7 moléculas de água intrínsecas. Os outros três picos continuam sob investigação, mas acredita-se que estão relacionados à evaporação das demais moléculas intrínsecas, as quais possivelmente estão mais fortemente ligadas ao

cloreto de cério e que, por isso, necessitam mais energia térmica para romper as ligações químicas e evaporar. Um dos principais obstáculos para a determinação dessas fases intermediárias do cloreto de cério está no fato dele ser altamente higroscópico, ou seja, pode absorver uma pequena quantidade de moléculas de água e  $\text{CO}_2$  da atmosfera, para essas temperaturas intermediárias. Quinze minutos em ar atmosférico já são suficientes para que as amostras tratadas a essas temperaturas (entre 50 - 200 °C) hidratem novamente. Inclusive o sal de cloreto de cério à temperatura ambiente hidrata muito rapidamente. Continuando a análise termogravimétrica, uma nova perda de massa surge, começando em aproximadamente 270 °C e se estendendo até 470 °C, reduzindo em mais 20% a massa inicial, totalizando uma perda de 55% da massa inicial. Ao mesmo tempo, nota-se o aparecimento de um pico exotérmico na curva de SDTA, com máximo em 475 °C e, a partir daí, ambas as curvas se mantêm relativamente constantes. Esse pico exotérmico é característico de uma mudança de fase (formação do óxido de cério), pois está acompanhado de uma perda de massa. Por isso, decidiu-se produzir filmes de cloreto de cério nas temperaturas de 330 °C e 600 °C, antes desse pico exotérmico e outra logo após. Dessa maneira foram obtidas amostras do óxido de cério com qualidade cristalina diferentes.

Gráficos simultâneos de TG-SDTA do acetato de cério são mostradas na figura 3.2.

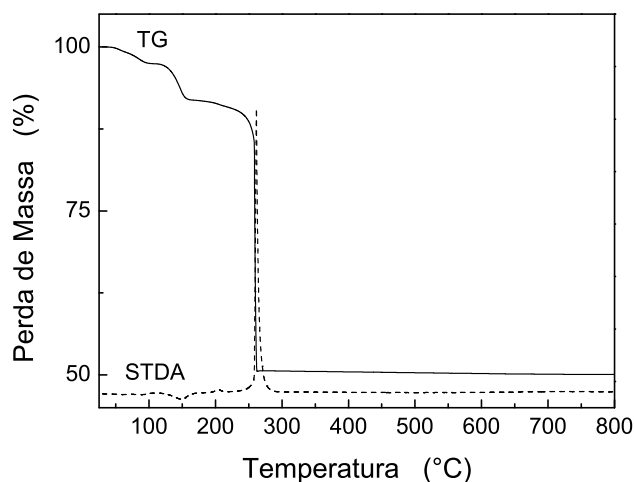


Figura 3.2: Análise de TG-SDTA do acetato de cério heptahidratado para uma variação de temperatura de 30 - 800 °C aumentada à uma taxa de 5 °C/min. As escalas de porcentagem dos gráficos correspondem a TG (curva em preto) e a SDTA (curva pontilhada) da amostra. Na curva SDTA os processos endotérmicos são representados por vales, enquanto que processos exotérmicos são representados por picos.

Para esse reagente, percebe-se da curva de TG que ele sofre uma pequena perda de massa a partir de 50 °C, fazendo referência a dois picos endotérmicos em 60 °C e 86 °C na curva de SDTA, reduzindo em 2% a massa inicial, o que corresponde à eliminação de nitrogênio e de água presentes na superfície do pó de acetato. O pico endotérmico em 149 °C é devido à desidratação da molécula de acetato, tornando o cristal anidro. Em 204 °C a curva SDTA exibe um pico exotérmico, sem perda de massa, referente à cristalização do acetato anidro de cério (III) na forma amorfa [Gallage 2009]. O pico exotérmico intenso por volta de 261 °C, acompanhado de uma rápida perda de massa referente à decomposição do acetato anidro de cério. A perda de massa obtida para a decomposição do precursor foi de aproximadamente 48,37% a partir da curva de TG.

Os dados de análise térmica indicam claramente que a decomposição ocorre em aproximadamente 261 °C. A ausência de picos após o pico mais intenso na curva de SDTA ( $\sim 261$  °C) indica que o processo de cristalização também ocorre à mesma temperatura

ao mesmo tempo que o processo de decomposição.

### 3.2.2 Difração de Raios X

De uma maneira geral, pode-se afirmar que todas as propriedades de um sólido cristalino se relacionam de um modo ou de outro à sua estrutura cristalina. A técnica mais comum usada para a determinação destas estruturas é a difração de raios X. Esta radiação possui comprimento de onda da mesma ordem do espaçamento entre os átomos de um cristal. A difração de raios X pode ser usada não apenas para a determinação da cristalinidade e da análise estrutural, mas pode, também, ser empregada para estudar a estrutura de agregados policristalinos, determinação do diagrama de fase de ligas metálicas ou ligas metal-não metal, obtenção indireta do parâmetro de rede por meio da distância interplanar, estimar o tamanho de grão e espessura de filmes, análise quantitativa de fases, transformação de ordem-desordem em materiais e cálculo de tensão residual [Oliveira 2005]. Neste trabalho a técnica de difração de raios X foi empregada para a observação da cristalinidade dos filmes.

Em 1913 W. L. Bragg deu uma explicação simples para a difração de raios X por cristais. Nesses materiais, para certos comprimentos de onda bem definidos e direções incidentes, picos intensos (agora conhecidos como picos de Bragg) de radiação espalhada foram observados. Suponha que as ondas incidentes são refletidas especularmente por planos paralelos de átomos no cristal, com cada plano refletindo apenas uma fração muito pequena da radiação, como um espelho levemente prateado. Na reflexão especular, o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão. Os feixes difratados são encontrados quando as reflexões de planos paralelos de átomos interferem construtivamente, como mostrado na figura 3.3 [Ashcroft 1976].



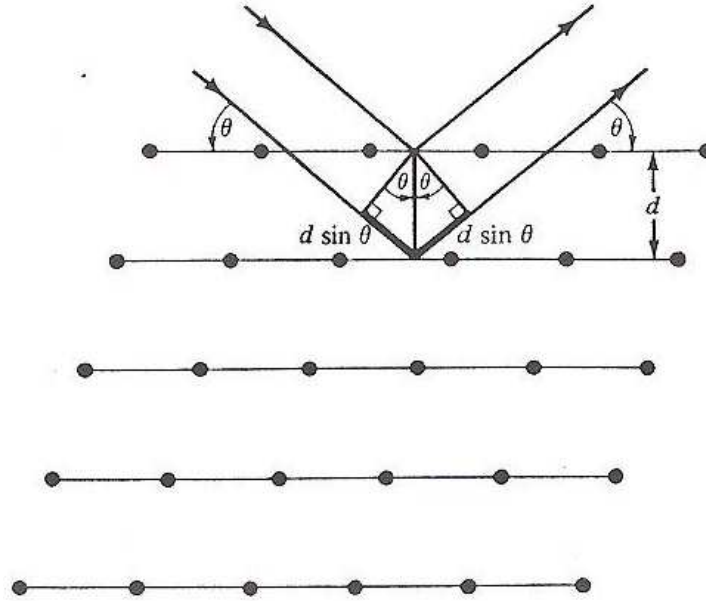


Figura 3.3: Reflexão de um feixe de raios X por planos de um cristal, separados por uma distância  $d$ . Os raios incidente e refletido são mostrados para dois planos vizinhos. O feixe incidente faz um ângulo  $\theta$  com a superfície do plano [Ashcroft 1976].

Considere planos paralelos da rede espaçados uma distância  $d$ . A diferença de caminho para raios refletidos por dois plano adjacentes é

$$2d \sin \theta, \quad (3.2)$$

onde  $\theta$  é medido no plano. Interferência construtiva da radiação para planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho é um múltiplo inteiro  $n$  do comprimento de onda  $\lambda$ , levando a condição de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (3.3)$$

onde o número inteiro  $n$  é conhecido como a ordem da reflexão correspondente.

Em um experimento de difração simples, a amostra é girada em relação à direção do feixe incidente, e o ângulo  $\theta$  é varrido até que a equação anterior seja satisfeita. Os picos no difratograma são então indexados de acordo com o conjunto de planos que os geram, e as distâncias interplanares, parâmetros de rede, etc., podem ser obtidos [Oliveira 2005].

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) da UFPR, utilizando um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-7000. Apenas varreduras de  $\theta-2\theta$  foram realizadas utilizando a geometria de Bragg-Brentano. Foi utilizada radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda_{\text{Cu}}=1,5418 \text{ \AA}$ ) e o tubo de raios X foi operado com uma tensão de 40 kV e uma corrente de 20 mA. O intervalo de varredura foi de  $20^\circ$ - $68^\circ$  e todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

Os difratogramas de amostras obtidas a partir dos dois precursores são mostrados nas figuras 3.4.

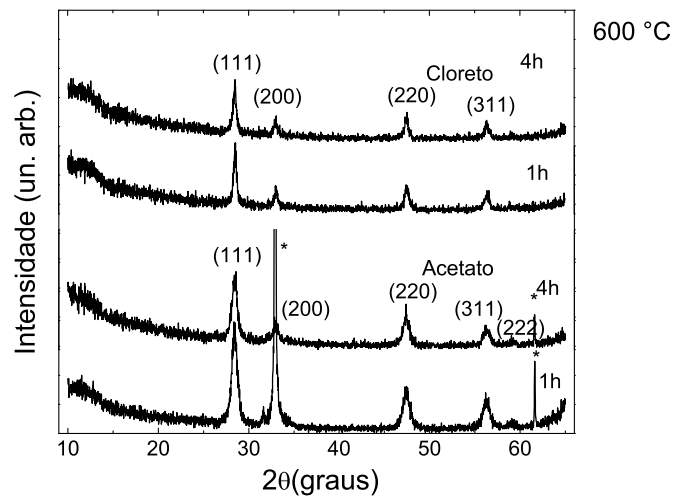


Figura 3.4: Difratogramas das amostras de óxido de cério  $\text{CeO}_2$  produzidas a partir dos precursores cloreto de cério e acetato de cério, para a temperatura de tratamento térmico  $600^\circ\text{C}$  e para os tempos de tratamento térmico 1h e 4 h. Os difratogramas foram obtidos à temperatura ambiente.

Os difratogramas da figura 3.4 apresentam picos bem definidos, os quais correspondem aos planos da estrutura cúbica do tipo fluorita do  $\text{CeO}_2$ , identificados utilizando os dados padrões JCPDS 34-0394. Os picos adicionais identificados com o símbolo \* correspondem aos picos de difração do substrato de Si.

### 3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, engenharia, química, metalurgia, física, entre outras áreas. A microscopia eletrônica de varredura é uma das técnicas mais versáteis disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida para a observação das amostras. Outra característica importante da microscopia eletrônica de varredura é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo.

O princípio da microscopia eletrônica de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um *spot* menor que 4 nm. Interagindo com a amostra, o feixe produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo [Dedavid 2007].

Neste trabalho foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6360-LV, instalado junto ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. O microscópio foi operado em 15 kV.

### 3.2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman, por meio do espalhamento inelástico da luz, investiga vibrações moleculares e da rede cristalina de um sólido, e por essa razão é sensível à composição, ligações químicas, ambiente molecular, fase e estrutura cristalina da amostra. Essas características fazem deste, um método singular para identificar de maneira não ambígua, gases, líquidos, soluções e sólidos amorfos e cristalinos.

Essa técnica é vista como possuidora de vantagens únicas sobre outras técnicas de análise de amostras, como sua especificidade molecular; é uma técnica rápida e não destrutiva e seu estudo, estando situado principalmente na faixa do visível, faz com que não seja necessária nenhuma preparação especial das amostras, além de alta resolução espacial ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) e espectral ( $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ ).

Os espectros Raman foram obtidos à temperatura ambiente com o sistema Raman Renishaw RM 1000, do Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Química da UFPR, equipado com um detector CCD refrigerado a ar, acoplado a um microscópio Leica. Foi usado um laser de  $\text{Ar}^+$  com comprimento de onda de 514 nm como fonte de excitação, com potência máxima de 20 mW e este foi focalizado na amostra com potência de 3 mW e 0,17 mW, através de uma objetiva de 50 X. Como o diâmetro do ponto de focalização do laser na amostra é 5  $\mu\text{m}$ , nesta condição a densidade de potência na amostra foi de  $\sim 15 \text{ kW/cm}^2$  e de  $\sim 0,9 \text{ kW/cm}^2$ , respectivamente.

Os espectros foram obtidos com 10 varreduras de acumulação de dados e o tempo de varredura foi 10 s. O intervalo espectral analisado foi entre  $200 \text{ cm}^{-1}$  até  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.5 Fotoluminescência

A fotoluminescência é um dos principais métodos não destrutivos de caracterização óptica de uma amostra. Sua grande eficiência faz com que ela seja empregada para a determinação de estados quânticos eletrônicos de materiais, análise da energia da banda proibida (gap) e de ligação do par elétron-buraco, ou seja, a energia do éxciton em semicondutores.

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos à temperatura ambiente no Grupo

de Propriedades Ópticas (GPO) do Departamento de Física da Matéria Condensada da UNICAMP. Os espectros de fotoluminescência foram registrados com um espectrômetro Andor-Idus Shamrock sr-303i. Um laser contínuo de He-Cd, com linhas de emissão no ultravioleta em  $\lambda = 325$  nm e  $\lambda = 442$  nm, foi utilizado como fonte de excitação, sendo o comprimento de onda de 325 nm (energia do fóton  $h\nu = 3,81$  eV) o mais adequado. Também foi utilizado um filtro de linha para 325 nm para filtrar eventuais linhas espúrias da cavidade do laser. A potência do laser foi 1,7 mW. A resolução do equipamento para essas condições de medida foi 0,01 eV. As ópticas de focalização e de coleção foram feitas por lentes de quartzo para evitar a absorção do sinal pelas lentes. A lente de focalização do laser na amostra tem distância focal de 10 cm, e a lente de coleção da luz proveniente da amostra tem distância focal de 12,5 cm. As fendas de entrada utilizadas para a luz espalhada foram de 500  $\mu\text{m}$  e 1000  $\mu\text{m}$ . O detector utilizado foi um CCD de Si de 1024 x 128 pixels, resfriado a  $-50^\circ\text{C}$  num sistema Peltier de duplo estágio.

Os sinais de fotoluminescência foram coletados dentro do intervalo espectral de 350 nm a 700 nm. Este intervalo foi escolhido em função do comprimento de onda do laser utilizado e da grade de difração utilizada (2400 linhas/mm, com blaze holográfico). Para a maioria das amostras, os espectros foram obtidos com 5 varreduras de acumulação de dados e o tempo de varredura foi 1 s ou 5 s. No caso das amostras onde o sinal era pouco intenso, foram obtidos espectros com 10 varreduras de acumulação de dados e o tempo de varredura foi de 5 s ou 10 s.

### 3.2.6 Magnetometria de Gradiente de Força Alternante (AGFM)

O Magnetômetro de Gradiente de Força Alternante (*Alternating Gradient Force Magnetometer* - (AGFM)) é um dispositivo capaz de medir variações no momento magnético com alta sensibilidade ( $\approx 10^{-9} \text{Am}^2$ ). Através dele é possível realizar medidas de magnetização em filmes com espessuras da ordem de 1 nm. Sendo um equipamento mais sensível que um VSM (Magnetômetro de Amostra Vibrante - *Vibrating Sample Magnetometer*) convencional, ele pode traçar curvas de histerese mais rapidamente que um SQUID (Dispositivo de Interferência Quântica Supercondutor - *Superconducting Quantum Inter-*

*ference Device*). Seu princípio de funcionamento se baseia na força sofrida por momento magnético quando submetido a um gradiente de campo magnético [Flanders 1988].

O AGFM utilizado na caracterização magnética das amostras de óxido de cério estudadas neste trabalho não é um equipamento comercial, mas foi produzido pelo Laboratório de Magnetismo (LAM) da UFRGS, onde as medidas foram realizadas. A figura 3.5 mostra esquematicamente a configuração do equipamento. Ele é constituído basicamente por uma haste, uma cápsula protetora, um eletroímã e pequenas bobinas de gradiente. A haste é formada por um tubo capilar de vidro. Em uma de suas extremidades encontra-se um pedaço retangular de vidro, que serve como porta-amostra, enquanto na outra tem-se um elemento de material piezoelétrico colado a um suporte plástico. Pequenos fios de cobre são soldados ao piezoelétrico e o conectam ao suporte plástico, onde se encontram coletores para a leitura do sinal elétrico [de Oliveira 2011].

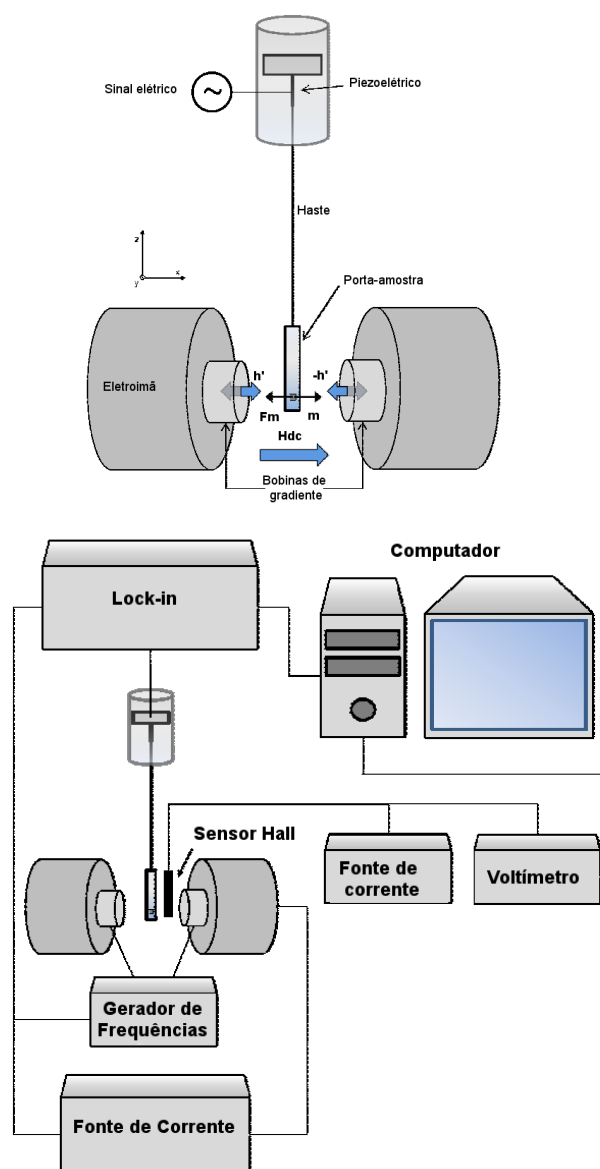


Figura 3.5: Configuração esquemática do AGFM e diagrama de blocos do AGFM [de Oliveira 2011].

A cápsula envolve a haste e serve para protegê-la contra choques mecânicos e interferências eletromagnéticas. Ela possui um conector, ligado aos coletores da haste, utilizado para transferir o sinal elétrico produzido pelo piezoelétrico até um amplificador *lock-in*, onde ele é lido.

Para que uma medida seja realizada, coloca-se uma amostra magnética na extre-

midade da haste, onde se encontra o suporte de vidro, fixando-a com graxa de vácuo. Na outra extremidade da haste o material piezoelétrico está incorporado. A amostra é então magnetizada por um campo magnético DC,  $H_{DC}$ , produzido pelas bobinas do eletroímã.

Simultaneamente ela é submetida a um campo alternado, proveniente das bobinas de gradiente. Estas pequenas bobinas são configuradas de forma a produzirem campos em sentidos opostos  $h'$ , produzindo um gradiente de campo magnético. A aplicação de tal gradiente alternado gera uma força  $F_m$  na amostra, também alternada, que causa uma deflexão na haste e, conseqüentemente, produz uma diferença de potencial no piezoelétrico. O sinal elétrico produzido é proporcional à magnitude do gradiente de campo e à componente da magnetização da amostra na direção do campo  $H_{DC}$ . Conhecendo o valor do gradiente alternado, pode-se obter informação sobre a magnetização da amostra. Procura-se aplicar o gradiente de campo na mesma frequência da ressonância mecânica do sistema (piezoelétrico, haste, porta-amostra e amostra), aumentando a amplitude de oscilação da haste e maximizando o sinal de saída. Pode-se assim traçar curvas de histerese magnética, bastando apenas variar  $H_{DC}$ , responsável pela magnetização da amostra. É importante notar que o equipamento não fornece uma medida absoluta de magnetização, apenas um sinal elétrico proporcional a esta quantidade.

Além dos componentes citados anteriormente, uma fonte de corrente e um multímetro, juntamente com um sensor Hall, são utilizados para medir  $H_{DC}$ . As bobinas responsáveis pelo gradiente de campo são alimentados por um gerador de funções que conecta-se também ao *lock-in*. Através desta comunicação as fases do amplificador e dos sistema permanecem iguais durante uma medida. O *lock-in* além de executar a leitura do sinal proveniente do piezoelétrico, controla a fonte de alimentação de bobinas que magnetizam a amostra. Finalmente, os dados são recebidos por um computador, onde são armazenados e processados.

Dada a extrema sensibilidade do equipamento uma câmara protetora é usada para envolvê-lo. Esta é dotada de um sistema anti-vibração e de isolamento acústico, evitando que ruídos do ambiente perturbem as medições.



### 3.2.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS- *X rays Photoelectron Spectroscopy*)

XPS é uma técnica de espectroscopia na qual uma amostra absorve fótons de raios X de baixa energia, que fornecem energia para a emissão de elétrons denominados fotoelétrons. As fontes de raios X do XPS são normalmente as linhas Al K $_{\alpha}$  (1486,6 eV) ou Mg K $_{\alpha}$  (1253,6 eV), devido à sua largura de linha.

Os picos nos espectros de energia dos elétrons emitidos exibem um deslocamento com relação à energia do fóton incidente, correspondente à energia de ligação dos elétrons de caroço nos respectivos átomos [Yu 1996].

A profundidade de escape dos elétrons depende da sua energia. A profundidade de escape pode ser tão pequena quanto 5 Å para energias no intervalo de 50-100 eV [Yu 1996]. Dessa forma XPS é uma técnica que fornece dados sobre a composição atômica da superfície de uma amostra, permitindo a identificação elementar, bem como o estado químico dos átomos localizados na superfície da amostra.

Nos experimentos de XPS, a amostra deve ser mantida dentro de uma câmara de ultra alto vácuo (UHV - *ultra high vacuum*), pressão menor que  $10^{-9}$  Torr ( $< 10^{-7}$  Pa), para evitar a contaminação da superfície.

A figura 3.6 mostra um espectro XPS de inspeção total (*survey*) para uma amostra de CeO $_2$ .

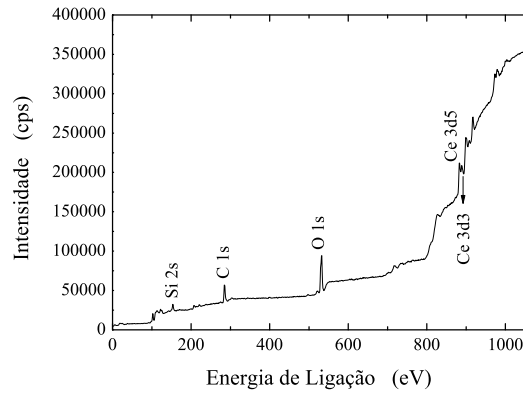


Figura 3.6: Espectro XPS de inspeção (*survey*) para um filme de  $\text{CeO}_2$ .

Nesta figura estão identificados os fotopicos do Si (substrato); Ce e O (filme depositado) e há também uma camada residual de C adsorvido na superfície. Observa-se que nesse espectro não há a presença de contaminantes, tais como Cl e S no filme depositado dentro do limite de sensibilidade que é  $\sim 0,5$  at %.

XPS é empregada para caracterizar o estado de oxidação do cério em filmes de  $\text{CeO}_2$ , visto que a flutuação da valência do Ce entre  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$  pode ser ilustrada a partir das formas únicas do sinal de XPS do Ce 3d.

A figura 3.7 apresenta o espectro do Ce3d da amostra mostrada na figura 3.6.

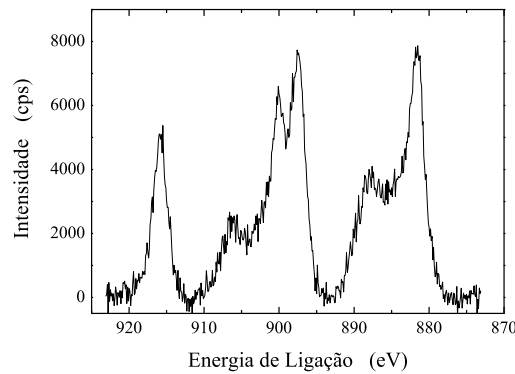


Figura 3.7: Espectro XPS do Ce3d para um filme de  $\text{CeO}_2$ .

Os dados foram tratados utilizando o software Origin<sup>®</sup> 8.0, em qual foi aplicado a subtração de linha de base para os dados. Todos os picos do gráfico foram ajustados empregando funções gaussianas para deconvoluir a superposição dos picos. As posições dos picos foram atribuídas de acordo com a literatura para o XPS do CeO<sub>2</sub> [Burroughs 1976], [Wang 2001]. Nas análises de XPS a escala de energia de ligação foi calibrada usando como referência o fotopico do C 1s (284,6 eV), com finalidade de corrigir eventuais mudanças em energia devido ao carregamento elétrico da amostra.

A seguir é apresentado um resumo dos detalhes mais importantes para a compreensão de um espectro XPS de filmes de CeO<sub>2</sub>, conforme apresentado por [Wang 2001].

Um espectro típico de XPS do Ce 3d típico é mostrado na figura 3.8.

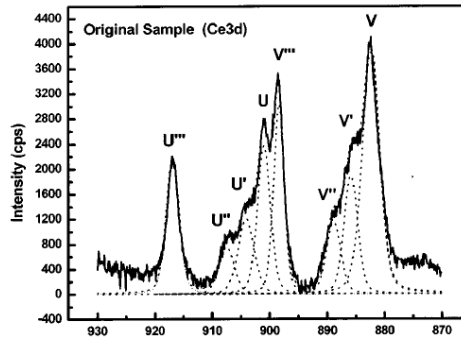


Figura 3.8: Espectro XPS do Ce3d para um filme de CeO<sub>2</sub>.

No espectro mostrado na figura anterior, observa-se a presença de oito picos distintos, rotulados de acordo com a convenção estabelecida por Burroughs *et al* [Burroughs 1976], como U, U'', U''', V, V'' e V''', todos referentes ao desdobramento spin-órbita dos fotoelétrons 3d<sub>3/2</sub> e 3d<sub>5/2</sub>, respectivamente. Esses picos são característicos do estado final Ce 3d do Ce (IV). Na mesma figura tem-se os picos identificados como U' e V' (em 904,2 eV e 885,9 eV), que se referem ao desdobramento spin-órbita dos fotoelétrons 3d<sub>3/2</sub> e 3d<sub>5/2</sub>, respectivamente, presentes no estado final do Ce 3d do Ce (III).

A alta energia de ligação do duplete U'''/V''' posicionados nas energias de ligação 916,9 eV e 898,4 eV são atribuídos ao estado final do cério Ce(IV) 3d<sup>9</sup> 4f<sup>0</sup> O2p<sup>6</sup>. De acordo com estudos experimentais, a alta energia de ligação do pico U''' é o que melhor

caracteriza a distinção entre o Ce(IV) e o Ce(III). Cabe ressaltar que esses picos,  $U'''$  e  $V'''$ , não são observados no  $Ce_2O_3$ .

O duplete  $U''/V''$  posicionado em 907,5 eV/888,9 eV é atribuído ao estado de hibridização do Ce(IV)  $3d^9 4f^1 O2p^5$ , enquanto o duplete  $U/V$  posicionado em 901,0 eV/882,3 eV corresponde ao estado  $3d^9 4f^2 O2p^4$  do Ce(IV). A ausência dos picos do duplete  $U^0/V^0$  (correspondente ao estado final  $3d^9 4f^1 O2p^6$  do Ce(III)) no espectro XPS do Ce 3d, indica que o filme de  $CeO_2$  consiste principalmente no estado de oxidação do Ce(IV).

Como as características principais dos estados Ce(III) são provenientes das contribuições de  $U^0$ ,  $V^0$ ,  $U'$  e  $V'$ , é possível determinar a razão entre o Ce(IV) e o Ce(III) e dessa forma estimar a estequiometria do óxido de cério:

$$Ce(III) = \frac{(U_0 + V_0 + V' + U')}{[(U_0 + V_0) + \sum_{n'}(U^{n'} + V^{n'})]}, \quad (3.4)$$

onde  $n'$  é para todos os estados. Usando esse método as áreas ajustadas dos picos nos espectros de XPS podem ser usadas para estimar as contribuições de CeIII e CeIV para os filmes.

Todas as medidas de XPS foram realizadas utilizando um sistema comercial VG ESCA3000 equipado com fontes de raios X de Mg (1253,6 eV), e Al (1486,6 eV) e um analisador de energia de hemisfério com uma resolução de 0,8 eV para um ângulo de emissão de 45°. Esse equipamento está instalado no Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) da UFPR.

## Capítulo 4

# Resultados e Discussões - CeO<sub>2</sub>

Iniciamos o estudo das propriedades ópticas e magnéticas do óxido de cério. Como comentado no capítulo 3, nosso objetivo é determinar qual o melhor precursor (cloreto ou acetato de cério) e qual a melhor condição de fabricação para obter filmes com a melhor qualidade óptica possível. As imagens de microscopia eletrônica de varredura, bem como os resultados obtidos através das técnicas de espectroscopia Raman, fotoluminescência (PL), magnetometria AGFM e XPS são apresentados e discutidos neste capítulo.

### 4.1 Imagens de MEV

Como já mencionado no capítulo 3, a morfologia das amostras foi analisada usando microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na figura 4.1 são apresentadas imagens de MEV, realizadas para um filme obtidos a partir de cloreto de cério, por *drop-casting* e para dois filmes de CeO<sub>2</sub>, obtidos a partir de cloreto de cério e de acetato de cério, por spray pirólise.

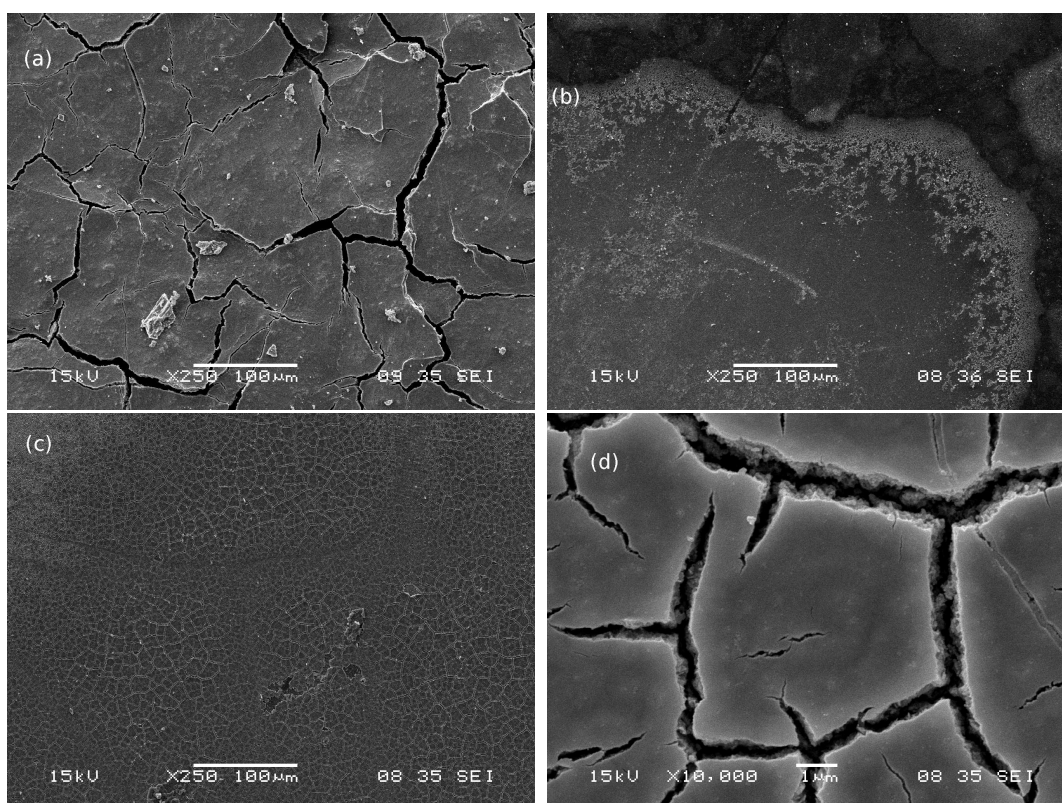


Figura 4.1: Imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um filme de  $\text{CeO}_2$  obtido a partir de cloreto de cério, por *drop-casting* (a) e para dois filmes de  $\text{CeO}_2$  obtidos a partir de cloreto de cério por spray pirólise (b) e de acetato de cério por spray pirólise (c) e (d).

A morfologia dos filmes de  $\text{CeO}_2$  mostra uma boa cobertura do substrato pelo filme, apesar do surgimento de algumas trincas geradas pelo tratamento térmico. Medidas de perfilometria dessas amostras foram realizadas de maneira a obter a espessura desses filmes e foi encontrado um valor médio de  $0,5 \mu\text{m}$  para as amostras produzidas por spray pirólise e  $5 \mu\text{m}$  para a amostra produzida por *drop-casting*. Foi obtido um valor médio, pois se trata de um filme bastante rugoso.

## 4.2 Espectroscopia Raman

Como visto na seção 3.2.3 a espectroscopia Raman fornece, entre outras, informações sobre vibrações da rede cristalina de um sólido a partir da identificação das regiões espectrais e frequências características em termos dos modos vibracionais.

Todos os espectros mostrados nessa seção foram obtidos à temperatura ambiente e com potência do laser na amostra igual a 3 mW. A figura 4.2 mostra os espectros Raman dos filmes de  $\text{CeO}_2$  produzidos por spray pirólise a partir do cloreto de cério.

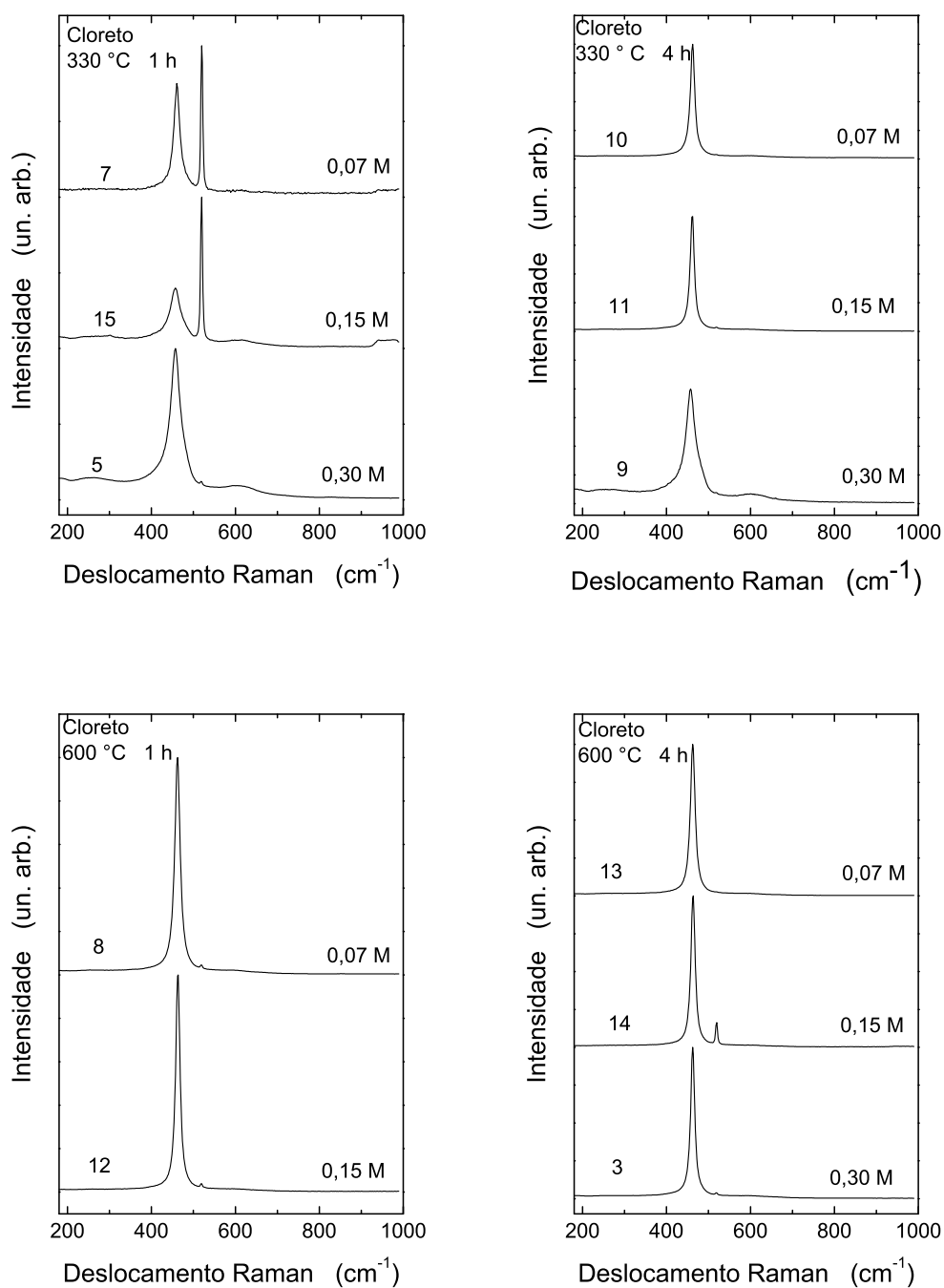


Figura 4.2: Espectros Raman à temperatura ambiente das amostras produzidas por spray pirólise, a partir do precursor cloreto de cério com concentrações diferentes, para as temperaturas de tratamento térmico de 330 °C e 600 °C. As amostras foram submetidas a dois tempos de tratamento de térmico diferentes: 1 h e 4 h. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e com potência do laser na amostra igual a 3 mW. Os números à esquerda nos espectros identificam as amostras, de acordo com a tabela 3.1.



Estruturas do tipo fluorita como o  $\text{CeO}_2$  possuem apenas um modo Raman ativo, triplamente degenerado, com simetria  $F_{2g}$ . Esse modo é simétrico, conhecido “modo de respiração” dos átomos de oxigênio ao redor de cada cátion. Uma vez que apenas os átomos de oxigênio se movem, a frequência do modo deve ser quase independente da massa do cátion. No óxido de cério essa frequência é  $465 \text{ cm}^{-1}$  [Weber 1993], presente em todas as curvas da figura 4.2.

De acordo com a figura 4.2, vê-se que a amostra 5 com concentração de 0,30 M apresenta um pico em  $457 \text{ cm}^{-1}$ , com largura de linha  $28,7 \text{ cm}^{-1}$  e três picos menos intensos em  $264 \text{ cm}^{-1}$ ,  $520 \text{ cm}^{-1}$  e  $600 \text{ cm}^{-1}$ . O pico em  $264 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído a processos de segunda ordem  $2\text{TA}(\text{L})$  do  $\text{CeO}_2$  e o pico em  $600 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído a processos de segunda ordem  $2\text{TO}(\text{X})$  do  $\text{CeO}_2$  [Weber 1993]. O pico em  $520 \text{ cm}^{-1}$  é referente ao modo LO do substrato de Si. No caso das amostras 15 (concentração de 0,15 M) e 7 (concentração de 0,07 M), além do pico em  $457 \text{ cm}^{-1}$  e em  $460 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, nota-se o pico referente ao modo LO do substrato de Si. As larguras de linha para essas amostras são  $30,3 \text{ cm}^{-1}$  e  $28,6 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Observa-se ainda um pico em  $975 \text{ cm}^{-1}$  atribuído a processos de segunda ordem do Si, para as amostras 15 e 7.

A característica predominante nos espectros das amostras submetidas a tratamento térmico a  $330^\circ\text{C}$  durante 4 h é o pico do  $\text{CeO}_2$ . As posições do pico para as amostras 9, 11 e 10 são  $457 \text{ cm}^{-1}$ ,  $462 \text{ cm}^{-1}$  e  $462 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. As larguras de linha são  $31,4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $12,0 \text{ cm}^{-1}$  e  $12,8 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. No espectro da amostra 9 observa-se também um pico menos intenso em  $600 \text{ cm}^{-1}$ .

Para as amostras que tiveram temperatura de tratamento térmico de  $600^\circ\text{C}$  durante 1 h, os espectros apresentam somente o pico referente ao  $\text{CeO}_2$ . Na amostra 12 a posição do pico é  $464 \text{ cm}^{-1}$ , com largura de linha  $12,4 \text{ cm}^{-1}$  e na amostra 8 a posição do pico é  $462 \text{ cm}^{-1}$ , com largura de linha  $15,7 \text{ cm}^{-1}$ . Observa-se ainda para as duas amostras o pico referente ao modo LO em  $520 \text{ cm}^{-1}$  do substrato de Si com intensidade bem baixa.

Para o tratamento térmico a  $600^\circ\text{C}$  durante 4 h, os espectros das amostras 3, 14 e 15 são bastante similares, onde o aspecto predominante é o modo do óxido de cério em  $462 \text{ cm}^{-1}$ ,  $464 \text{ cm}^{-1}$  e  $462 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, com larguras de linha  $12,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $12,3$

$\text{cm}^{-1}$  e  $13,9 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. No entanto nos espectros das amostras 3 e 14, com concentração de cloreto de cério de 0,15 M, vê-se o modo LO do substrato de Si com baixa intensidade.

Com base nos resultados vê-se que os filmes tratados termicamente a  $330 \text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 1 h apresentam largura de linha maior, assim como a posição do pico está deslocada para energias menores, independente da concentração do precursor utilizada. No entanto, quando o tempo de tratamento térmico aumenta para 4 h, mantida a temperatura, a largura de linha diminui e o pico se desloca para maiores energias.

Para os filmes que sofreram tratamento térmico a  $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , os resultados são bastante semelhantes, tanto para as amostras que passaram por 1 h ou 4 h de tratamento térmico.

A figura 4.3 mostra os espectros Raman dos filmes de  $\text{CeO}_2$  produzidos por spray pirólise a partir do acetato de cério.

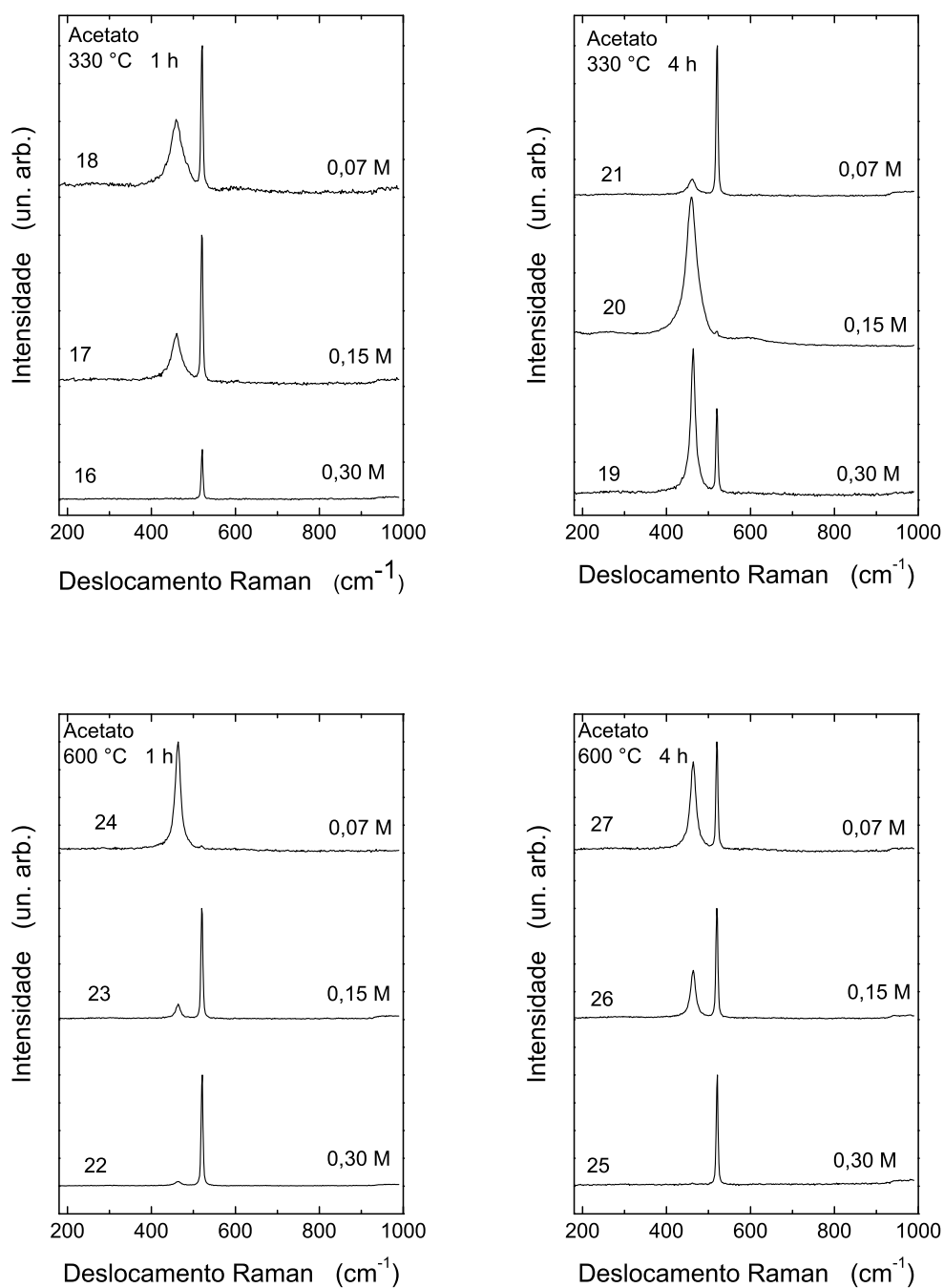


Figura 4.3: Espectros Raman à temperatura ambiente das amostras produzidas por spray pirólise, a partir do precursor acetato de cério com concentrações diferentes, para as temperaturas de tratamento térmico de 330 °C e 600 °C. As amostras foram submetidas a dois tempos de tratamento de térmico diferentes: 1 h e 4 h. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e com potência do laser na amostra igual a 3 mW. Os números à esquerda nos espectros identificam as amostras, de acordo com a tabela 3.1.

De acordo com a figura 4.3, vê-se que as amostras submetidas à temperatura de tratamento térmico 330 °C, durante 1 h, apresentam o pico mais intenso referente ao modo LO em 520  $\text{cm}^{-1}$  do substrato de Si, e no caso da amostra 16 (concentração 0,30 M) é a única característica presente no espectro. Isso reflete o fato de que para esta amostra o filme não apresentou boa aderência ao substrato, já que para essa concentração do acetato de cério a solução é bastante viscosa. Com o uso do micro-Raman, conseguiu-se identificar pequenas ilhas micrométricas de depósito de material, porém, sua espessura provavelmente é muito pequena para que pudesse gerar um sinal de espalhamento apreciável. A amostra 17, com concentração de 0,15 M, apresenta o pico do  $\text{CeO}_2$  em 461  $\text{cm}^{-1}$ , com largura de linha 31,5  $\text{cm}^{-1}$ . No caso da amostra 18 com concentração de 0,07 M o pico está em 459  $\text{cm}^{-1}$  e sua largura de linha é 38,4  $\text{cm}^{-1}$ . Observa-se ainda um pico em 975  $\text{cm}^{-1}$  atribuído a processos de segunda ordem do Si, para as amostras 17 e 18.

As amostras submetidas a tratamento térmico a 330 °C, durante 4 h, apresentam a posição do pico referente ao  $\text{CeO}_2$  em 464  $\text{cm}^{-1}$ , 462  $\text{cm}^{-1}$  e em 462  $\text{cm}^{-1}$ , em ordem decrescente de concentração e as larguras de linha são 14,6  $\text{cm}^{-1}$ , 13,4  $\text{cm}^{-1}$  e 25,4  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. No caso da amostra 19 (concentração 0,30 M), vê-se o pico referente ao modo LO em 520  $\text{cm}^{-1}$  do substrato de Si, mas o pico do  $\text{CeO}_2$  é mais intenso. No espectro da amostra 20 (concentração 0,15 M) observa-se o pico do óxido de cério e o pico do substrato de Si, menos intenso. A amostra 21 (concentração 0,07 M) apresenta ambos os modos referentes ao óxido de cério e ao substrato de Si, onde esse último é mais intenso. Ainda há um pico em 975  $\text{cm}^{-1}$  atribuído a processos de segunda ordem do Si.

Para o conjunto que sofreu tratamento térmico a 600 °C durante 1 h, os espectros das amostras com concentração 0,30 M e 0,15 M apresentam como característica mais pronunciada o pico referente ao modo LO do substrato de Si. Para essas amostras a posição do pico referente ao óxido de cério está em 464  $\text{cm}^{-1}$  e as larguras de linha, respectivas, são 22,5  $\text{cm}^{-1}$  e 14,8  $\text{cm}^{-1}$ . No espectro da amostra 24 (concentração 0,07 M) vê-se apenas o modo vibracional do  $\text{CeO}_2$  em 464  $\text{cm}^{-1}$ , com largura de linha 16,3  $\text{cm}^{-1}$ .

Para o tratamento térmico a 600 °C durante 4 h as amostras apresentam espectros Raman com características similares. O pico mais intenso é referente ao modo LO em

$520\text{ cm}^{-1}$  do substrato de Si e no caso da amostra 25 (concentração 0,30 M) é a única característica presente no espectro. Esse fato é similar ao que aconteceu com a amostra 16, cuja concentração também foi 0,30 M. As amostras 26 (concentração 0,15 M) e 27 (concentração 0,07 M) apresentam o pico do  $\text{CeO}_2$  em  $464\text{ cm}^{-1}$ , com largura de linha  $14,7\text{ cm}^{-1}$  e  $17,0\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente e um pico em  $975\text{ cm}^{-1}$  atribuído a processos de segunda ordem do Si.

De maneira similar ao que acontece com os filmes produzidos utilizando o cloreto de cério, os filmes tratados termicamente a  $330\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h apresentam largura de linha maior, assim como a posição do pico está deslocada para energias menores. No entanto, quando o tempo de tratamento térmico aumenta para 4 h, mantida a temperatura, a largura de linha diminui e o pico se desloca para maiores energias. Para os filmes que sofreram tratamento térmico a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , os resultados são um pouco melhores para os filmes submetidos a 4 h de tratamento térmico.

Com os problemas de aderência encontrados para a concentração de 0,30 M, foi tentada uma abordagem diferente: ao invés de spray-pirólise, utilizou-se *drop-casting* para fabricar amostras nesta concentração maior, a fim de obter filmes mais espessos e com melhor aderência ao substrato. A figura 4.4 mostra os espectros Raman obtidos para as amostras produzidas por *drop-casting*, a partir do precursor cloreto de cério.

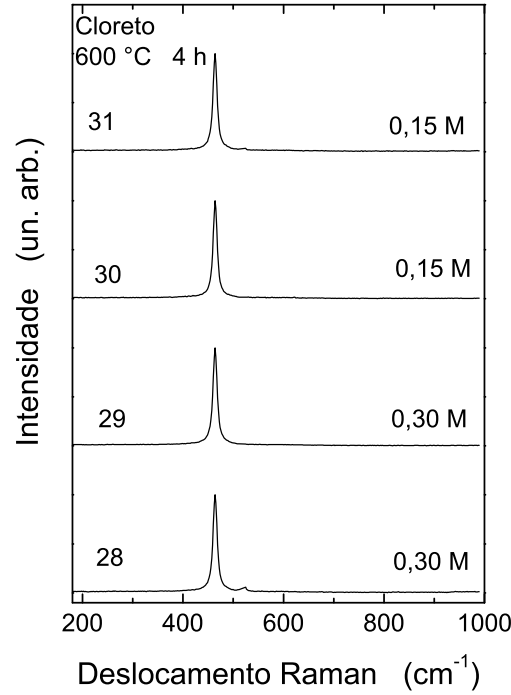


Figura 4.4: Espectros Raman à temperatura ambiente das amostras produzidas por *drop casting*, a partir do precursor cloreto de cério com concentrações diferentes, para a temperatura de 600 °C. As amostras foram submetidas a 4 h de tratamento térmico. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e com potência do laser na amostra igual a 3 mW. Os números à esquerda nos espectros identificam as amostras, de acordo com a tabela 3.2.

De acordo com os resultados mostrados previamente nesta seção, escolheu-se a temperatura de 600 °C para o tratamento térmico e o tempo de 4 h para a produção dos filmes por *drop-casting*. A qualidade cristalina das amostras mostrou-se melhor para esses parâmetros. As amostras produzidas por essa técnica apresentam espectros de Raman idênticos, mesmo havendo uma diferença de concentração do precursor. A característica predominante nesses espectros é a presença do modo vibracional do óxido de cério na posição  $464\text{ cm}^{-1}$ , com larguras de linha  $9,8\text{ cm}^{-1}$  (amostra 28),  $10,2\text{ cm}^{-1}$  (amostra 29),

9,7  $\text{cm}^{-1}$  (amostra 30) e 9,9  $\text{cm}^{-1}$  (amostra 31). No caso das amostras 28 e 31 nota-se o pico, pouco intenso, em 520  $\text{cm}^{-1}$  referente ao modo LO do substrato de Si. As amostras produzidas por *drop-casting* apresentaram a melhor qualidade cristalina, uma vez que apresentaram a menor largura de linha no espectro Raman. Isto foi confirmado por medidas de difração de raios X, não mostradas aqui.

Para algumas amostras foi observada a presença do pico referente ao modo LO do substrato de Si em 520  $\text{cm}^{-1}$ . Isso não significa que o filme é descontínuo, mas sim que em algumas regiões ele é pouco espesso, pois como visto nas imagens de MEV, mostradas na seção 4.1, a morfologia dos filmes de  $\text{CeO}_2$  mostrou uma boa cobertura do substrato pelo filme.

De maneira geral pode-se destacar 2 aspectos dos resultados:

1. Estreitamento da largura de linha à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta.
2. Deslocamento da posição do pico Raman. Observou-se que os picos são ligeiramente deslocados para frequências mais altas quando a temperatura de tratamento térmico aumenta. Esse fenômeno foi observado por [Graham 1991], [Weber 1993] e [Mazali 2007]. O deslocamento da posição do pico quando comparado com 465  $\text{cm}^{-1}$ , valor relatado para monocristais, também pode ser uma avaliação da qualidade do filme.

O deslocamento do modo Raman ativo e seu alargamento ocorre com a diminuição do tamanho da cristalito. De acordo com Graham *et al.* [Graham 1991] em um cristal infinito, a conservação do momento limita o processo de espalhamento Raman de primeira ordem aos fônons ópticos do centro da 1ª zona de Brillouin ( $q=0$ ). Em um cristal de tamanho  $D$ , a conservação do momento é parcialmente relaxada, e fônons com vetores de onda se estendendo de zero a  $|q| \sim 1/D$  podem contribuir para o espalhamento. Dessa forma, o modo  $F_{2g}$  no  $\text{CeO}_2$ , que é triplamente degenerado em  $q=0$ , se divide e se desloca para frequências maiores ou menores a partir de  $q=0$ . Isso deve resultar em uma forma de linha alargada e possivelmente deslocada.

Para todas as amostras determinou-se a largura de linha a meia altura ( $\Gamma$ ) através do ajuste de uma lorentziana aos dados dos espectros. Esse ajuste foi feito utilizando o software Origin<sup>©</sup> 8.0.

A tabela 4.1 mostra um resumo dos dados desta seção com os resultados para a frequência ( $\nu$ ) do modo Raman do CeO<sub>2</sub>, assim como as larguras de linha à meia altura ( $\Gamma$ ), para todas as amostras.

### 4.3 Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência dos filmes foram obtidos com o intuito de determinar a qualidade óptica dos filmes crescidos em nosso Grupo. A literatura mostra, frequentemente, espectros com uma contribuição majoritária de bandas de defeito para energias baixas (abaixo de 2,5 eV), e algumas indicações do que seria a energia de *gap* direto característica do óxido de cério, em torno de 3 a 3,2 eV. Em nossa concepção, um filme com qualidade do ponto de vista de emissão luminosa deveria apresentar um domínio da recombinação de *gap* do CeO<sub>2</sub> por volta de 3 eV, e praticamente nenhuma contribuição de bandas em energias menores. Como o material é considerado de *gap* largo, neste trabalho escolhemos realizar as medidas de PL à temperatura ambiente. O sinal não é muito intenso, mas representaria a condição de trabalho de um filme desse material quando inserido em alguma eventual aplicação tecnológica.

A figura 4.5 mostra os espectros de PL obtidos para as amostras produzidas por spray pirólise a partir do precursor cloreto de cério.



Tabela 4.1: Frequência ( $\nu$ ) do modo Raman do  $\text{CeO}_2$  e largura de linha à meia altura ( $\Gamma$ ) para os filmes de  $\text{CeO}_2$ .

Amostra	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
3	462	12,1
5	457	28,7
7	460	28,6
8	462	15,7
9	457	28,0
10	462	13,4
11	462	12,0
12	464	12,4
13	462	13,9
14	464	12,3
15	457	30,3
16	-	-
17	461	31,5
18	459	38,4
19	464	14,6
20	462	13,4
21	462	25,4
22	464	22,5
23	464	14,8
24	464	16,3
25	-	-
26	464	14,7
27	464	17,0
28	464	9,8
29	464	10,2
30	464	9,7
31	464	9,9

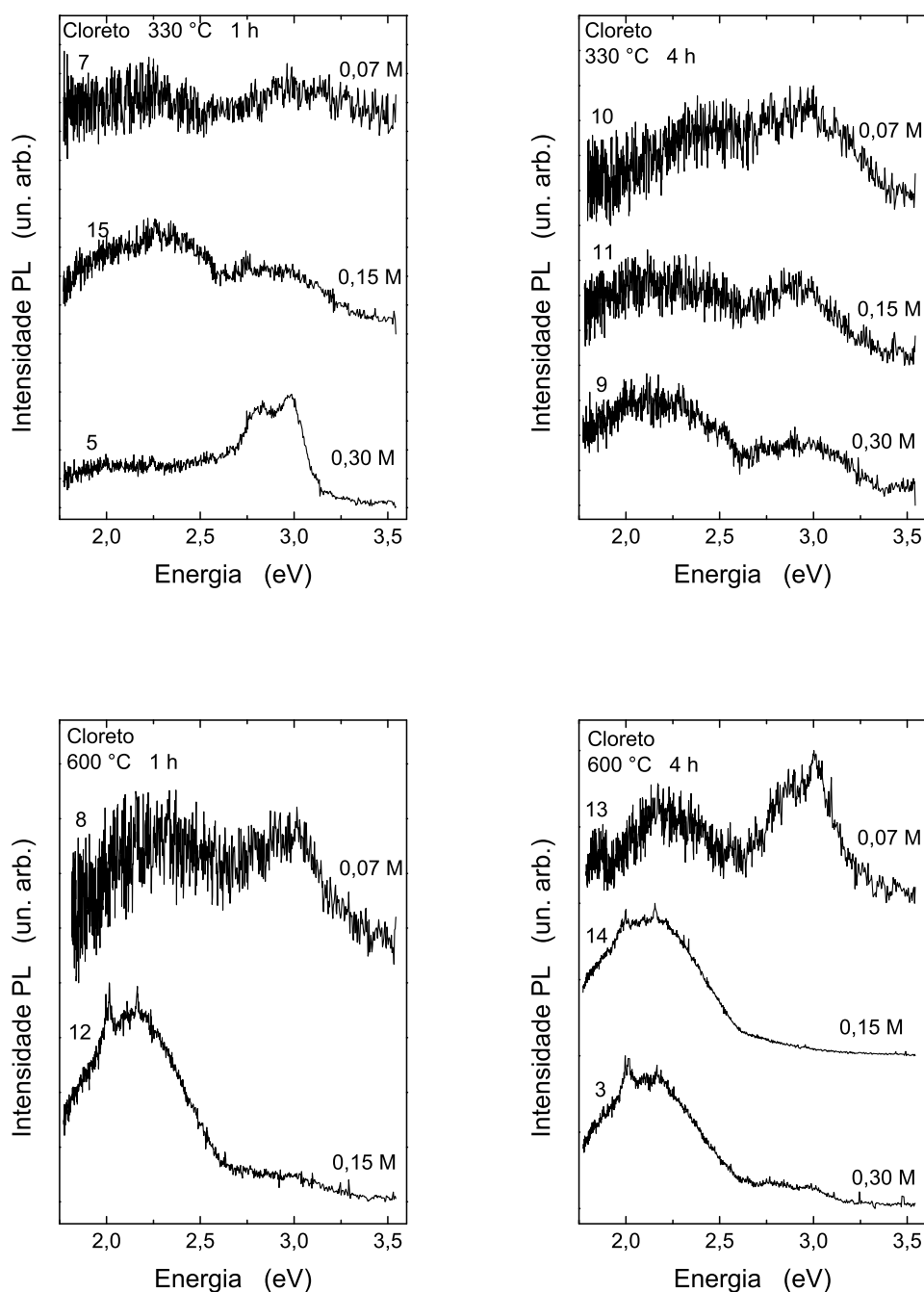


Figura 4.5: Espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras produzidas por spray pirólise, a partir do precursor cloreto de cério (com concentrações diferentes) para as temperaturas de tratamento térmico 330 °C e 600 °C. As amostras foram submetidas a dois tempos de tratamento térmico diferentes: 1 h e 4 h. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e com potência do laser igual a 1,7 mW. Os números à esquerda nos espectros identificam as amostras, de acordo com a tabela 3.1.

De acordo com a figura 4.5, vê-se que as amostras submetidas à temperatura de tratamento térmico de 330 °C, durante 1 h, apresentam espectros de PL com características diferentes, em função da concentração do cloreto de cério ( $\text{CeCl}_3$ ). A amostra 5 com concentração de 0,30 M apresenta uma banda fraca e larga na região entre 1,78 eV e 2,60 eV, além de dois picos bem definidos na região do violeta, em 2,82 eV e 2,98 eV. Já a amostra 15 com concentração de 0,15 M apresenta somente duas bandas largas: uma na região entre 1,78 eV e 2,60 eV, assim como a amostra 5 (porém dominando o espectro para esta amostra) e outra entre 2,60 eV e 3,21 eV. No caso da amostra 7 com concentração de 0,07 M, o espectro é bastante ruidoso, mas parece mostrar as mesmas bandas alargadas da amostra 15, porém menos intensas.

Os espectros das amostras submetidas à mesma temperatura de tratamento térmico (330 °C), durante 4 h, mostram-se bastantes ruidosos e são muito similares nos casos das amostras 9 e 11, com concentrações de 0,30 M e 0,15 M, respectivamente. Observa-se somente duas bandas largas entre 1,78 eV e 2,60 eV e outra entre 2,60 eV e 3,37 eV, no caso da amostra 9, e entre 2,60 eV e 3,22 eV no caso da amostra 11. A amostra 10 apresenta apenas uma banda larga entre 1,83 eV e 3,45 eV. Assim, embora os filmes apresentem qualidade cristalina, do ponto de vista dos resultados de espalhamento Raman da seção anterior, eles se tornam pobres emissores de luz.

Para as amostras que tiveram temperatura de tratamento térmico de 600 °C durante 1 h, as características observadas são bem distintas. No caso da amostra 12, concentração 0,15 M, observa-se uma banda larga e predominante entre 1,78 eV e 2,73 eV, com pequena contribuição na região acima de 2,6 eV. Já a amostra 8, cuja concentração foi 0,07 M, mostra um espectro bastante ruidoso, principalmente na região entre 1,83 eV e 2,83 eV. Apesar do aspecto ruidoso, o espectro parece ter um pico na região do violeta, em 3,02 eV, região de interesse para nosso trabalho. A amostra fabricada com concentração de 0,30 M, uma das que apresentaram problemas de aderência ao substrato, não mostrou sinal algum de PL na região de interesse, uma consequência da baixíssima quantidade de material sobre o Si.

No caso das amostras sujeitas a 4 h de tratamento térmico a 600 °C, os aspectos

são diferentes em termos da concentração da solução precursora utilizada. O espectro da amostra 3, concentração 0,30 M, apresenta uma banda larga entre 1,77 eV e 2,70 eV e parece apresentar outra banda com intensidade bem menor na região entre 2,70 eV e 3,18 eV. A amostra 14, com concentração de 0,15 M, apresenta apenas uma banda larga entre 1,77 eV e 2,62 eV e a partir desse valor de energia o espectro é bastante suave. O espectro da amostra 13, concentração 0,07 M, é mais ruidoso (menos intenso) em comparação com as outras duas amostras produzidas com maior concentração, e apresenta uma banda larga na região entre 1,90 eV e 2,52 eV, com pico no amarelo em 2,17 eV, e outra banda na região entre 2,62 eV e 3,53 eV, com pico na região do violeta em 3,00 eV.

O pico em 2,17 eV tem sido observado em pós de  $\text{CeO}_2$  e também em outros pós de óxidos metálicos disponíveis comercialmente, e há sugestões na literatura que esta banda não é intrínseca, mas sim oriunda de um processo de luminescência que ocorre devido à existência de impurezas, principalmente íons de terra raras [Mochizuki 2009a]. Porém, não sabemos avaliar no momento o quanto da intensidade de PL nesta região espectral poderia ser realmente atribuída a este mecanismo em particular.

De uma maneira geral, o aspecto predominante nos espectros mostrados na figura 4.5 é a presença de bandas largas, que apresentam principalmente a contribuição de defeitos. Muitos tipos de óxidos metálicos apresentam essa característica nos espectros de PL, devido à deficiência de oxigênio, em energias entre 2,00 eV e 3,00 eV [Mochizuki 2009a].

De acordo com [Mochizuki 2009b], por outro lado, como no caso do  $\text{MgO}$ , um laser com  $\lambda = 325$  nm pode excitar estados eletrônicos de superfície. Como consequência do relaxamento das excitações ópticas de superfície, oxigênio pode ser liberado. Assim, de maneira geral, a irradiação com um laser de comprimento de onda de 325 nm pode induzir a formação de defeitos de oxigênio em superfícies de  $\text{CeO}_2$ . Acreditamos que este efeito, se presente em nossas amostras, deve ser muito pequeno. Os filmes obtidos, com exceção das amostras 16 e 25 (vide tabela 3.1), são espessos e este efeito não deveria afetar o volume do filme, causando praticamente nenhuma modificação no espectro de emissão real das amostras. Como último cuidado, utilizamos baixa potência luminosa durante as medidas. Acreditamos que os defeitos que geram essas bandas observadas em baixas

energias são decorrentes, majoritariamente, das condições de fabricação das amostras, ou seja: temperatura e tempo de tratamento térmico, e tipo de precursor utilizado.

O cloreto de cério é o precursor mais empregado na literatura quando produzindo filmes de  $\text{CeO}_2$  por spray pirólise. Mais recentemente o estudante Thiago Gomes da Silva, de nosso Grupo na UFPR, defendeu sua dissertação de mestrado relatando uma modificação nesta técnica de spray pirólise que levou à produção de filmes de  $\text{ZnO}$  com excelente qualidade morfológica e óptica [da Silva 2010]. O precursor utilizado naquele trabalho foi o acetato de zinco; sendo assim, optou-se por testar o acetato de cério como precursor alternativo na intenção de obter filmes com melhor qualidade óptica. Para fins de comparação, os filmes obtidos com este precursor foram tratados nas mesmas condições das amostras discutidas acima.

A figura 4.6 mostra os espectros de PL obtidos para as amostras produzidas por spray pirólise a partir do precursor acetato de cério.

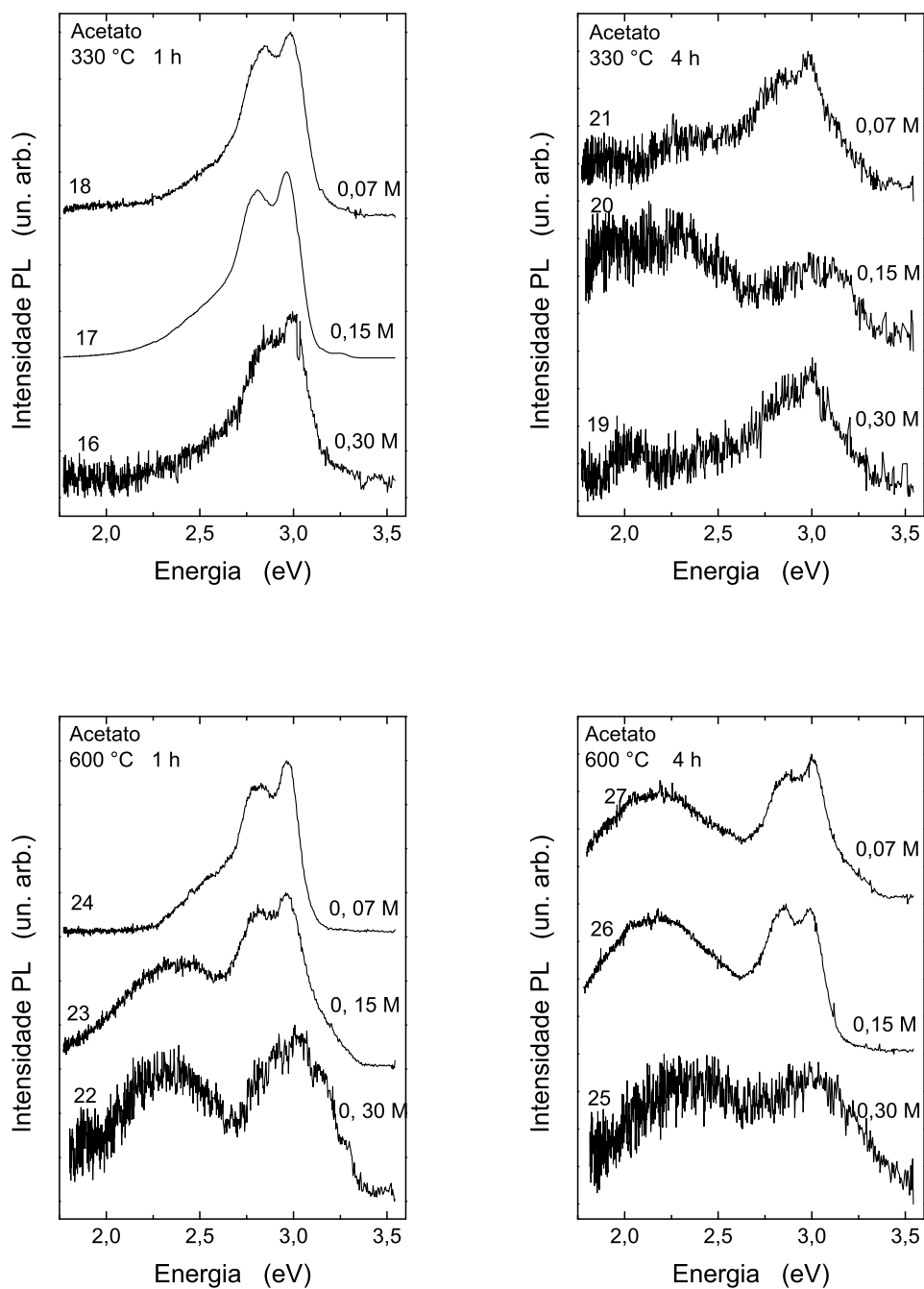


Figura 4.6: Espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras produzidas por spray pirólise, a partir do precursor acetato de cério com concentrações diferentes, para as temperaturas de 330 °C e 600 °C. As amostras foram submetidas a dois tempos de tratamento térmico diferentes: 1 h e 4 h. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e com potência do laser igual a 1,7 mW. Os números à esquerda nos espectros identificam as amostras, de acordo com a tabela 3.1.

De acordo com a figura 4.6, vê-se que as amostras submetidas à temperatura de tratamento térmico 330 °C, durante 1 h, apresentam espectros de PL com características bem similares, apenas o espectro da amostra 16, com concentração de 0,30 M, é mais ruidoso do que as demais amostras por apresentar intensidade menor. A amostra 16 com concentração de 0,30 M apresenta um pico na região do violeta em 3,00 eV, com um ombro em 2,86 eV. A amostra 17, com concentração de 0,15 M, também apresenta essas características na mesma região, mas estes estão deslocados para energias um pouco menores, 2,97 eV e 2,80 eV, com relação à amostra 16. No caso da amostra 18, concentração 0,07 M, o pico está localizado em 2,98 eV, com ombro em 2,85 eV.

Por comparação direta com os espectros da figura 4.5, acredita-se que estas 3 amostras possuem melhor qualidade de emissão luminosa. Elas apresentam pouca (ou quase nenhuma) contribuição das bandas de defeitos em baixas energias, e mostram uma PL forte e bem definida na região do que se acredita ser a energia de *gap* do CeO<sub>2</sub>, 3,08 eV para estas amostras. Em comparação com o que é reportado na literatura a respeito dos espectros de PL do óxido de cério [Mochizuki 2009a], [Morshed 1997], nossas amostras apresentam alta qualidade de emissão óptica, com praticamente nenhuma contribuição de defeitos e uma banda bem definida, que atribuímos ao *gap* do CeO<sub>2</sub>, na região de 3,1 eV.

Os espectros das amostras submetidas à mesma temperatura de tratamento térmico (330 °C), durante 4 h, se mostram bastantes ruidosos em comparação com o tempo de tratamento de 1 h. Observa-se uma banda na região vermelho-amarelo entre 1,84 eV e 2,16 eV, e um pico na região do violeta, em 2,98 eV, com um ombro em 2,84 eV, no caso da amostra 19. A amostra 20 apresenta duas bandas largas, uma entre 1,82 eV e 2,66 eV e a outra na região do violeta-ultravioleta, entre 2,82 eV e 3,35 eV. A amostra 21 parece ter uma banda na região vermelho-alaranjado entre 1,80 eV e 2,08 eV, outra banda na região alaranjado-verde entre 2,08 eV e 2,47 eV e um pico no violeta em 2,98 eV, com ombro em 2,84 eV.

Aqui se verifica comportamento similar ao caso das amostras obtidas via cloreto (figura 4.5): tratamento térmico mais longo a esta temperatura tende a gerar mais defeitos no material, reduzindo a intensidade da PL e favorecendo o surgimento das bandas de

mais baixas energias (defeitos).

Para as amostras que foram tratadas a 600 °C durante 1 h, a região do violeta nos casos das amostras 23 e 24, com concentrações de 0,15 M e 0,07 M, respectivamente, apresentam as mesmas características: um pico em 2,97 eV, com ombro em 2,83 eV. Observa-se uma banda larga entre 1,79 eV e 2,58 eV no caso da amostra 23. Na amostra 24 parece haver uma estrutura na região verde-azul entre 2,25 eV e 2,68 eV. A amostra 22 apresenta um espectro distinto das amostras 23 e 24: vê-se duas bandas largas, uma entre 1,97 eV e 2,65 eV e outra na região entre 2,68 eV e 3,48 eV. Por comparação com o tempo de tratamento similar das amostras crescidas a 330 °C, vê-se que os espectros para a mais baixa concentração é similar, mas com uma aparente contribuição maior na região de 2,5 eV. À medida que a concentração aumenta, gera-se mais defeitos e a banda de baixa energia vai ganhando intensidade relativa (e a intensidade de PL cai, comparativamente). Ainda assim, a qualidade óptica das amostras obtidas a partir do acetato é superior às suas contrapartidas sintetizadas a partir de cloreto, vide figura 4.5.

No caso das amostras sujeitas a 4 h de tratamento térmico a 600 °C, a região do violeta nos casos das amostras 26 e 27, com concentrações de 0,15 M e 0,07 M, respectivamente, apresentam características muito similares. Na amostra 27 nota-se um pico em 3,00 eV com ombro em 2,88 eV. Na amostra 26 tem-se dois picos, com mesma intensidade, em 2,86 eV e 3,00 eV. Em comparação com as outras duas amostras, o espectro da amostra 25 é mais ruidoso e apresenta duas bandas largas entre 1,85 eV e 2,64 eV e entre 2,64 eV e 3,50 eV. Novamente comparando com a figura 4.5, vê-se que estas amostras possuem espectro de emissão luminosa com melhor relação entre a intensidade relativa entre as bandas de *gap*/defeitos, o que nos permite concluir que os filmes de acetato possuem melhor qualidade de emissão óptica que os filmes fabricados a partir de cloreto até o presente momento.

Assim como nas amostras produzidas a partir do cloreto de cério, nas amostras produzidas a partir do acetato de cério nota-se, de maneira geral, a contribuição de defeitos entre 2,00 eV e 3,00 eV, devido a deficiência de oxigênio [Mochizuki 2009a]. No entanto, as amostras produzidas utilizando o acetato de cério como precursor apresentam espectros



com menos ruído e com bandas melhor definidas. Com base nesses resultados, pode-se dizer que a utilização do acetato de cério como precursor do óxido de cério produz filmes mais interessantes para o estudo da PL do  $\text{CeO}_2$ . De maneira geral, há uma dependência clara com a concentração do precursor, pois quanto maior a molaridade da solução de deposição, aparentemente, pior fica a qualidade de PL das amostras.

De acordo com a figura 4.6 e com o exposto acima, vê-se que para a maioria dos filmes de  $\text{CeO}_2$ , produzidos a partir do acetato de cério, há a presença de um pico por volta de  $\sim 3,00$  eV e de um ombro na região de  $\sim 2,80$  eV. Propomos como explicação para a origem desse “ombro” a formação de um éxciton com energia de ligação, para a maioria das amostras, igual  $\sim 140$  meV. Embora seja uma energia de ligação elevada, quando comparada com um semicondutor, por exemplo, o nitreto de gálio GaN, cujas energias dos éxcitons são da ordem de 20 meV [Muth 1997], devemos lembrar que o  $\text{CeO}_2$  tem caráter iônico, para o qual temos a formação de éxcitons de Frenkel, com energias de ligação muito maiores que as usuais para os semicondutores III-V e II-VI. Para comprovar essa explicação mais medidas são necessárias.

Voltando ao problema de adesão das soluções de 0,30 M no caso do cloreto de cério, foi feita uma tentativa de crescer amostras mais espessas. Como o método de spray pirólise não se mostrou adequado para crescer filmes maiores que 1 micrômetro, utilizou-se a técnica de *drop-casting*, conforme descrita na seção 3.1. A título de completeza, foram crescidas amostras com precursor acetato de cério nas mesmas condições para fins de comparação. Escolheu-se apenas uma temperatura e um tempo de tratamento térmico para as amostras produzidas por *drop-casting*, com base nos dados de espectroscopia Raman, mostrados na seção 4.1.

A figura 4.7 mostra os espectros de PL obtidos para as amostras produzidas por *drop-casting* a partir do precursor cloreto de cério.

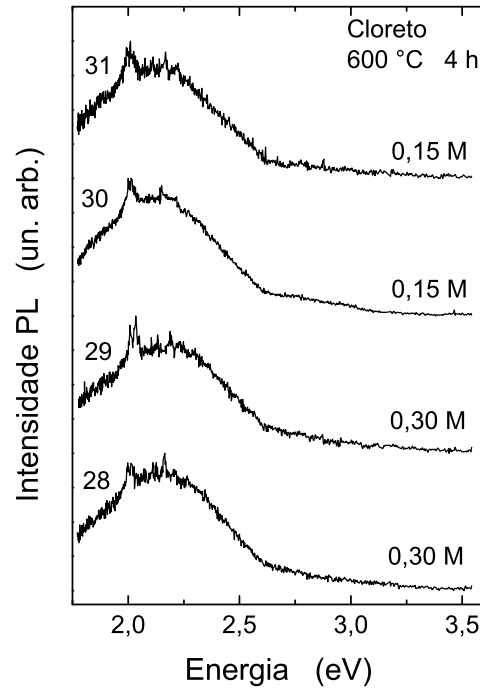


Figura 4.7: Espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras produzidas por *drop casting*, a partir do precursor cloreto de cério com concentrações diferentes, para a temperatura de 600 °C. As amostras foram submetidas a 4 h de tratamento térmico. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e com potência do laser igual a 1,7 mW. Os números à esquerda nos espectros identificam as amostras, de acordo com a tabela 3.2.

As amostras produzidas por essa técnica apresentam espectros de PL idênticos, mesmo havendo uma diferença de concentração do precursor. Como visto na figura 4.7, vemos apenas uma banda larga na região 1,78 eV e 2,62 eV, que corresponde à contribuição dos defeitos.

A figura 4.8 mostra os espectros de PL obtidos para as amostras produzidas por *drop-casting* a partir do precursor acetato de cério.

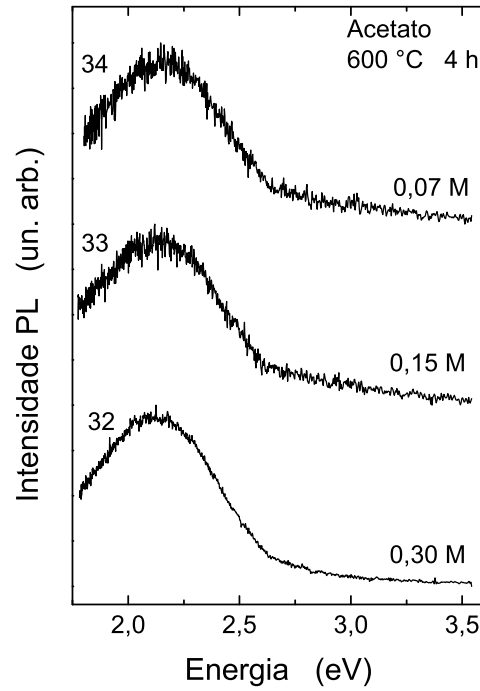


Figura 4.8: Espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras produzidas por *drop casting*, a partir do precursor acetato de cério com concentrações diferentes, para a temperatura de 600 °C. As amostras foram submetidas a 4 h de tratamento. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e com potência do laser igual a 1,7 mW. Os números à esquerda nos espectros identificam as amostras, de acordo com a tabela 3.2.

De maneira similar as amostras produzidas por *drop-casting* utilizando o cloreto de cério, escolheu-se apenas uma temperatura e um tempo de tratamento térmico para as amostras produzidas utilizando o acetato de cério, com base nos dados de espectroscopia Raman, mostrados na seção 4.1. As amostras produzidas por essa técnica apresentam espectros de PL bastante similares, novamente, e também similares com os resultados da figura 4.7. Como visto na figura 4.8, os espectros das amostras 33 e 34 apresentam mais ruído do que o da amostras 32. Vê-se apenas uma banda larga de defeitos, situada entre: 1,78 eV e 2,68 eV, na amostra 32; 1,78 eV e 2,62 eV, na amostra 33 e 1,82 eV e 2,66 eV, na

amostra 34. Esse resultado do ponto de vista de emissão luminosa é muito ruim; o sinal é intenso porém o espectro é totalmente dominado pela banda de defeitos. Acredita-se que esta técnica de crescimento, embora proporcionando filmes de grande espessura, boa aderência ao substrato, não é adequada para a obtenção de amostras de  $\text{CeO}_2$  de boa qualidade de PL.

Em resumo, podemos concluir que, dentro dos parâmetros de fabricação investigados, as melhores amostras de  $\text{CeO}_2$  são obtidas mediante o uso do precursor acetato de cério. A comparação das Figuras 4.5 e 4.6 nos permitiria afirmar que:

1. A emissão luminosa do  $\text{CeO}_2$  compreende duas regiões principais: uma na faixa de 2,8 a 3,2 eV, que atribuímos à recombinação do *gap* do material, e uma segunda na faixa abaixo de 2,6 eV, atribuída à contribuição de defeitos no óxido;
2. O acetato de cério é o precursor mais adequado para fabricação de filmes de boa qualidade óptica usando a técnica de spray pirólise;
3. Tempos de tratamento térmico grandes favorecem o surgimento da banda de defeitos, dos quais a vacância de oxigênio pode ser um bom candidato por ser facilmente removido termicamente;
4. Concentrações maiores do precursor levam a filmes com baixa qualidade de emissão no caso do acetato de cério;
5. O caso do cloreto de cério é mais complexo e talvez ainda não tenhamos explorado os parâmetros de fabricação de maneira suficiente para encontrar algum padrão de comportamento;
6. Os espectros de emissão das amostras obtidas através de acetato de cério são muito superiores em qualidade óptica ao que vem sendo reportado na literatura para o  $\text{CeO}_2$  obtido por spray-pirólise.

Foi mostrado por Fernandes *et al.* [Fernandes 2007], [Fernandes 2009], [Fernandes 2010], que filmes finos de óxido de cério podem apresentar fortes características

magnéticas, e que a razão para este magnetismo em um material não-magnético é a presença de vacâncias de oxigênio em quantidade suficiente no material. Com isto em mente, vamos considerar a seguinte hipótese: as bandas de defeitos encontradas entre 2 e 3 eV nos espectros de PL discutidos acima podem estar relacionadas com as vacâncias de oxigênio [Mochizuki 2009a]. Caso isto seja verdade, mostramos que seria possível produzir amostras com baixa densidade de defeitos (acetato, 330 °C, 1 h) e, mediante modificação dos parâmetros de fabricação, passar a amostras com alta quantidade de defeitos (cloreto, 600 °C, 4 h), além de situações intermediárias. Caso essas amostras apresentassem propriedades magnéticas de magnitude variável, sendo maior quanto maior a intensidade da banda de defeitos, teríamos a possibilidade de avaliar, mesmo que qualitativamente, a presença ou não de um comportamento ferromagnético através de uma simples medida de PL à temperatura ambiente.

Com isso em mente, tentamos medir o efeito Kerr em nossas amostras (sinal proporcional à magnetização da amostra), pois havia uma montagem disponível no LANSEN, grupo de pesquisa da UFPR com quem mantemos colaboração. Para tanto, escolhemos uma das amostras de *drop-casting*: grande espessura de filme e espectro de PL totalmente dominado pela contribuição de defeitos.

## 4.4 Resposta Magnética

Resultados preliminares da caracterização magnética dos filmes de CeO<sub>2</sub> foram obtidos empregando efeito Kerr magneto-óptico. Em função de alguns problemas experimentais, só foi possível caracterizar uma amostra (28, produzida por *drop-casting*). Esses resultados tiveram apenas caráter exploratório e foram indicativos iniciais da presença de propriedades magnéticas dos filmes de CeO<sub>2</sub>.

Após estas medidas exploratórias a montagem Kerr foi desfeita. Durante algum tempo tentamos realizar uma montagem similar em nosso laboratório. A urgência no término dos trabalhos desta tese nos levaram a realizar, mediante colaboração, medidas de magnetometria AGFM (vide seção 3.2.5), que foram realizadas no Grupo de Magnetismo da UFRGS (Prof. Dr. Julien P. Geshev), e serão apresentadas na seção seguinte.

#### 4.4.1 Magnetometria AGFM

Um teste preliminar pode ser realizado, como comentado acima, por uma gentileza do professor Julien P. Geshev. Seu orientando, o doutorando Artur Harres de Oliveira, realizou a medida de magnetometria AGFM em seis amostras selecionadas para testar a hipótese da possível relação entre a banda de defeitos observada na PL e o surgimento de propriedades ferromagnéticas no  $\text{CeO}_2$ . As amostras escolhidas foram: 28 e 12 (amostras onde praticamente só observamos a banda de defeitos em baixas energias, ver figuras 4.7 e 4.5), 26 e 27 (igual contribuição das duas bandas de PL, vide figura 4.6) e o par 18 e 24 (onde predomina a banda de PL de mais alta energia, que atribuímos à recombinação de *gap*, vide figura 4.6). Em alguns casos, a direção do campo aplicado foi rodada de  $90^\circ$  no plano e uma segunda curva de histerese foi obtida. A figura 4.9 mostra o resultado desta série de medidas.

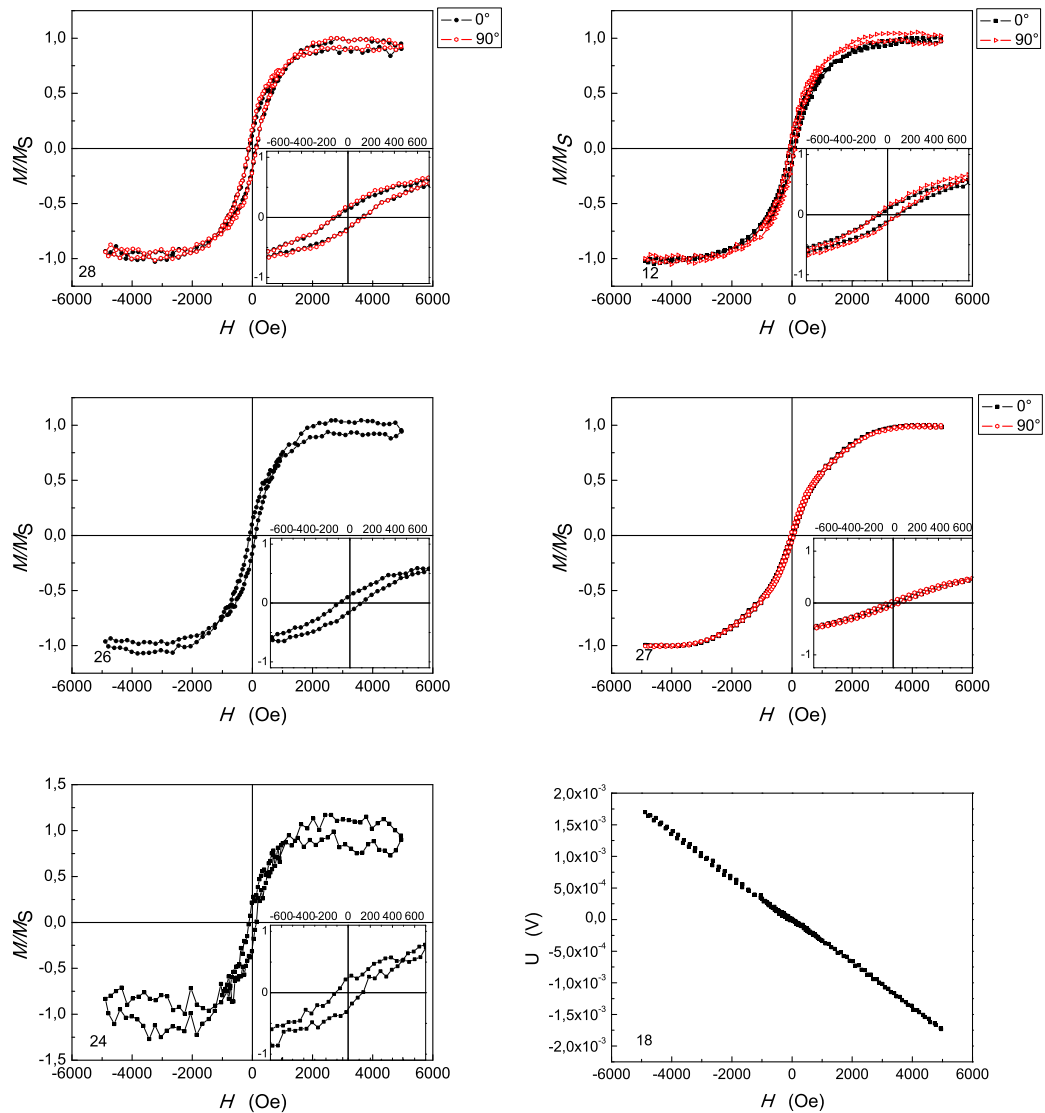


Figura 4.9: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado externamente para os seis filmes de  $\text{CeO}_2$  selecionados. O detalhe mostra a parte interna do ciclo de histerese, em torno de  $H = 0$ .

Vê-se claramente que todas as amostras, com exceção da amostra 18, apresentam característica ferromagnética. Por isso os dados para essa amostra não sofreram o mesmo tratamento matemático das demais amostras. Embora a escala dos dados enviados seja normalizada em termos da magnetização de saturação, acredita-se que estes resulta-

dos são consistentes com a hipótese levantada na seção de PL, conforme será discutido abaixo. Para as amostras em que as medidas foram feitas aplicando o campo magnético em direções diferentes, separadas por um ângulo de  $90^\circ$  no plano, não se observaram diferenças significativas nos ciclos de histerese.

Em primeiro lugar, a amostra 18 não apresenta comportamento ferromagnético, como comentado. Comparando esta informação com o espectro de PL, figura 4.6, vê-se que esta amostra apresenta grande intensidade de sinal na região do *gap* do  $\text{CeO}_2$  e a menor contribuição da banda de defeitos. Esta amostra foi tratada a  $330^\circ\text{C}$  durante 1 h: a menor temperatura e o menor tempo de tratamento; pelo que foi discutido na seção 4.2, esta é uma situação em que haveria a menor formação de defeitos, e podemos ousar dizer, menor formação de vacâncias de oxigênio, além de que o filme deveria ser não-magnético, consistente com nossa hipótese da conexão entre a forma do espectro de PL e a característica magnética do filme de *céria*.

O ciclo de histerese da amostra 24 é bastante ruidoso quando comparado às demais amostras, o que dificulta a análise quantitativa. Isto provavelmente é uma decorrência direta de um sinal magnético muito fraco, e a normalização em termos de  $M_S$  amplifica o fato, mostrando que provavelmente a magnetização desta amostra é muito pequena. Mesmo com o ruído, pode-se determinar o campo coercivo  $H_C \sim 124$  Oe, com remanência de  $0,14 M_S$  e tendência à saturação para um campo de  $\sim 2000$  Oe. Verificando o espectro de PL para esta amostra, figura 4.6, vê-se que, em comparação com a amostra 18, esta apresenta pequena, mas facilmente observável, contribuição de uma banda de defeitos na região de  $2,65$  eV. Conforme discutido, como o tratamento deste filme foi realizado a uma temperatura maior ( $600^\circ\text{C}$ , durante 1 h), foi possível gerar uma maior densidade de defeitos no  $\text{CeO}_2$ . Assim, uma quantidade maior (mas ainda pequena) de defeitos leva ao surgimento de uma fraca magnetização na *céria*.

As outras duas amostras escolhidas foram as 26 e 27. Ambas foram tratadas a  $600^\circ\text{C}$  durante 4 h, o que segundo nossa avaliação de PL leva à formação de uma densidade de defeitos maior. De fato, o espectro de PL das duas é similar, vide figura 4.6, com igual contribuição das bandas de *gap* e de defeito. Olhando para as curvas de magnetização, a



amostra 26 apresenta campo coercivo  $H_C \sim 95$  Oe, com remanência de  $0,15 M_S$  e campo de saturação de  $\sim 2500$  Oe. O valor do campo coercivo da amostra 27 é  $H_C \sim 53$  Oe, com remanência de  $0,042 M_S$  e campo de saturação  $\sim 4000$  Oe. Acredita-se que estas duas amostras representariam uma situação intermediária de magnetismo da céria.

Finalmente, as duas amostras seguintes foram escolhidas por apresentar espectro de PL completamente dominado pela banda de defeitos, vide figuras 4.5 e 4.7. A amostra 12 foi obtida por spray pirólise a partir de cloreto de cério, e tratada a  $600^\circ\text{C}$  durante 1 h; foi comentado na seção de PL que os filmes de base cloreto tratados a  $600^\circ\text{C}$  sempre apresentavam o domínio da banda de defeitos para praticamente todas as concentrações e tempos de tratamento. Já a amostra 28 foi escolhida por ter sido fabricada por método diferente (*drop-casting*), e por ser a amostra que apresentou indicativos iniciais da presença de propriedades magnéticas no primeiro teste realizado com o efeito Kerr. No caso da amostra 12 o campo coercivo é  $H_C \sim 76$  Oe, com remanência de  $0,10 M_S$  e campo de saturação  $\sim 4000$  Oe. A amostra 28 apresenta campo coercivo de  $H_C \sim 115$  Oe, com remanência de  $0,19 M_S$  e campo de saturação de  $2500$  Oe.

De acordo com os resultados obtidos, acredita-se que podemos propor um método muito simples, e totalmente não-magnético, de determinar a provável característica magnética de filmes de céria: análise da forma de linha do espectro de PL tomado à temperatura ambiente e sob baixa excitação luminosa. Essa condição de baixa potência é muito sensível à presença de bandas de recombinação de energias mais baixas ligadas a defeitos no material e, pelo menos no que podemos inferir de nossos dados até o momento, essas bandas estariam majoritariamente relacionadas com as vacâncias de oxigênio que originam o magnetismo do  $\text{CeO}_2$ . O experimento é simples em conceito e é uma técnica presente em praticamente toda instituição de pesquisa em materiais.

## 4.5 XPS

O comportamento ferromagnético dos filmes de  $\text{CeO}_2$  à temperatura ambiente, mesmo sem dopagem, foi atribuído à presença de vacâncias de oxigênio por Fernandes *et al.* em uma série de trabalhos em filmes ultrafinos de céria eletrodepositados [Fernandes 2007],

[Fernandes 2009], [Fernandes 2010]. Para determinar quantitativamente a presença de vacâncias de oxigênio nas amostras, para as quais foram estudadas suas propriedades magnéticas, foi empregada a técnica de XPS.

A figura 4.10 mostra o espectro XPS do Ce3d da amostra 28. Como para as demais amostras ocorre apenas a variação da intensidade dos fotopicos, os resultados para essas não serão apresentados.

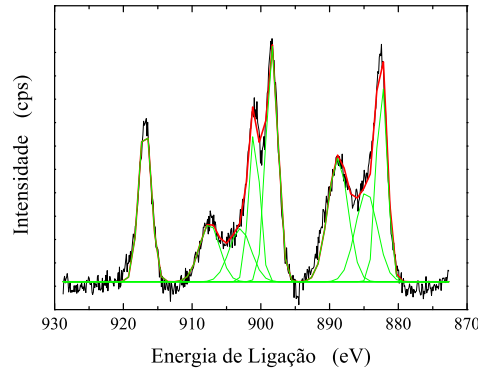


Figura 4.10: Espectro XPS do Ce3d para a amostra 28.

As contribuições espectrais após a subtração da linha de base, foram usadas para estimar a concentração de Ce III que implica em uma estrutura de defeitos  $\text{CeO}_{2-x}$ , a qual reflete a quantidade de vacâncias de O. Cada espectro foi ajustado com oito gaussianas correspondente ao desdobramento spin-órbita dos dubletos do  $3d_{3/2}$  e  $3d_{5/2}$  do Ce, de acordo com os procedimentos descritos na seção 3.2.7. Existem dois picos ( $U'$  e  $V'$ ) que são derivados a partir de sítios de Ce no estado de oxidação III, enquanto os outros seis picos são do estado de oxidação IV. A ausência dos picos do dubleto  $U^0/V^0$  no espectro XPS do Ce 3d, indica que o filme de  $\text{CeO}_2$  consiste principalmente no estado de oxidação do Ce(IV). A equação (3.4) foi utilizada para determinar a razão entre o Ce(IV) e o Ce(III) e dessa forma estimar a estequiometria dos filmes de  $\text{CeO}_2$ .

O cálculo das razões Ce(IV)/Ce(III) para as seis amostras são dadas na tabela 4.2. Com base nos resultados acima vê-se que todas as amostras apresentam vacâncias de oxigênio, as quais podem ser uma das contribuições para as banda de defeitos observadas

Tabela 4.2: Cálculo da razão CeIV/CeIII.

Amostra	Ce (IV)/Ce (III)	% Ce(III)	$x$ em $\text{CeO}_x$
12	3,39	22,79 %	1,89
28	3,16	24,05 %	1,88
26	4,25	19,06 %	1,90
27	3,57	21,88 %	1,89
24	5,00	16,66 %	1,92
18	7,79	11,37 %	1,94

nos espectros de PL.

As amostras que apresentam maior quantidade de vacâncias de oxigênio apresentam comportamento ferromagnético. As amostras que apresentam menor quantidade de vacâncias de oxigênio não apresentam esse tipo de comportamento.

# Capítulo 5

## Aspectos Conceituais - MnAs

### 5.1 Arseneto de manganês - MnAs

Nesta seção serão apresentadas as propriedades do MnAs sob a forma massiva (*bulk*) e sob a forma de filmes.

#### 5.1.1 MnAs massivo (*bulk*)

Em 1911, Hilpert e Dieckmann [Hilpert 1911] foram os primeiros a observar ferromagnetismo no MnAs hexagonal. A fase  $\alpha$ -MnAs ferromagnética (estrutura do tipo NiAs) é formada por planos hexagonais alternando átomos de Mn e As. Aproximadamente 40 °C  $\alpha$ -MnAs sofre uma transição de fase de primeira ordem para a fase  $\beta$  ortorrômbica paramagnética (estrutura do tipo MnP). O hexágono contrai anisotropicamente em ambas as direções, enquanto a altura do prisma não varia.

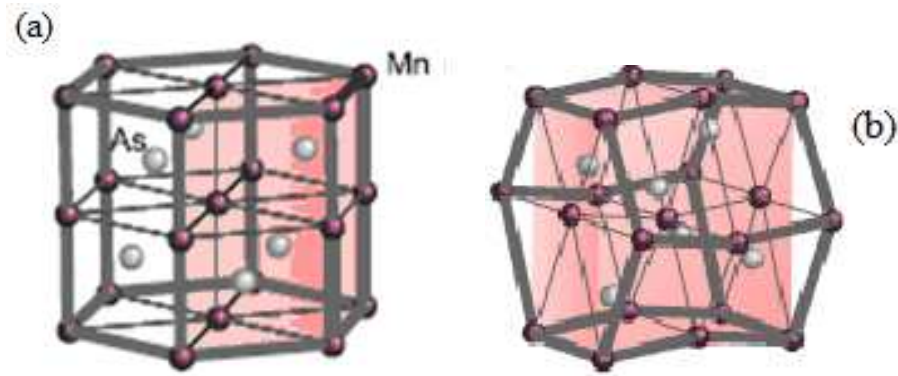


Figura 5.1: (a) Estrutura cristalina do tipo NiAs da  $\alpha$  MnAs, que consiste em planos hexagonais de Mn e As. (b) Estrutura cristalina do MnAs com a célula unitária distorcida ortorrombicamente [Mosca 2008].

A distorção ortorrômbica da célula unitária da  $\beta$ -MnAs é pequena ( $< 0,2\%$ ) [Kaganer 2002]. A transição é acompanhada pelo grande calor latente (1,8 cal/g), pela histerese na temperatura ( $\sim 15$  °C) e pela descontinuidade no parâmetro de rede [Das 2003]. Enquanto o parâmetro de rede  $a$  decresce abruptamente  $\sim 1\%$  com o aumento de temperatura, o parâmetro de rede  $c$  permanece inalterado, como se pode ver na figura 5.2.

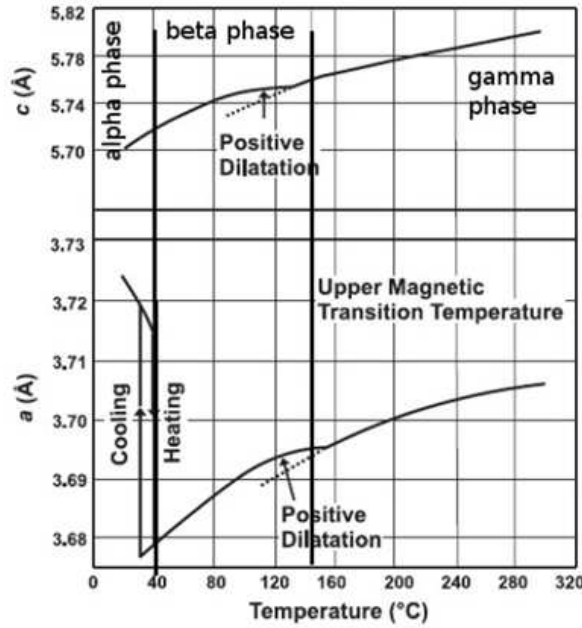


Figura 5.2: Variação das dimensões da célula unitária do MnAs com a temperatura [Willis 1954].

A descontinuidade na transição ferromagnética é explicada por forte efeito de magnetoestricção [Kaganer 2000]. Uma transição de fase adicional ocorre no MnAs massivo a 125 °C. Essa transição é contínua e resulta na fase  $\gamma$  paramagnética, a qual é novamente hexagonal. A transição de fase  $\beta/\gamma$  é explicada como efeito da estabilização da fase hexagonal em um volume maior devido à expansão térmica.

### 5.1.2 Filmes finos de MnAs

Nos filmes de MnAs a transição de fase  $\alpha/\beta$  é modificada pelo vínculo epitaxial imposto pelo substrato. Em filmes finos de MnAs crescidos sobre GaAs a transição da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$  não ocorre abruptamente como no material massivo. Ao invés disso, observa-se a coexistência de duas fases estruturalmente distintas,  $\alpha$ -MnAs hexagonal e  $\beta$ -MnAs ortorrômbica, em uma ampla faixa de temperatura de 10 - 40 °C [Ney 2003], [Kaganer 2000], [Kaganer 2002]. 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 [Kästner 2002], [Plake 2002], [Mohanty 2003a].

A coexistência de fases durante uma transição de fase de primeira ordem é explicada pela tensão criada no filme de MnAs, devido à limitação mecânica e deformações impostas pelo substrato. Durante o resfriamento a partir da temperatura de crescimento até a temperatura ambiente, o filme de MnAs sofre primeiro uma transição de fase de segunda ordem a partir da fase  $\gamma$  hexagonal para a fase  $\beta$  ortorrômbica a 125 °C. Mais importante para as propriedades dos filmes é a transição que ocorre a  $\sim 40$  °C a partir da fase  $\beta$  para a fase  $\alpha$  hexagonal. A partir dos coeficientes de dilatação térmica das fases alfa e beta MnAs  $\sim (1 \pm 0,5) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , aproximadamente duas ordens de grandeza maior do que o coeficiente de dilatação linear do substrato de GaAs  $\sim 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , e da dependência com a temperatura dos parâmetros de rede do MnAs massivo ao longo dos eixos  $a$  e  $c$ , como mostrado na figura 5.2, segue que o resfriamento a partir da temperatura de crescimento até a temperatura de transição de fase de primeira ordem ( $\sim 40$  °C) resulta em um filme tensionado. Com o resfriamento abaixo da temperatura de transição de fase, o parâmetro de rede  $a$  do MnAs massivo aumenta abruptamente da ordem de 1%, enquanto o parâmetro de rede  $c$  permanece praticamente inalterado. Além disso, abaixo da temperatura de transição de fase, o coeficiente de expansão térmica ao longo do eixo  $a$  muda de sinal. Como consequência, à temperatura ambiente o filme de MnAs é tensionado compressivamente ao longo da direção  $[11\bar{2}0]$  do MnAs e tensionado distensivamente ao longo da direção  $[0001]$  do MnAs. Para lidar com o aumento de tensão, as fases  $\alpha$  e  $\beta$  começam a coexistir. Na verdade, a alta diferença de 1% no parâmetro de rede  $a$  entre as duas fases permite ao sistema relaxar na direção  $a$ . Essa coexistência foi demonstrada experimentalmente através da difração de raios X, microscopia de força atômica, microscopia de força magnética, entre outras técnicas [Iikawa 2005], [Plake 2002], [Mohanty 2003b]. No caso da epitaxia de filmes de MnAs sobre substrato de GaAs(001), a coexistência resulta na formação de um padrão regular de bandas  $\alpha$  e  $\beta$ , cujas larguras dependem da temperatura. Foi mostrado por [Plake 2002] e [Kästner 2002] que as bandas das fases  $\alpha$  e

$\beta$  formadas sobre o filme, durante a coexistência de fase são estendidas ao longo da direção [100] e periódicas ao longo da direção [010]. Considerando também que os volumes das fases  $\alpha$  e  $\beta$  são contínuos ao longo da espessura do filme (direção de crescimento), isto é, para uma dada célula  $\alpha$  ( $\beta$ ), todas as células ao longo das direções [100] e [001] que passam através desta dada célula estão também na fase  $\alpha$  ( $\beta$ ).

As bandas são orientadas na direção  $c$  do MnAs. A figura 5.3 mostra imagens de microscopia de varredura por tunelamento (STM) de um filme MnAs/GaAs(001).

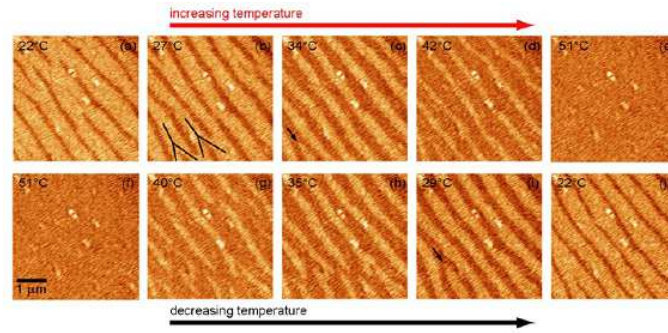


Figura 5.3: Imagem de microscopia eletrônica de varredura por tunelamento (STM) das bandas  $\alpha$  e  $\beta$  em um filme fino de MnAs crescido sobre substrato de GaAs. Banda clara: fase  $\alpha$  e banda escura: fase  $\beta$  [Breitwieser 2009].

Em ambas as extremidades da região de coexistência de fases, falhas de registro estão presentes e as bandas em antifase coalescem, formando as junções em forma de Y vistas na figura 5.3(b) [Breitwieser 2009]. Tais defeitos foram observados em imagens de microscopia de forma atômica (AFM) realizadas à temperatura ambiente [Däweritz 2003].

Os aspectos principais dessa coexistência foram descritos usando um modelo fenomenológico proposto por Kaganer *et al.* [Kaganer 2000], que permite determinar o intervalo de temperatura da coexistência de fase. Esse modelo é baseado na minimização da energia livre total do filme:

$$F = \xi (f_\alpha + E_\alpha) + (1 - \xi) (f_\beta + E_\beta), \quad (5.1)$$

na qual  $f_i$  e  $E_i$  ( $i = \alpha$  ou  $\beta$ ) são as densidades da energia livre para o filme não tensionado e as densidades de energia elástica, respectivamente, e  $\xi$  é fração da fase  $\alpha$ . A diferença entre



as densidades de energia livre pode ser expressa como uma função linear da temperatura ao redor da transição:  $f_\alpha - f_\beta = Q (T - T_C) / T_C$ , onde  $Q$  é o calor latente.

Esse modelo permite determinar o intervalo de temperatura da transição de fase e embora ele tenha um bom acordo com os resultados experimentais publicados na literatura, ele não permite explicar a origem da transição de fase. Rungger e Sanvito [Rungger 2006] fizeram cálculos utilizando DFT para estudar as propriedades magneto-estruturais do MnAs. Eles mostraram que a relação entre a temperatura Curie e a deformação da rede do MnAs não depende da variação do volume, como proposto por Bean e Rodbell [Bean 1962], mas se expressa pela relação

$$T_C = T_0 (1 + K_a \varepsilon_a + K_b \varepsilon_b + K_c \varepsilon_c), \quad (5.2)$$

onde  $T_0$  é a temperatura Curie a volume  $V_0$ ,  $K_i$  e  $\varepsilon_i$  ( $i=a, b$  ou  $c$ ) são os coeficientes magnetoelásticos e as deformações, respectivamente. Eles deduziram os valores de  $K_a, K_b > 5 |K_c|$ . Esse resultado mostra que uma deformação no plano basal leva a um aumento em  $T_C$  muito menos sensível à deformação ao longo do eixo [Rungger 2006]. De acordo com esse resultado, para determinar o intervalo de temperatura da coexistência de fase é necessário elaborar um modelo que leve em conta a anisotropia do sistema. Vale ressaltar que a elaboração de um modelo termodinâmico que leve em conta a coexistência de fase não é uma tarefa fácil.

### 5.1.3 Propriedades magnéticas do MnAs

Sanvito e Hill [Sanvito 2000] usando uma implementação do pseudopotencial de onda plana na teoria do funcional de densidade com a aproximação de densidade de spin local, mostraram que o relaxamento da rede tem uma influência importante sobre as propriedades magnéticas. Sugere-se que a redução da magnetização do MnAs crescendo sobre GaAs, durante a transição de fase  $\alpha/\beta$ , pode ser devido à grande deformação da rede hexagonal.

$\alpha$ -MnAs tem uma estrutura hexagonal com alternância de planos hexagonais de átomos de Mn e As. Os momentos de spin são transportados principalmente pelos íons

de Mn. O eixo fácil de magnetização está ao longo do eixo  $a$ . Existe uma evidência crescente que a ordenação ferromagnética é transmitida principalmente pelas ligações Mn-As-Mn, fortemente direcionais e localizadas, através de um mecanismo de dupla troca [Das 2003]. Os átomos de Mn ao longo do eixo  $c$ , embora sendo os primeiros vizinhos mais próximos, desempenham um papel menor para o acoplamento de troca. O ordenamento ferromagnético dentro e entre os planos hexagonais do Mn parece ser transmitido pelas ligações Mn-As-Mn [Koch 2004].

O acoplamento magnetoelástico do MnAs, por conseguinte, salienta a importância do plano hexagonal para o ferromagnetismo no MnAs, e corrobora ainda mais um mecanismo de dupla troca transmitida pelos átomos de As localizados entre os planos hexagonais de Mn, tal como indicado por [Das 2003]. As medições efetuadas por [Koch 2004] mostraram que o acoplamento magnetoelástico no MnAs é maior entre os planos hexagonais e não ao longo do eixo perpendicular  $c$ , onde os átomos de Mn são vizinhos mais próximos. A transição de fase estrutural  $\alpha/\beta$  enfraquece as interações ferromagnéticas entre os elétrons  $d$ . Na fase  $\beta$ , a separação Mn-Mn é reduzida, a ligação Mn-Mn é reforçada no plano basal e enfraquecida entre estes planos [Mira 2003]. Para distâncias pequenas da ligação Mn-Mn a fase ferromagnética não é mais estável [Das 2003].

#### 5.1.4 Epitaxia do MnAs

A escolha do substrato para o crescimento de um filme de MnAs exerce grande influência sobre as propriedades magnéticas e estruturais. Alguns estudos relatam uma epitaxia bem sucedida de um filme monocristalino de MnAs sobre diferentes substratos semicondutores. No entanto somente a epitaxia desses filmes sobre substrato de GaAs atingiu a caracterização completa das propriedades magnéticas e estruturais [Salles 2010]. Para o crescimento de filmes de MnAs sobre substratos de GaAs uma variedade de orientações epitaxiais é observada. A orientação principal sobre o GaAs (001), (110), (113)A é  $[1\bar{1}00]$ , e no GaAs (111) ela é  $[0001]$ , conhecidas como orientação M-plano e C-plano, respectivamente, para a epitaxia de materiais hexagonais [Däweritz 2003]. A minimização da energia de interface determina a existência de uma orientação preferencial. A epitaxia

do MnAs sobre GaAs(001) é a mais estudada, pois ela permite uma integração eventual com estruturas de GaAs, cujo processo de elaboração é bem conhecido.

### 5.1.5 MnAs sobre GaAs(001)

O desacordo (*mismatch*) na acomodação ao longo do eixo  $c$  do MnAs em filmes MnAs / GaAs(001) é completamente diferente do desacordo ao longo do eixo  $a$ , como pode ser visto na imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução tomada na projeção de MnAs  $[11\ \bar{2}0]$  GaAs  $[110]$  vista na figura 5.4.

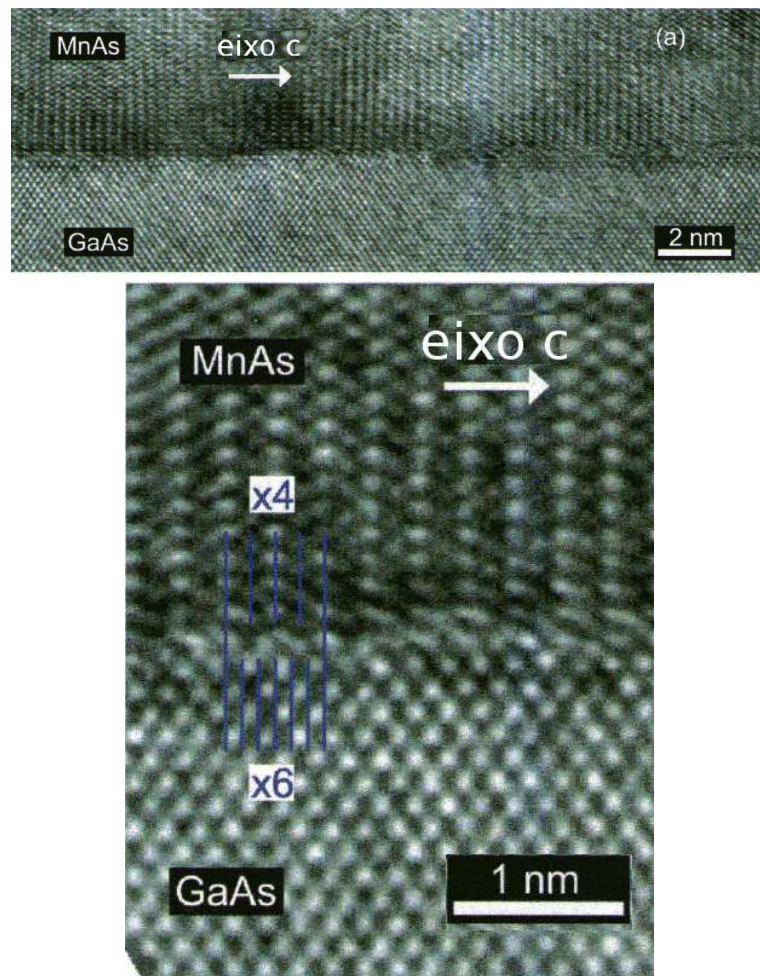


Figura 5.4: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) de um filme de MnAs [Salles 2010].

A acomodação do grande desacordo de  $\sim 30\%$  entre os planos MnAs(0002) e GaAs  $[\bar{1}10]$  pode ser explicada pelo modelo de rede próxima da coincidência: a cada quatro planos MnAs(0002) encaixam com cada seis planos GaAs  $[\bar{2}20]$  formando uma região de interface proporcional. Essa razão 4/6 reduz o desacordo natural da rede de  $\sim 30\%$  para  $\sim 5\%$ , um valor razoável para possibilitar o crescimento epitaxial [Däweritz 2003]. Sobre a superfície polar do GaAs(001) existe a orientação  $[1\bar{1}00]$  ou  $[1\bar{1}01]$ , com o eixo  $c$  do MnAs ou a sua projeção, paralelo à direção  $[1\bar{1}0]$  (orientação tipo A) ou a direção  $[110]$  (orientação tipo B), como mostrado esquematicamente na figura 5.5.

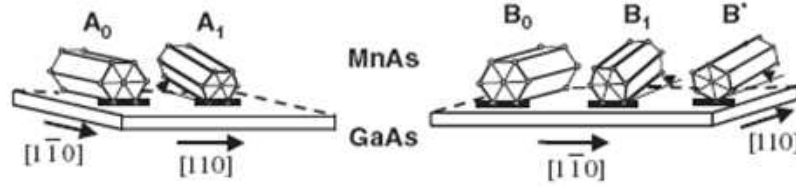


Figura 5.5: Diagrama das várias orientações cristalinas (tipos A e B) da fase  $\alpha$ -MnAs sobre o GaAs(001). O eixo  $c$  dos tipos  $A_1$ ,  $B_1$  e  $B^*$  é inclinado em relação à superfície do substrato. [Iikawa 2004]

A orientação e o alinhamento azimutal podem ser controlados pela estequiometria da estrutura da superfície. O índice 0, 1 na notação para a orientação foi introduzido para distinguir entre a orientação do eixo  $c$  do MnAs no plano e a orientação do eixo  $c$  inclinado do MnAs fora do plano, respectivamente. Para muitos estudos e aplicações a orientação  $A_0$  é a mais importante [Däweritz 2006].

O controle mecânico das propriedades magnéticas em filmes finos magnetoestrictivos de MnAs oferece uma oportunidade inexplorada de empregar ondas acústicas de superfície, de tal maneira a desencadear efeitos magnéticos dinâmicos. Nas seções a seguir serão tratadas alguns aspectos desse tipo de ondas.

## 5.2 Ondas Acústicas de Superfície- (*Surface Acoustic Waves* - SAW)

### 5.2.1 Introdução

Ondas acústicas de superfície são ondas elásticas que se propagam na superfície de um sólido. A existência desse tipo de onda foi primeiramente predita por Lord Rayleigh em 1885 [Rayleigh 1885]. Nos anos seguintes à sua descoberta, as propriedades das ondas de superfície foram obtidas, principalmente pelos interessados em suas consequências geofísicas, em conexão com os tremores de terra: como as ondas de superfície se propagam apenas em duas dimensões, sua energia decai mais vagarosamente com o aumento da distância ao ponto de origem ( $1/r$ ) do que as ondas de volume ( $1/r^2$ ) [Garland 1970]. Então, a grandes distâncias do epicentro de um terremoto, ondas de choque são causadas principalmente por ondas de superfície. Além disso, inicialmente as ondas acústicas de superfície também foram utilizadas para a inspeção de objetos manufaturados. Mudanças na transmissão ou a reflexão por fissuras próximas à superfície, fornecem informações sobre os objetos que estão sendo sondados [White 1970]. Vários tipos de ondas elásticas podem se propagar em um sólido, dentre esses destacam-se as ondas Rayleigh. Ondas Rayleigh possuem certa semelhança com ondas na superfície de um fluido, em ambos os casos o movimento da partícula ocorre em órbitas elípticas em um plano perpendicular à superfície e paralelo à direção de propagação, plano sagital. As forças restauradoras são diferentes: forças elásticas nos sólidos, gravidade e tensão superficial nos fluidos. Próximo à superfície do sólido, a partícula se move em uma trajetória elíptica retrógrada no plano sagital e o sentido da rotação é revertido para uma profundidade de aproximadamente  $0,2\lambda$  [Garland 1970].

O movimento de uma partícula em uma onda Rayleigh é confinado a uma camada na superfície do sólido elástico de espessura de aproximadamente um comprimento de onda ( $\lambda$ ). A velocidade das ondas Rayleigh é tipicamente da ordem de alguns  $km/s$ , dependendo do material. No caso de um material isotrópico e homogêneo, as ondas Rayleigh não apresentam dispersão, isto é, a velocidade das ondas é independente de sua

frequência. Sua amplitude decai exponencialmente na direção perpendicular à superfície, ou seja [Chivukula 2007]:

$$A \propto e^{-z\lambda}. \quad (5.3)$$

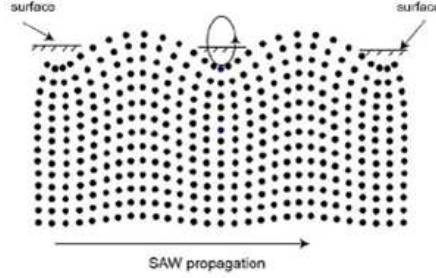


Figura 5.6: Esboço ilustrando a propagação de uma onda acústica de superfície através de um substrato. O movimento da partícula na superfície é elíptico na direção oposta à direção de propagação da onda [Li 2007].

### 5.2.2 Propagação

Considerando um sólido perfeitamente elástico e piezoelétrico, a equação da lei de Hooke:

$$T_{ij} = c_{ijkl}S_{kl}, \quad (5.4)$$

na qual  $T_{ij}$  é a tensão que atua ao longo da direção de coordenadas  $i$  sobre uma superfície cuja normal ao eixo  $x_j$  e  $S_{kl}$  é a componente da deformação definida por:

$$S_{kl} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right), \quad (5.5)$$

onde  $u_k$  denota o deslocamento da partícula na direção  $k$  e  $x_l$  é a coordenada de posição. As quantidades  $c_{ijkl}$  são as constantes de rigidez elástica do meio. A partir dessa lei e da equação de força de Newton, pode-se obter a equação elástica da onda para sólidos elásticos homogêneos.

Se o sólido é piezoelétrico, a equação simples da lei de Hooke é substituída pelas equações piezoelétricas de estado as quais podem ser escritas da seguinte forma:

$$T_{ij} = S_{ijkl} - e_{ijm}E_m \quad (5.6)$$

$$D_n = e_{nkl}S_{kl} + \varepsilon_{nm}E_m, \quad (5.7)$$

nos quais  $e_{ijm}$  são os elementos do tensor piezoelétrico,  $E_m$  é o campo elétrico,  $D_n$  é o deslocamento elétrico e  $\varepsilon_{nm}$  é a matriz de permissividade dielétrica do sólido [White 1970]. Uma onda de campo elétrico agora acompanha uma onda elástica, e a velocidade da onda depende das propriedades elásticas, piezoelétricas e dielétricas. O meio se comporta como se fosse mais rígido devido à energia potencial adicional resultante do acoplamento piezoelétrico, e as velocidades são mais elevadas do que sem acoplamento, como resultado dessa rigidez piezoelétrica.

Se o sólido não é infinito na extensão, mas delimitado por um plano  $x_3=0$ , ondas de superfície podem se propagar ao longo da superfície. As ondas podem se propagar em todas as direções no plano da superfície e os deslocamentos têm a forma:

$$u_i = a_i \exp [ikl_3x_3] \exp [ik(l_1x_1 + l_2x_2 - vt)]. \quad (5.8)$$

O decaimento com a profundidade é governado por  $l_3$ , que deve ter a parte imaginária positiva, para que as componentes do deslocamento desapareçam a distâncias infinitamente grandes abaixo do plano da superfície. Os termos  $k_{l1}$  e  $k_{l2}$  são as projeções do vetor de propagação  $k$  nos eixos  $x_1$  e  $x_2$ , respectivamente.

### 5.2.3 Transdutores

Ondas de superfície podem ser geradas de maneiras bem diferentes. A implementação do transdutor interdigital para a excitação e recepção das ondas acústicas de superfície revolucionou a tecnologia desse tipo de onda [White 1965]. Um transdutor interdigital consiste em dois eletrodos metálicos em forma de pente composto por vários “dentes”, que são depositados por litografia em um substrato piezoelétrico. Esses dispositivos permitem a injeção e a detecção da onda acústica de superfície na amostra, sendo que o primeiro eletrodo é usado como fonte e o segundo como detector. O eletrodo fonte converte sinal de variação de tensão elétrica em vibrações mecânicas das ondas acústicas de superfície. O eletrodo detector converte vibração mecânica novamente em tensão elétrica.



O comprimento de onda é definido pela largura de cada “dente” individualmente ao longo da direção de propagação da onda e pela distância entre eles. A amplitude do sinal elétrico determina a amplitude da onda. O intervalo de frequências possível para a geração e a detecção das ondas acústicas de superfície vai tipicamente de 50 MHz a 5 GHz.

#### 5.2.4 Aplicações

Filtros que utilizam ondas acústicas de superfície desempenham papel chave em sistemas de consumo e de comunicação, graças a sua alta performance, tamanho pequeno comparado à dispositivos eletromagnéticos e alta reprodutibilidade. Essas propriedades também as fazem atrativas para aplicações de identificação e sensores usados para a detecção de patógenos no ar, na água e em alimentos; para a detecção de drogas ilícitas e bioanálise. Dispositivos baseados em ondas acústicas de superfície são cada vez mais populares para o diagnóstico médico. Existem alguns relatos mostrando o uso desses sensores para prever o estágio inicial de doenças [Chivukula 2007]. Além da importância técnica, ondas acústicas de superfície mostram efeitos interessantes de Física do Estado Sólido, especialmente as ondas Rayleigh. Em metais, supercondutores, materiais magnéticos, sistemas eletrônicos de baixa dimensão e transições de fase, vários fenômenos de ondas acústicas de superfície podem ser investigados [Lüthi 2005].



# Capítulo 6

## Materiais e Métodos - MnAs

### 6.1 Crescimento do filme de MnAs

A seguir, é apresentada uma descrição do filme usado nesse estudo. O filme foi crescido pela equipe *Croissance et propriétés de systèmes hybrides en couches minces* do Institut des NanoSciences de Paris (INSP). Como o objetivo deste trabalho não é a elaboração do filme, apenas uma descrição resumida desse processo é apresentada.

O filme de MnAs monocristalino foi crescido sobre substrato de GaAs(001) por epitaxia por feixe molecular. O substrato foi desoxidado sobre fluxo de As e, na sequência, uma camada *buffer* de GaAs foi crescida em condições padronizadas do laboratório. Em seguida, a superfície passou por tratamento térmico a 600 °C em condições ricas em As, a fim de otimizar sua qualidade, comprovada por diagramas de difração de elétrons a incidência rasante. Em seguida, a amostra foi resfriada e seguiu-se o procedimento de Arai *et al.* [Arai 2007] para obter uma superfície estável e de alta qualidade, terminada em As e com reconstrução c (4 x 4). O crescimento do MnAs foi realizado a 260 °C em condições ricas em As e com taxa de crescimento de 3 nm/min. A relação epitaxial foi verificada primeiro *in situ*, por diagrama de difração de elétrons a incidência rasante e conferida *ex situ* por difração de raios X.

A orientação do filme de MnAs foi A<sub>0</sub>. Nessa orientação o eixo *c* da célula unitária da fase  $\alpha$  hexagonal é paralelo à direção [1 $\bar{1}$ 0] do substrato de GaAs. O plano do hexágono

é paralelo à direção  $(1\bar{1}0)$  do GaAs $[110]$ . A figura 6.1 mostra uma vista esquemática da orientação do filme de MnAs sobre o substrato de GaAs.

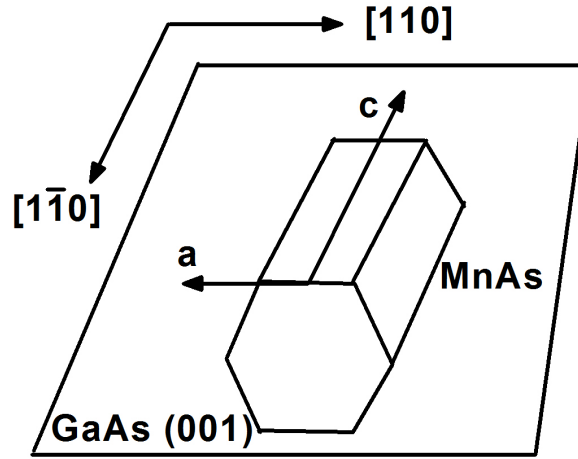


Figura 6.1: Esquema da epitaxia do MnAs sobre o GaAs(001). A célula unitária e o plano basal da estrutura cristalina são salientados.

## 6.2 Ondas Acústicas de Superfície em Filmes Finos de MnAs

A variação de atenuação e de velocidade das ondas acústicas de superfície, medidas em função da temperatura da amostra ou do campo magnético aplicado a esta, foram utilizadas para estudar a transição de fase magneto-estrutural nos filmes finos de MnAs. Como a amostra utilizada é composta por várias camadas, cuja espessura total é menor do que a profundidade de penetração ( $\lambda$ ) de uma onda Rayleigh, a onda se desloca nessas várias camadas, e como consequência desse fato, a onda não é uma onda Rayleigh pura, mas sim uma onda pseudo-Rayleigh e será um pouco dispersiva. Felizmente esse efeito é pequeno e pode ser negligenciado neste trabalho. A figura 6.2 mostra um esquema das várias camadas que compõem a amostra.

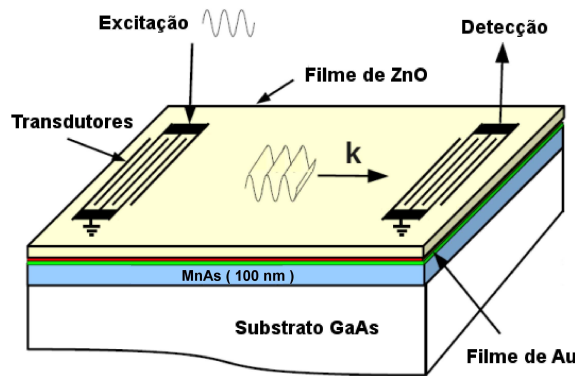


Figura 6.2: Vista esquemática das diferentes camadas da amostra.

Na figura 6.2 temos primeiro o substrato de GaAs, com espessura de aproximadamente  $300\ \mu\text{m}$ . A segunda camada é o filme de MnAs, com espessura de  $100\ \text{nm}$ . A terceira camada é um filme de ouro com espessura de  $200\ \text{nm}$ . Esta camada é usada como *buffer* para permitir a deposição da próxima camada, a camada de ZnO. A camada de ouro é necessária porque o ZnO é depositado a uma temperatura de aproximadamente  $200\ ^\circ\text{C}$  e, em seguida, a amostra deve resfriar até à temperatura ambiente. O problema é que o ZnO e o MnAs tem coeficientes de expansão térmica muito diferentes, o que causa tensões na interface entre essas duas camadas, fazendo com que o ZnO não tenha boa adesão ao MnAs. A camada de ouro é usada para equiparar essas tensões. A última camada é a camada de ZnO hexagonal, com espessura de  $1,2\ \mu\text{m}$ . Essa camada é piezoelétrica e é usada para excitar e medir as ondas acústicas de superfície. Essa camada é depositada por *sputtering*. No topo da camada de ZnO são depositados sobre uma fina camada de adesão de cromo, os dois transdutores utilizando um processo de fotolitografia sem máscara. Como foi dito anteriormente, os transdutores consistem em eletrodos em formato de pente interdigitados. Esses eletrodos são feitos de ouro e possuem uma espessura de  $200\ \text{nm}$ . A largura de cada “dente” dos transdutores é  $3,75\ \mu\text{m}$ . Os transdutores são orientados de tal modo que o vetor de onda acústica é paralelo ao eixo fácil de magnetização da fase  $\alpha$  do MnAs. A figura 6.3 mostra uma imagem de microscopia óptica de parte dos transdutores.

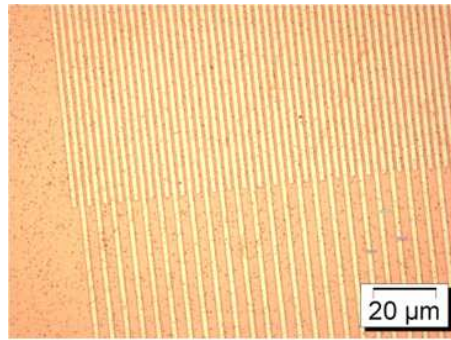


Figura 6.3: Imagem de microscopia óptica dos transdutores. Sobreposição dos dentes dos pentes são visíveis.

Nessa amostra, cada transdutor consiste em dois pentes com vinte e um dentes cada. O período de cada pente é  $15\ \mu\text{m}$ . Dessa forma, o comprimento de onda de excitação é  $15\ \mu\text{m}$  e a frequência acústica de ressonância correspondente é 170 MHz. A distância entre os dois transdutores é 2 mm mostrados na figura 6.2 e essa é a distância que as ondas acústicas de superfície terão que cobrir. Os transdutores são colocados de tal forma que o vetor de onda  $\vec{k}$  é paralelo ao eixo fácil de magnetização. O eixo fácil de magnetização de um material pode ser explicado da seguinte forma: em materiais ferromagnéticos os dipolos magnéticos atômicos estão acoplados pela interação de troca, que faz com que esses dipolos se alinhem paralelamente. O eixo fácil de magnetização é a direção em que estes dipolos se alinham naturalmente.

## 6.3 Deposição do piezoelétrico ZnO

Para estudar a propagação das ondas acústicas de superfície no filme fino de MnAs, é necessário primeiramente depositar uma camada de material piezoelétrico sobre o filme. A camada piezoelétrica de ZnO foi depositada por *sputtering*. *Sputtering* designa o mecanismo de ejeção de material de uma superfície (alvo) pelo bombardeamento desta por partículas com alta energia. O material ejetado se deposita sobre o substrato e seu suporte, colocados em oposição à superfície bombardeada. Esta técnica permite a deposição de uma grande variedade de materiais, como alumínio, platina, ouro, titânio, tungstênio,

silício, entre outros [Zadeh 2008]. As principais vantagens dessa técnica são:

- Permite uma deposição uniforme sobre grandes áreas pela utilização de alvos de diâmetro grande;
- Controle preciso da espessura pelo controle dos parâmetros de processo;
- Controle das propriedades dos filmes, como estrutura de grão;
- Deposição de multi-camadas com a utilização de alvos múltiplos.

As partículas de alta energia que bombardeiam o alvo, normalmente íons de argônio, são geradas em plasma de descarga luminosa. A descarga luminosa se auto sustenta e é gerada pela aplicação do campo elétrico contínuo DC (com tensão em torno de 1,5 kV) entre dois eletrodos (o alvo negativo é o cátodo e o suporte da amostra positivo é o ânodo) dispostos em oposição dentro de uma câmara. A figura 6.4 ilustra o processo de *sputtering*.

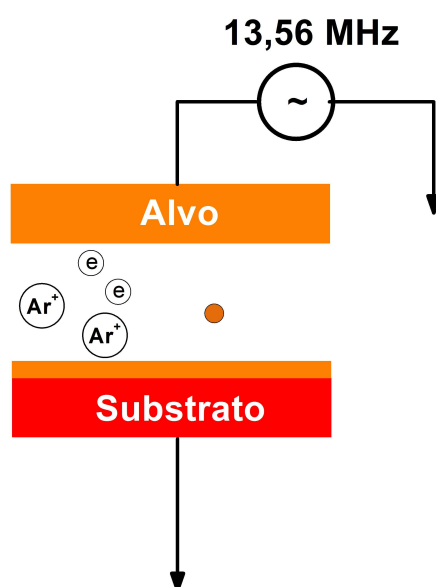


Figura 6.4: Diagrama simplificado de um sistema de *sputtering*.

Quando o material do alvo é um dielétrico, caso do ZnO, é necessário utilizar um campo de rádio frequência (rf) para manter a descarga. Isto se deve ao fato de que o

dielétrico fica carregado positivamente durante a descarga DC, diminuindo a diferença de tensão elétrica entre o cátodo e o ânodo até um valor abaixo do qual a descarga não mais acontece. A ionização dos átomos de argônio no plasma se processa pelas colisões com elétrons. Para se aumentar a eficiência dessa ionização, pode-se confinar os elétrons perto da superfície do alvo por meio de um campo magnético. Neste caso a técnica é denominada *magnetron sputtering*. O filme piezoelétrico de ZnO foi depositado por RF *magnetron sputtering*, já que o óxido de zinco é isolante e além disso os elétrons são forçados a seguir um movimento espiral até colidirem com o átomo de argônio. Este processo permite uma densidade mais alta de íons de argônio próximos ao alvo, aumentando então a taxa de *sputtering*.

## 6.4 Fotolitografia dos transdutores

Os transdutores interdigitais são fabricados por fotolitografia usando um equipamento para litografia a laser por escritura direta (DWL 66FS). Litografia a laser por escritura direta é uma técnica sem máscara, em que uma fonte de luz laser é usada diretamente na amostra para produzir o padrão no material fotosensível. Inicialmente uma resina fotosensível positiva é depositada sobre a camada de ZnO por *spin coating*. No caso da resina positiva, esta é exposta ao laser onde se quer que o material subjacente deva ser removido. Nesse tipo de resina a exposição ao laser altera a estrutura química de modo que ela se torna mais solúvel no revelador. Neste processo um volume controlado da resina fotosensível é dispensada sobre o substrato. Em seguida, o substrato é posto a girar durante alguns minutos a 2000 rpm para produzir um filme fotosensível uniforme. O filme resultante é uma camada homogênea com espessura entre 0,5 e 2  $\mu\text{m}$  e é tipicamente uniforme até 10 nm. O filme fotosensível ainda contém muito solvente e a fim de reduzir o nível residual do solvente no filme, este é aquecido a uma temperatura de 100 °C durante alguns minutos. Esse tratamento térmico tem benefícios adicionais, como reduzir tensões residuais no filme fotosensível como depositado, melhora a adesão, estabiliza o filme, reduz a viscosidade da superfície e reduz os níveis residuais do solvente. O arquivo com o desenho dos transdutores interdigitais é carregado na DWL, que expõem a resina de acordo

com essas informações. A parte exposta da resina é lavada com uma solução reveladora e, durante esse processo, as partes expostas da camada de resina dissolvem na solução reveladora, no caso acetona, e as não expostas permanecem. Em seguida, é possível depositar uma camada metálica, usando técnicas padrões de metalização: essa camada é depositada nos sulcos expostos e sobre a resina restante. A resina age simplesmente como uma “máscara”. Um processo de *lift-off* pode ser feito para eliminar a resina restante e apenas a camada de ouro que foi depositada nos sulcos, isto é, nos eletrodos, permanece. Todos os procedimentos necessários para que fosse possível a geração de ondas acústicas de superfície no filme de MnAs, descritos nas seções 6.2, 6.3 e 6.4, foram realizados na Sala Limpa do Institut des NanoSciences de Paris (INSP), pelos responsáveis por esse ambiente.

## 6.5 Microscopia de Força Magnética (MFM)

O primeiro microscópio de força magnética foi desenvolvido por Martin e Wickramasinghe [Martin 1987], os quais utilizaram para observar um cabeçote de gravação magnética, e por Sáenz *et al.* [Saenz 1987], que apresentou uma maneira de observar a estrutura dos domínios magnéticos, baseada na idéia de medir forças magnéticas utilizando um microscópio de força atômica.

Microscopia de força magnética é uma técnica experimental empregada para mapear a estrutura dos domínios magnéticos, mediante o registro do gradiente de força entre uma ponta magnética ou recoberta com material magnético e uma amostra magnética. Usualmente a ponta é magnetizada ao longo do seu eixo. A principal vantagem dessa técnica é que ela não necessita uma preparação especial da amostra. No entanto, a interpretação do sinal medido não é direta, uma vez que MFM não monitora diretamente a distribuição da magnetização, mas o campo de fuga da amostra. A força de interação magnética entre a ponta e a amostra  $F = -\nabla E_{p-a}$  é determinada pela convolução entre a magnetização da ponta com o campo de fuga da amostra. Isso faz com que a ponta magnética possa distorcer a magnetização da amostra. Apesar disso, MFM é a técnica para obtenção de imagens magnéticas mais comumente usada, devido à sua facilidade

de implementação, alta sensibilidade e alta resolução (10 - 100 nm) [Warin 1999]. Uma montagem comum de MFM é mostrada na figura 6.5.

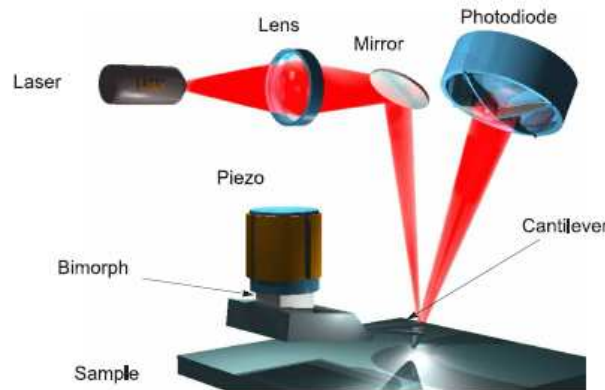


Figura 6.5: Montagem usual de MFM [Engel-Herbert 2006].

Na MFM a ponta é revestida com um material magnético. O cantilever oscila próximo a sua frequência de ressonância através de um piezoelétrico com uma amplitude  $A_d$  e frequência  $\omega_d$ . Para detectar uma deflexão no movimento do cantilever e consequentemente um gradiente de força, o movimento de um feixe laser refletido em um detector fotosensível é medido. A imagem é obtida pela varredura do cantilever através da amostra, e registra uma mudança na oscilação do cantilever devido à interação entre a ponta e a amostra.

A interação entre a ponta e a amostra pode ser tratada como uma mola associada em série com o cantilever. A constante de mola do cantilever varia com o gradiente de força experimentado pelo cantilever. O gradiente de força modifica a separação entre a ponta e a amostra. Dessa forma, mudanças na frequência de ressonância do cantilever podem ser usadas como uma medida das mudanças no gradiente de força, o qual reflete modificações na distância entre a ponta e a amostra.

Uma imagem de MFM contém informações sobre a topografia e as propriedades magnéticas da superfície. Qual efeito será dominante na imagem depende da distância entre a ponta e a superfície. A força magnética persiste para distâncias maiores entre a ponta e a amostra do que a força de van der Waals. Se a ponta está próxima à superfície,



a imagem mostrará predominantemente aspectos topográficos. Aumentando a separação entre a ponta e a amostra, os efeitos magnéticos se tornam visíveis.

O mecanismo de contraste nas imagens MFM é resultante entre a interação da magnetização da ponta com o campo de fuga da superfície da amostra. MFM é sensível à componente fora do plano do campo de fuga, a qual interage com a magnetização da ponta. A interação entre a ponta e o campo de fuga da amostra depende da orientação relativa entre esses dois vetores. Quando a ponta varre a superfície da amostra, ela percorre regiões onde os campos magnéticos locais têm orientações variáveis. A orientação paralela (antiparalela) entre os dois vetores de magnetização resulta em uma interação atrativa (repulsiva), fornecendo um contraste claro (escuro), como mostrado na figura 6.6.

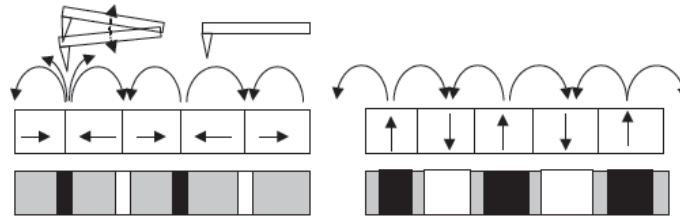


Figura 6.6: Esquema do funcionamento de um microscópio de força magnética, para uma ponta magnetizada verticalmente. À esquerda filme com magnetização no plano. À direita filme com magnetização perpendicular.

Nesse trabalho as imagens AFM da topografia da superfície foram registradas ao mesmo tempo que as imagens MFM. As imagens MFM foram realizadas após cada varredura da topografia da superfície, onde a ponta magnética refaz a mesma linha seguindo a trajetória registrada, mas a uma distância pré-definida da amostra. A ponta MFM utilizada foi uma ponta MESP-MM Veeco, composta de um núcleo de silício e de um revestimento de 50 nm de cobalto. Sua magnetização nominal é de  $10^{-13}$  emu e paralela ao eixo da ponta. Seu campo coercivo é igual a 400 Oe.

## 6.6 Medidas acústicas

Esta seção fornece uma descrição da montagem experimental usada para as medidas acústicas. Essa montagem é formada por vários circuitos separados. No centro de tudo está a amostra de MnAs. Essa amostra é colocada dentro de um criostato, a fim de controlar a temperatura. O criostato é colocado no centro de um eletroímã, para que um campo magnético possa ser aplicado à amostra. Uma montagem acústica é feita para excitar e detectar ondas Rayleigh na superfície da amostra. Essas medidas foram realizadas durante o estágio de doutorado no INSP.

### 6.6.1 Regulagem da temperatura

Os objetivos dos experimentos realizados são as medidas da variação da atenuação e da velocidade das ondas Rayleigh em função do campo magnético aplicado ou em função de diferentes temperaturas da amostra. No entanto, essas propriedades são fortemente afetadas pela temperatura da amostra. Por isso é necessário garantir uma temperatura constante na amostra durante todo o processo de medição. Resultados prévios obtidos pela equipe *Acoustique, optique et thermique ultrarapides dans les nanosystèmes* do INSP, mostraram ser necessária uma estabilidade de  $\sim 3 \times 10^{-3}$  K para a realização das medidas. A fim de tornar isso possível utilizou-se um criostato, visando o controle minucioso da temperatura da amostra.

Primeiro a amostra é montada em um suporte de cobre, como mostra a figura 6.7. Além da amostra dois resistores de platina são montados no suporte de cobre. Um dos resistores é usado para medir a temperatura próxima à amostra, enquanto o outro é usado como aquecedor para regular a temperatura. Esses resistores possuem fios de cobre que os conduzem à fonte de alimentação. Existem dois cabos pretos visíveis, que são as linhas de alta frequência, usadas para gerar e medir sinais elétricos nos transdutores na amostra. O suporte da amostra é colocado dentro de um cilindro de cobre, que age como uma primeira camada de isolamento. Enrolado ao redor do cilindro há um resistor que é usado como aquecedor no primeiro ciclo de temperatura. Um resistor de platina é colocado embaixo desse resistor aquecedor, que é usado para medir a temperatura do

cilindro de cobre e fornece o valor de entrada para a temperatura do primeiro ciclo. Este cilindro é então colocado na parte interna do criostato. A figura 6.7 mostra o suporte da amostra, o cilindro de cobre e a parte interna do criostato.



Figura 6.7: Do alto para baixo: suporte da amostra, cilindro de cobre e a parte interna do criostato.

### 6.6.2 Campo magnético

Um eletroímã foi usado para aplicar um campo magnético homogêneo na amostra. Uma fonte de corrente também foi usada para fornecer a corrente necessária a ser enviada através das bobinas do ímã.

Para maximizar o efeito da magnetização causada pelo campo magnético externo aplicado, este foi aplicado em uma direção paralela ao eixo fácil de magnetização do filme de MnAs. Um gaussímetro foi usado para medir diretamente o campo magnético próximo à amostra.

### 6.6.3 Montagem acústica

A montagem acústica pode ser dividida em duas partes principais: uma parte é usada para gerar o sinal que produz a excitação de ondas Rayleigh em um transdutor na superfície da amostra, e a outra parte para medir o sinal detectado pelo outro transdutor. Uma fonte de radio-frequência é usada para gerar um pulso quadrado modulado. Esse pulso é enviado para um amplificador de sinal de 4 W e, em seguida, é enviado para um dos transdutores. O sinal de saída é então detectado pelo outro transdutor que o envia

para um osciloscópio e o que se vê é chamado “eco”, que é característico da propagação de uma onda Rayleigh através da amostra. Todo esse aparato é controlado por computador.

A figura 6.8 mostra um esquema da montagem utilizada nas medidas acústicas.

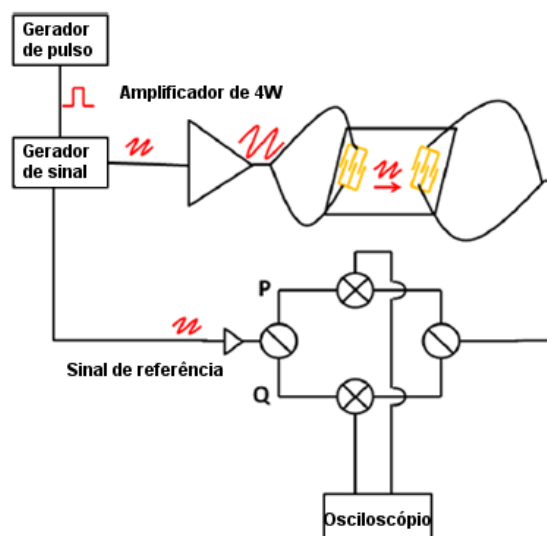


Figura 6.8: Montagem utilizada nas medidas acústicas.

O sinal obtido dessa maneira é muito pequeno para efetuar medidas acuradas e por isso uma segunda opção foi usada. O sinal de referência é dividido em dois ramos: um ramo permanece inalterado, enquanto o outro sofre uma defasagem de  $\pi/2$ . Esses dois ramos são então misturados com o sinal proveniente da amostra. Esses sinais são enviados para o osciloscópio. A figura 6.9 mostra os sinais como vistos no osciloscópio. À direita nessa figura tem-se o eco e à esquerda o sinal direto dos transdutores. Isso é apenas um exemplo, pois a altura dos sinais P e Q, descritos adiante, pode variar fortemente com a temperatura e com o campo magnético aplicado à amostra.

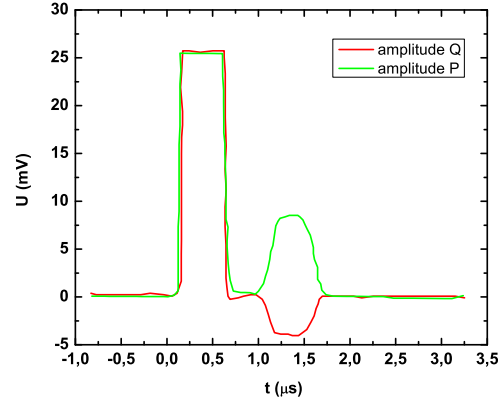


Figura 6.9: Sinais P e Q componentes do eco.

O ramo inalterado do sinal de referência pode ser escrito como:

$$P = A_0 \cos(\omega t). \quad (6.1)$$

O ramo que sofreu a defasagem de  $\pi/2$  pode ser escrito como:

$$Q = A_0 \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right), \quad (6.2)$$

$$Q = A_0 \sin(\omega t). \quad (6.3)$$

O sinal proveniente da amostra pode ser escrito como:

$$E = A \cos(\omega t + \phi), \quad (6.4)$$

com  $A < A_0$  pois sempre ocorrem perdas devido à absorção, e  $\phi$  é a mudança de fase.

Depois de multiplicar os dois ramos do sinal de referência pelo sinal da amostra, temos:

$$P' = A \cos(\omega t + \phi) \times A_0 \cos(\omega t) \quad (6.5)$$

$$P' = \frac{AA_0}{2} (\cos(\phi) + \cos(2\omega t + \phi)), \quad (6.6)$$

e

$$Q' = A \cos(\omega t + \phi) \times A_0 \sin(\omega t) \quad (6.7)$$

$$Q' = \frac{AA_0}{2} (\text{sen}(\phi) + \text{sen}(2\omega t + \phi)). \quad (6.8)$$

Esses dois sinais são enviados ao osciloscópio que está regulado para filtrar quaisquer sinais de alta frequência, deixando apenas:

$$P'' = \frac{AA_0}{2} \cos(\phi) \quad (6.9)$$

$$Q'' = \frac{AA_0}{2} \text{sen}(\phi). \quad (6.10)$$

Vê-se que a amplitude do sinal proveniente da amostra é proporcional a:

$$\sqrt{P''^2 + Q''^2} = \frac{AA_0}{2}, \quad (6.11)$$

e a mudança de fase devido à onda se deslocando a uma distância entre os dois transdutores na superfície da amostra é dada por:

$$\phi = \arctan\left(\frac{P''}{Q''}\right). \quad (6.12)$$

Usando esses valores é possível determinar a variação da atenuação e da velocidade das ondas Rayleigh na superfície da amostra.

A atenuação de uma onda acústica de superfície pode ser descrita como:

$$u(x, t) \propto u_0 e^{-\alpha x}, \quad (6.13)$$

onde  $\alpha$  é definido como a atenuação do material. Essa atenuação varia quando um campo magnético é aplicado à amostra. O valor  $AA_0$  que é medido é proporcional à amplitude no transdutor receptor ( $x = L$ ) e então para duas medidas, tem-se:

$$\frac{u_0 e^{-\alpha L}}{u_0 e^{-\alpha' L}} = \frac{AA_0}{A'A_0} = \frac{A}{A'}. \quad (6.14)$$

Da equação anterior segue que:

$$\Delta\Gamma = \alpha - \alpha' = -\frac{1}{L} \ln\left(\frac{A}{A'}\right), \quad (6.15)$$

onde a atenuação é dada em Np/m. No entanto é mais usual expressar a atenuação em dB/cm e para isso ao invés de utilizar o logaritmo neperiano, usa-se o logaritmo decimal:

$$\Delta\Gamma = \alpha - \alpha' = -20 \frac{1}{L} \log\left(\frac{A}{A'}\right) \quad (6.16)$$

A equação anterior mostra que é necessário escolher um valor de referência para determinar a atenuação. Escolheu-se como valor de referência o primeiro valor obtido na medida experimental.

A fase  $\phi$  é usada para determinar as diferenças na velocidade de propagação da onda acústica de superfície. Essa diferença de fase é escrita como:

$$\phi = \omega\tau, \quad (6.17)$$

onde  $\omega$  é a frequência da onda e  $\tau$  é o tempo necessário para que a onda atravessasse a distância entre os dois transdutores, o qual pode ser escrito em termos da distância entre os transdutores e a velocidade.

$$\phi = \omega \frac{L}{V}. \quad (6.18)$$

No entanto existe mudança de fase causada pelo sinal que se propaga através dos cabos, o que significa que não é possível determinar o valor exato da mudança de fase da onda devido ao fato que ela atravessa a superfície. Em função disso, é possível apenas determinar variações de fase e, conseqüentemente variações de velocidade. Assim como no caso da variação de atenuação é necessário escolher um valor de referência.

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{\Delta\phi}{\phi}. \quad (6.19)$$

## 6.7 Efeito Kerr Magneto-Óptico

Quando um feixe de luz polarizada é refletido em uma superfície magnetizada, o plano de polarização da luz pode girar um pouco. Este efeito é conhecido como efeito Kerr magneto-óptico, descoberto pelo reverendo John Kerr em 1877 [Kerr 1877]. Essa reflexão pode produzir alguns efeitos:

- rotação da direção de polarização da luz;
- introdução de elipticidade no feixe refletido;
- mudança na intensidade do feixe refletido.

Existem dois tipos da polarização incidente que devem ser considerados: polarização  $S$ , onde a direção da polarização linear é normal ao plano de incidência e a polarização  $P$ , onde o plano de polarização e o plano de incidência são paralelos.

### 6.7.1 Geometria do Efeito Kerr

Existem três geometrias para os experimentos de efeito Kerr, de acordo com a orientação da magnetização com relação ao plano de incidência e a superfície da amostra: polar, longitudinal e transversal [de Carvalho 2002].

Para a geometria polar, o vetor magnetização é paralelo ao plano de incidência e normal à superfície da amostra. A geometria polar é a única para qual o efeito Kerr pode ser observado com incidência normal.

Para o efeito Kerr longitudinal a magnetização é paralela ao plano de incidência e à superfície da amostra.

Para a geometria transversal do efeito Kerr, a magnetização é normal ao plano de incidência. Para esse tipo de geometria, apenas a polarização do tipo  $P$  mostra efeito.

A figura 6.10 mostra as três geometrias possíveis para o efeito Kerr.

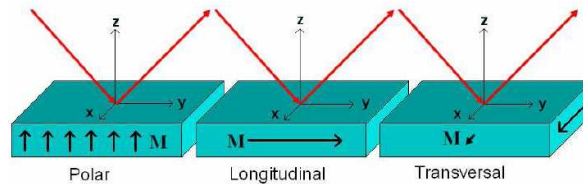


Figura 6.10: As diferentes configurações Kerr.

Nos casos das configurações polar e longitudinal, a onda eletromagnética polarizada linearmente se transforma em uma onda elíptica após a reflexão no meio magnético. O efeito Kerr transversal não produz uma modificação na polarização da onda incidente, mas sim uma modificação na sua refletividade.

Nos experimentos realizados foi utilizada a geometria transversal do efeito Kerr.

Além da simplicidade da montagem experimental do efeito Kerr magneto-óptico



como uma técnica de medida magnética *in-situ*, suas principais vantagens são a alta sensibilidade e a natureza de investigação local. Essas duas características fazem o efeito Kerr uma escolha popular para tratar o magnetismo em filmes finos. Pode-se empregar o efeito Kerr para coletar ciclos de histerese, para caracterizar a temperatura Curie, para obter imagens magneto-ópticas da estrutura de domínios magnéticos, entre outras aplicações.

### 6.7.2 Montagem Experimental do Efeito Kerr

A figura 6.11 mostra um esquema da montagem de efeito Kerr.

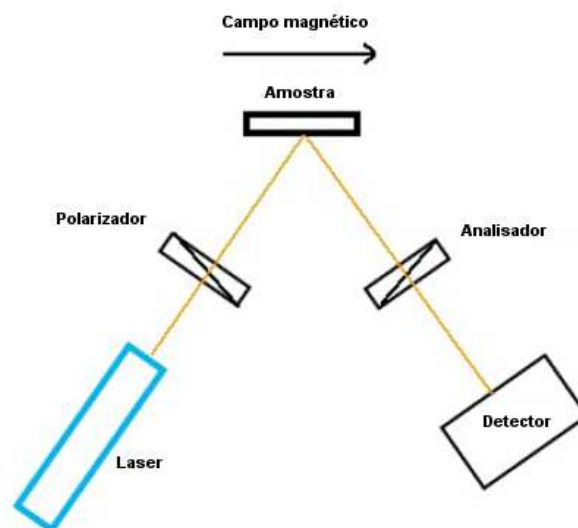


Figura 6.11: Representação esquemática da montagem do efeito Kerr.

A amostra é montada em um suporte e colocada em um campo magnético ajustável. Além disso a montagem é constituída por uma fonte luminosa, um polarizador, um analisador e um detector luminoso.

- Diferentes fontes luminosas podem ser utilizadas: laser He-Ne ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ), diodo laser de diferentes comprimentos de onda, laser pulsado. A potência é tipicamente da ordem de alguns mW.

- O polarizador é colocado na saída do laser para obter uma melhor linearidade da polarização do feixe laser.
- O analisador é idêntico ao polarizador e o ângulo que ele faz com este pode variar, de forma a maximizar o sinal obtido.
- O fotodetector é um fotodiodo, que pode ser acoplado a um lock-in ou multímetro.

Na montagem experimental do INSP utilizou-se como fonte de luz um laser de He-Ne ( $\lambda=633$  nm). Um fotodiodo de Si foi utilizado para detecção da luz refletida. Para amplificar o sinal detectado foi utilizado um *lock-in*. O sinal de saída do *lock-in* foi enviado a um voltímetro. Para gerar o campo externo foram utilizadas placas polares. Para a fonte de corrente nessas placas, foi utilizada uma fonte bipolar. Foi utilizada a geometria transversal para a realização dos experimentos.

# Capítulo 7

## Resultados e Discussões - MnAs

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para o filme de MnAs empregando microscopia de força magnética (MFM), técnicas acústicas e efeito Kerr magneto-óptico.

### 7.1 Microscopia de Força Magnética (MFM)

A MFM foi utilizada com o objetivo de investigar a formação de domínios magnéticos na amostra a ser estudada, previamente às outras medidas. Imagens de MFM e de AFM foram obtidas simultaneamente, a fim de ver a correlação da topografia e do contraste magnético.

As imagens AFM e MFM foram realizadas à temperatura ambiente ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ) em campo nulo. Após a obtenção das imagens nessas condições, a amostra foi desmagnetizada e imagens do estado virgem foram obtidas. Em seguida, a amostra foi magnetizada em um campo de 2000 G, mas a imagem foi obtida em campo nulo.

A figura 7.1 mostra as imagens AFM e MFM da amostra à temperatura ambiente em campo nulo.

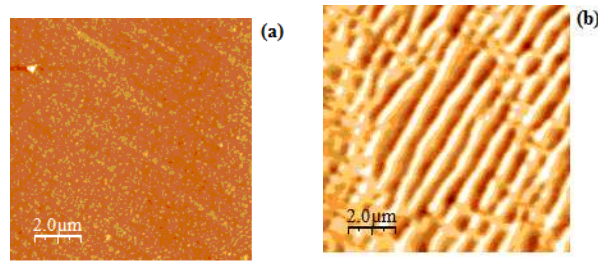


Figura 7.1: (a) Imagem AFM e (b) Imagem MFM realizada à temperatura ambiente em campo nulo da amostra em estado virgem. Tamanho da imagem:  $16,8 \mu\text{m} \times 16,8 \mu\text{m}$ .

Vê-se na imagem MFM da figura 7.1 que certas regiões da amostra apresentam magnetização residual. Assim, a amostra foi desmagnetizada, ou seja, foi aquecida e, em seguida, resfriada até a temperatura ambiente, em que foram realizadas as imagens.

A figura 7.2 mostra as imagens AFM e MFM do estado virgem da amostra.

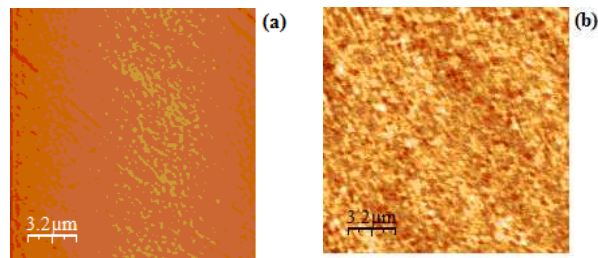


Figura 7.2: (a) Imagem AFM e (b) Imagem MFM realizada à temperatura ambiente em campo nulo da amostra em estado virgem. Tamanho da imagem:  $16,8 \mu\text{m} \times 16,8 \mu\text{m}$ .

A figura 7.2 mostra que o estado virgem se subdivide em um grande número de domínios elementares. Foram feitas imagens de diferentes regiões da amostra, nas mesmas condições, mas estas não serão mostradas pois revelam situações semelhantes (homogeneidade da amostra crescida para este trabalho).

A figura 7.3 mostra as imagens da amostra em estado remanente, obtidas em campo nulo, após a magnetização da amostra em um campo de 2000 G.

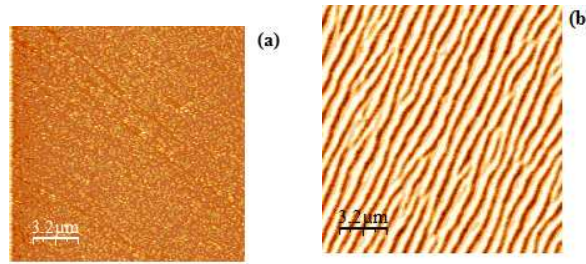


Figura 7.3: (a) Imagem AFM e (b) Imagem MFM realizada à temperatura ambiente em campo nulo, após a magnetização da amostra em um campo de 2000 G. Tamanho da imagem:  $16,8 \mu\text{m} \times 16,8 \mu\text{m}$ .

Para melhor visualização do mostrado na figura 7.3, foi feita uma ampliação nessa imagem, mostrada na figura 7.4.

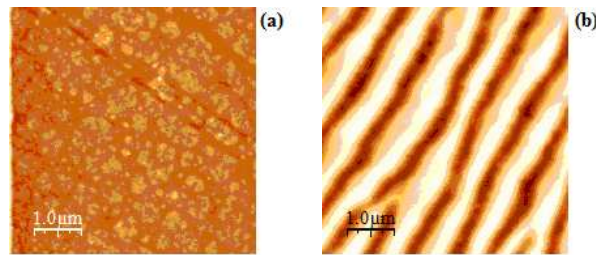


Figura 7.4: Ampliação na imagem da figura 7.3. Tamanho da imagem:  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ .

As regiões claras e escuras, vistas nas figuras 7.3(b) e 7.4(b), resultam da interação entre a magnetização da ponta e a componente fora do plano do campo de fuga dos domínios magnéticos da amostra. As partes escuras correspondem a uma interação magnética atrativa entre a ponta (magnetizada ao longo do seu eixo) e a magnetização da amostra (orientação paralela entre a magnetização da ponta e a da amostra). As partes claras correspondem a uma interação magnética repulsiva entre a ponta e a magnetização da amostra (orientação anti-paralela entre a magnetização da ponta e a da amostra).

As imagens das figuras 7.3 e 7.4 mostram que à temperatura ambiente, a qual está no regime de coexistência de fases, as bandas ferromagnéticas possuem uma configuração de monodomínio ao longo da sua largura.

## 7.2 Técnicas Acústicas

Foram medidas as variações de atenuação e de velocidade das ondas acústicas de superfície com frequência de 170 MHz em um filme de MnAs com espessura de 200 nm. Após analisados os resultados, foram realizadas medidas em função do campo magnético externo aplicado à amostra (com temperatura mantida constante), e outra série de experimentos em função da temperatura da amostra, mantendo campo magnético externo fixo. A razão destas duas últimas séries de medidas será discutida mais abaixo.

### 7.2.1 Variação da atenuação e da velocidade da onda acústica em função do campo magnético externo aplicado

Nesses experimentos a amostra foi primeiro submetida a um ciclo magnético de 0 a 2000 G e -2000 G a 0 G, antes das medidas acústicas. Os resultados obtidos para a atenuação são mostrados na figura 7.5.

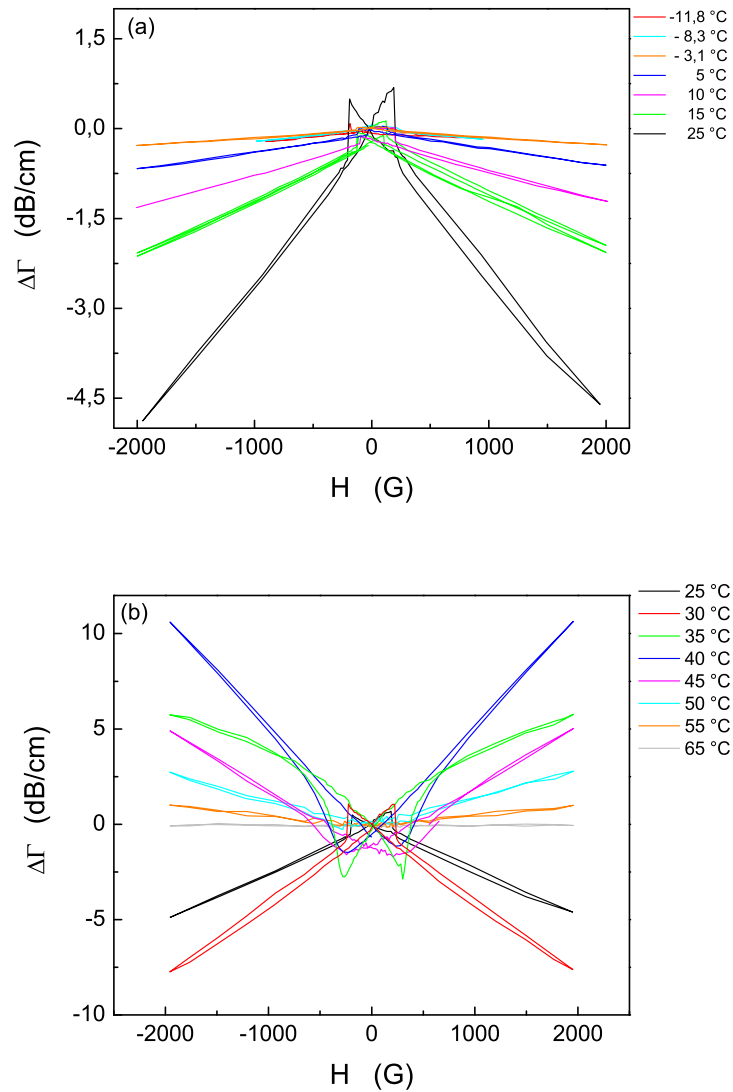


Figura 7.5: Variação da atenuação em função do campo aplicado, em diferentes temperaturas.

Nota-se na figura 7.5 que o perfil da curva de atenuação ( $\Delta\Gamma$ ) da onda acústica é praticamente horizontal para baixas temperaturas (pouca atenuação), e vai aumentando à medida que a temperatura da amostra aumenta, enfatizando a forma de “Λ” da curva. Para o aumento esta tendência se mantém [vide figura 7.5(b)] até 30 °C, quando uma mudança brusca acontece para 35 °C [curva verde na figura 7.5(b)]. O perfil de “Λ” muda

para “V” e a assimetria (uma forma de “borboleta”) fica mais evidente. Um novo aumento na amplitude de atenuação é verificado na curva de 40 °C, seguido de drástica redução de  $\Delta\Gamma$  para temperaturas acima de 50 °C, como é observado na figura 7.5(b). Já foi comentado que em uma ampla região de temperatura entre 10°- 40 °C acontece a transição  $\alpha - \beta$  do MnAs [Ney 2003], [Kaganer 2000], [Kaganer 2002]. Para melhor visualizar o comportamento de  $\Delta\Gamma$  em função da temperatura nesta região atípica, foram selecionadas algumas curvas da figura 7.5 que são apresentadas separadamente. O resultado pode ser visto nas figuras 7.6, 7.7 e 7.8. Em todas as figuras, as setas mostram a direção do ciclo de histerese.

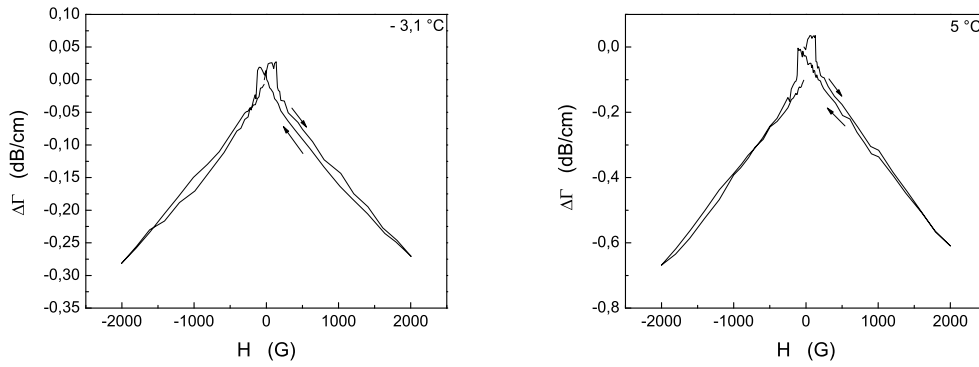


Figura 7.6: Variação da atenuação em função do campo aplicado a (a) - 3,1 °C; (b) 5 °C. Nestas temperaturas espera-se que o MnAs esteja em sua fase  $\alpha$ , magnética.

A figura 7.6 mostra as curvas de  $\Delta\Gamma$  para -3.1 °C e 5 °C, onde espera-se que o MnAs esteja na fase  $\alpha$ . As curvas são similares em forma, com pequeno aumento na atenuação com o aumento da temperatura.



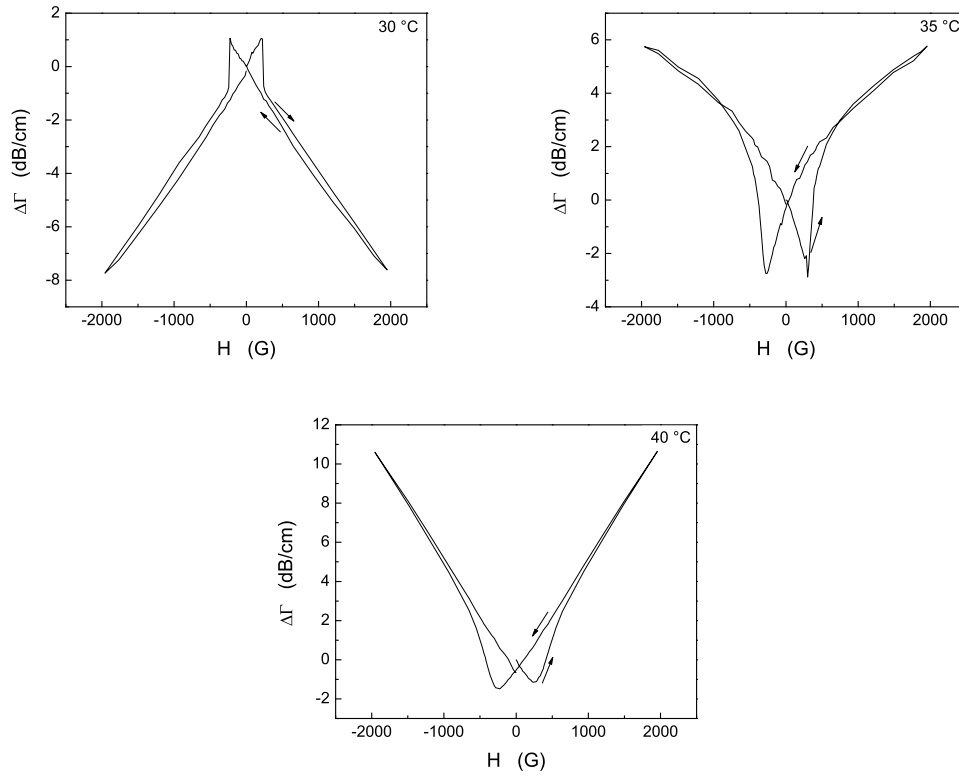


Figura 7.7: Variação da atenuação em função do campo aplicado a (a) 30 °C; (b) 35 °C, (c) 40 °C. Nestas temperaturas há coexistência das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do MnAs.

Já a figura 7.7 mostra 3 casos na faixa de temperatura onde se espera a coexistência das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do MnAs. Vê-se a abrupta mudança no perfil da atenuação da onda acústica, com grande valor de atenuação para 30 °C, a mudança drástica em 35 °C e uma curva similar à figura 7.7(a) no caso de 40 °C, porém com perfil invertido e uma aparente redução na formação do “laço” em torno de  $H = 0$ .

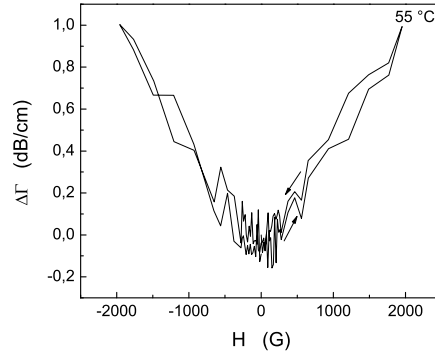


Figura 7.8: Variação da atenuação em função do campo aplicado a 55 °C, temperatura onde o MnAs já se encontra na fase  $\beta$ .

Por fim, na figura 7.8 tem-se a curva de  $\Delta\Gamma$  para 55 °C, supostamente posterior ao término da transição de fase, com o MnAs completamente na fase não magnética. A atenuação possui amplitude pequena, o que indica homogeneidade superficial do filme de MnAs (e, talvez, representativa do volume do filme na amostra). Nota-se, em comparação com as curvas das figuras 7.6 e 7.7, que não há “cruzamento” das curvas em torno de  $H = 0$ , o que poderia ser uma assinatura da fase  $\beta$  do MnAs. Acredita-se que isto tem relação direta com a transição de fase  $\alpha - \beta$  do MnAs.

Resultados para a variação de atenuação de SAWs foram obtidos para o níquel [Feng 1982], [Wiegert 2001], mas nesse caso ocorre somente uma transição magnética. No caso do MnAs a situação é mais complexa, pois a transição é de caráter magneto-estrutural. Para tentar explicar os resultados obtidos uma proposição simples de caráter fenomenológico pode ser feita. Para temperaturas razoavelmente abaixo da transição de fase, o MnAs está totalmente na fase  $\alpha$ , com homogeneidade estrutural por toda a superfície do filme (e, espera-se, por todo o volume do filme também). Esta homogeneidade da camada se traduz por uma baixa amplitude de atenuação da onda acústica de superfície, conforme verificado na figura 7.6. Com o aumento da temperatura, se inicia a lenta transição de fase. As ondas se propagam na direção perpendicular às estruturas vistas nas imagens de MFM, e à medida que essas bandas da fase  $\beta$  começam a se formar,

o material deixa de ser homogêneo na direção de propagação das ondas acústicas, fazendo com que as ondas acústicas percorram um padrão  $\dots\alpha\ \beta\ \alpha\ \beta\dots$ . Isto leva a uma atenuação progressivamente maior com o aumento da temperatura, até que a configuração das bandas forneça atenuação máxima. Com o aumento da temperatura, se inicia o predomínio da fase  $\beta$  sobre a  $\alpha$ , e a atenuação da onda acústica superficial volta a diminuir (a inhomogeneidade diminui progressivamente), prosseguindo, assim, (figura 7.7) até que toda a camada esteja na fase não magnética, quando então a atenuação é muito pequena (figura 7.8), visto que o material volta a ser homogêneo.

Como descrito no capítulo 6, dos mesmos dados experimentais da medida da propagação da SAW, pode-se extrair a variação da velocidade de propagação da onda ( $\Delta V/V_0$ ). Os resultados obtidos para a variação de velocidade em função do campo aplicado são mostrados na figura 7.9. Aqui se veem resultados similares ao que se obteve para o caso da atenuação. A figura 7.9(a) mostra as curvas para as temperaturas de medida mais baixas, onde se vê pouca variação da velocidade para temperatura  $\leq 10\ ^\circ\text{C}$ . Aumentando a temperatura acima de  $10\ ^\circ\text{C}$  se obtém um aumento em  $\Delta V/V_0$ . Este valor cresce até  $30\ ^\circ\text{C}$ , como visto na figura 7.9(b), para depois diminuir drasticamente com o aumento da temperatura, passando por uma inversão de fase da forma de linha em  $40\ ^\circ\text{C}$ . Com o aumento da temperatura, a variação da velocidade diminui, em comportamento similar ao que foi apontado para a atenuação da onda anteriormente.

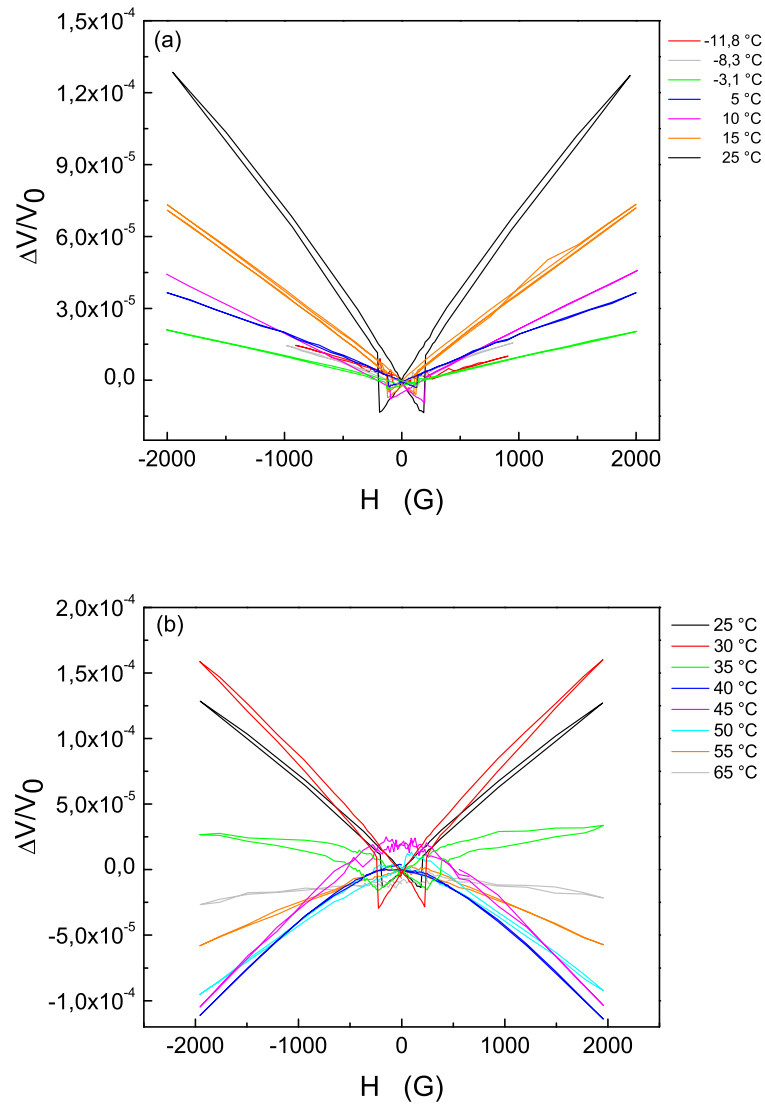


Figura 7.9: Variação da velocidade em função do campo aplicado, em diferentes temperaturas.

Para fins de comparação direta, os gráficos da variação de velocidade são mostrados separadamente para as mesmas temperaturas dos gráficos da variação de atenuação mostrados anteriormente.

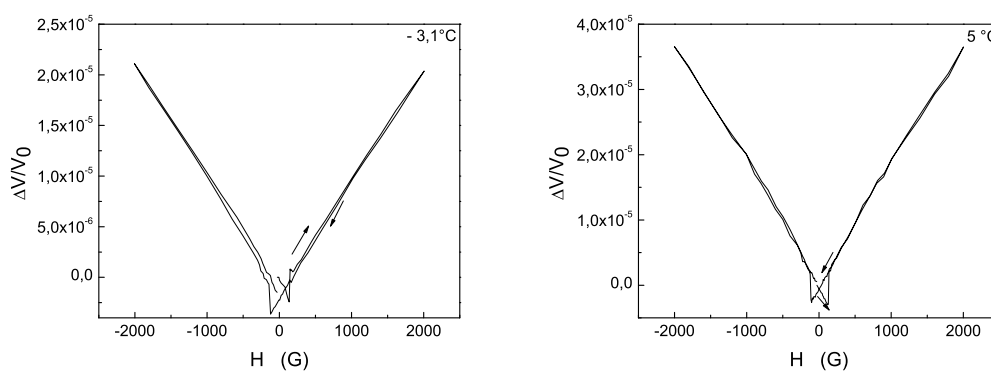


Figura 7.10: Variação da velocidade em função do campo aplicado a (a)  $-3,1^\circ\text{C}$ ; (b)  $5^\circ\text{C}$ . Nestas temperaturas espera-se que o MnAs esteja em sua fase  $\alpha$ , magnética.

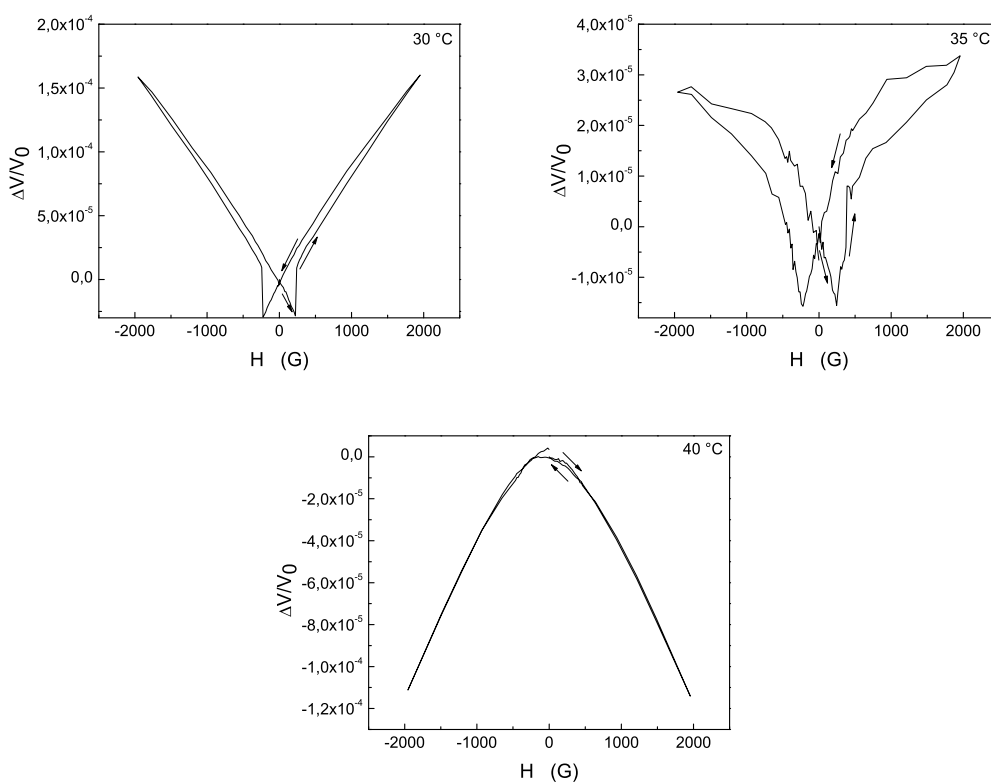


Figura 7.11: Variação da velocidade em função do campo aplicado a (a)  $30^\circ\text{C}$ ; (b)  $35^\circ\text{C}$ ; (c)  $40^\circ\text{C}$ . Nesta faixa de temperaturas há coexistência das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do MnAs.

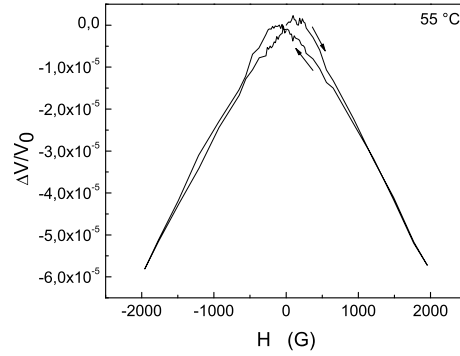


Figura 7.12: Variação da velocidade em função do campo aplicado a 55 °C, temperatura onde o MnAs já se encontra na fase  $\beta$ .

As figuras 7.10(a) e 7.10(b) mostram, para -3,1 °C e 5 °C, o comportamento de  $\Delta V/V_0$ . Os valores da variação são pequenos e os cruzamentos indicariam uma propriedade magnética da fase  $\alpha$  do MnA, similarmente ao observado para a atenuação da onda.

A figura 7.11 mostra a variação da velocidade da onda para as mesmas temperaturas da figura 7.7, na região onde a transição de fase está ocorrendo. O comportamento é similar ao descrito para a atenuação da onda anteriormente, com a diferença que a mudança brusca de fase na forma de linha da curva  $\Delta V/V_0$  ocorre agora para 40 °C, vide figura 7.11(c).

Por fim, a figura 7.12 traz a curva de  $\Delta V/V_0$  para 55 °C, onde supostamente o material já estaria na fase  $\beta$  e, portanto, pode-se esperar uma curva similar à da figura 7.11(c), com menor amplitude de variação.

Uma vez que os resultados obtidos foram muito interessantes, foi decidido em conjunto com o Grupo de Paris seguir em duas frentes: (i) realizar novas medidas mais controladas de SAW em função do campo magnético e da temperatura na condição de magnetização inicial, visto que à temperatura ambiente a amostra já se encontrava parcialmente magnetizada [vide figura 7.1]; (ii) desenvolver um modelo para tentar descrever os resultados discutidos nesta seção. A primeira tarefa foi a mim assinalada, com a ajuda

do professor Jean-Yves Duquesne. O segundo item foi atacado pelo aluno em estágio de mestrado Jaime Agudo e pelo professor Massimiliano Marangolo.

Nossas medidas foram realizadas em duas frentes: primeiro investigamos as duas grandezas já tratadas ( $\Delta\Gamma$  e  $\Delta V/V_0$ ) em função do campo magnético (para uma temperatura fixa), e depois em função da temperatura (para um campo magnético fixo). Os dados obtidos serão discutidos nas seções seguintes.

### 7.2.2 Primeira Magnetização - Variação da atenuação e da velocidade em função do campo magnético externo aplicado

As medidas de magnetização inicial permitem obter informações sobre a história magnética da amostra, e observar o efeito da aplicação de um campo em um sistema com domínios magnéticos distribuídos aleatoriamente em um primeiro momento. Para garantir a desmagnetização da amostra, procede-se da seguinte maneira: a amostra, que inicialmente se encontra à temperatura ambiente, é aquecida a uma temperatura de 90 °C, para garantir sua desmagnetização. A amostra é então resfriada a campo nulo a partir de 90 °C para a temperatura selecionada para o experimento. A atenuação e velocidade foram medidas em função do campo magnético aplicado a uma dada temperatura. Em cada caso, a amostra foi submetida a um ciclo magnético 0 G a 2000 G e -2000 G a 0 G. Na sequência são mostrados os resultados obtidos para as temperaturas de -5 °C, 5 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C e 55 °C. Esses valores foram escolhidos para possibilitar a comparação com os resultados mostrados na subseção anterior.

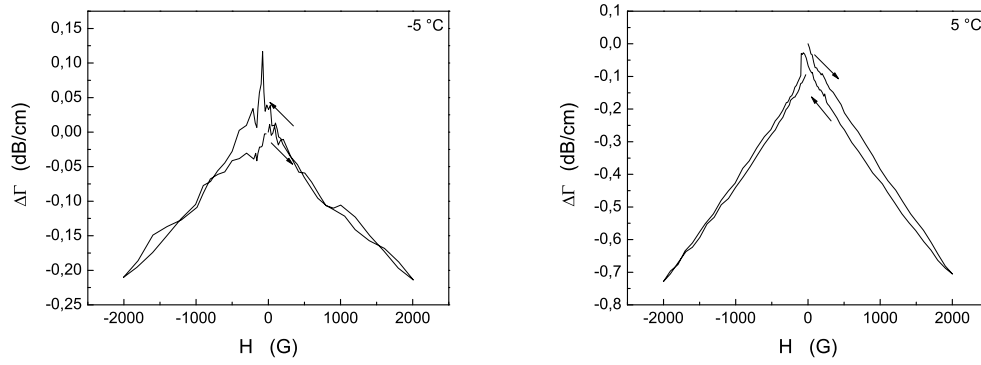


Figura 7.13: Variação da atenuação em função do campo aplicado a (a) - 5 °C e (b) 5 °C, a partir do estado desmagnetizado da amostra.

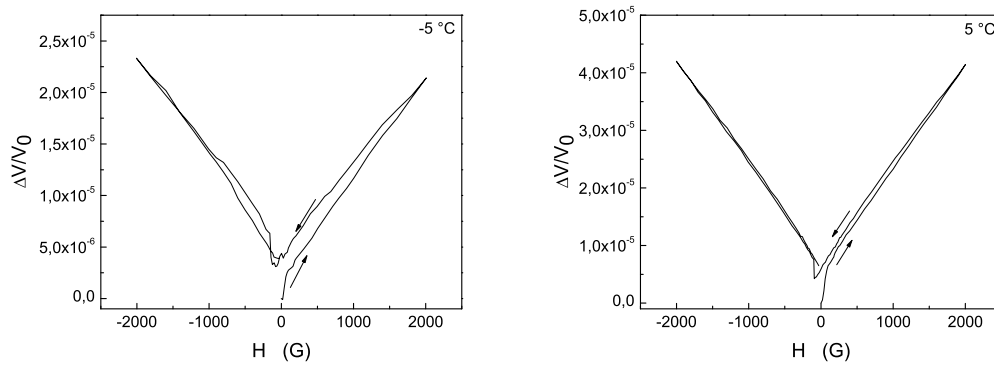


Figura 7.14: Variação da velocidade em função do campo aplicado a (a) - 5 °C e (b) 5 °C, a partir do estado desmagnetizado da amostra.



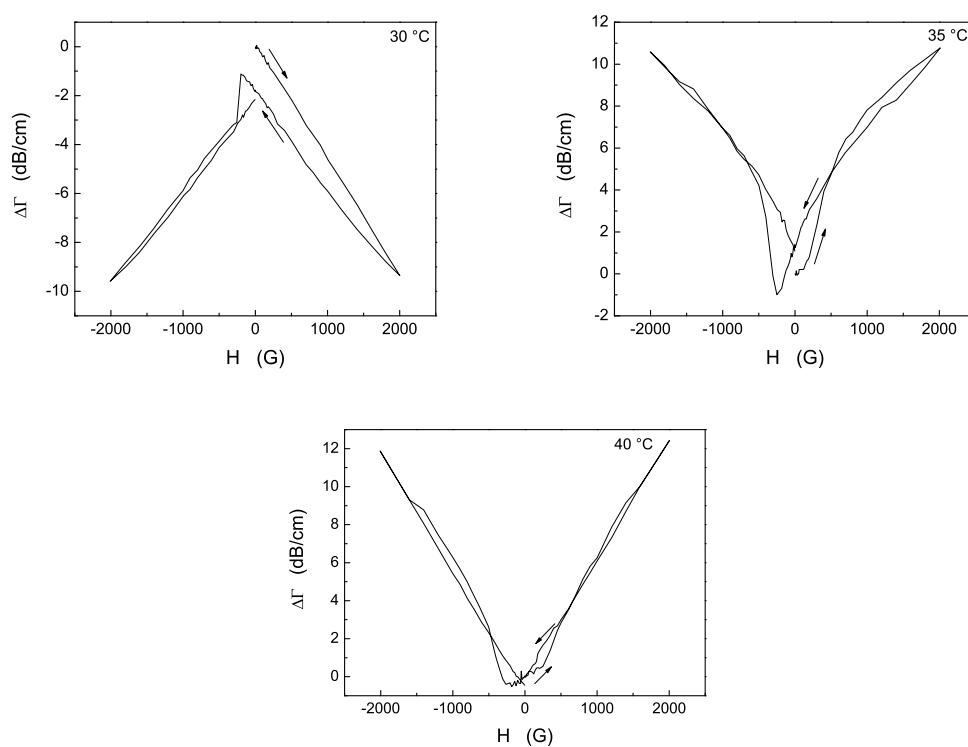


Figura 7.15: Variação da atenuação em função do campo aplicado a (a) 30 °C, (b) 35 °C, e (c) 40°C, a partir do estado desmagnetizado da amostra.

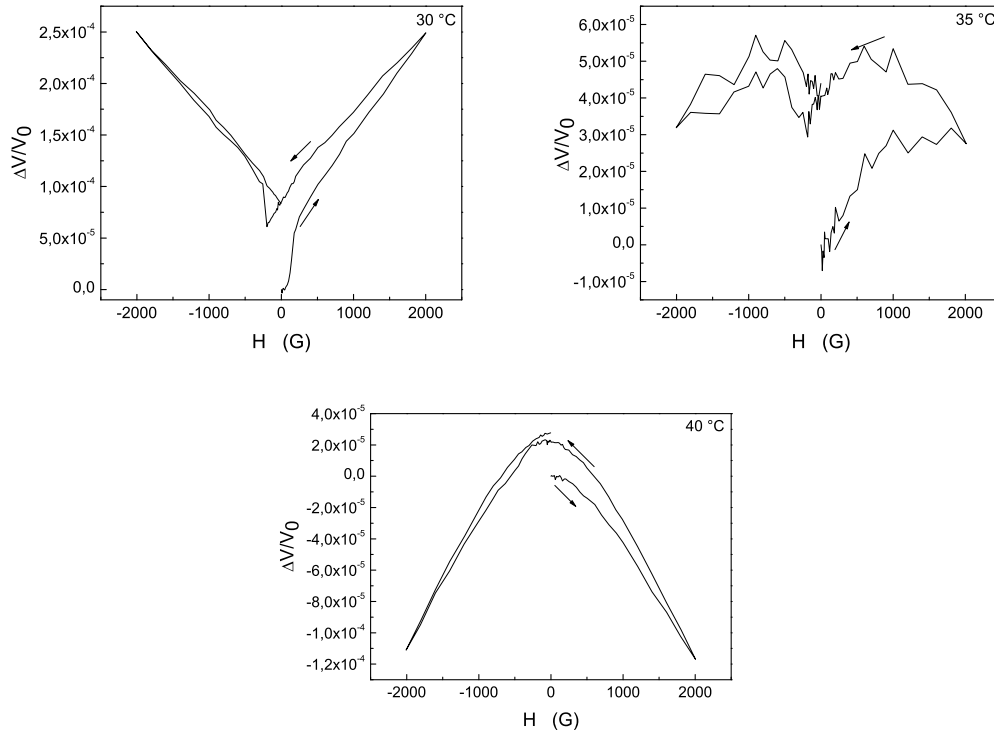


Figura 7.16: Variação da velocidade em função do campo aplicado a (a) 30 °C, (b) 35 °C, e (c) 40 °C, a partir do estado desmagnetizado da amostra.

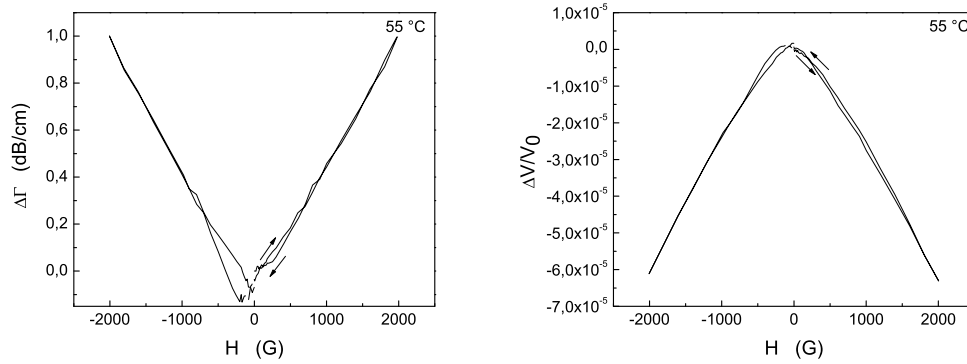


Figura 7.17: (a) Variação da atenuação em função do campo aplicado a 55 °C; (b) Variação da velocidade em função do campo aplicado a 55 °C. Ambos os experimentos realizados a partir do estado desmagnetizado da amostra.

Vê-se que, de forma resumida, o comportamento de  $\Delta\Gamma$  e de  $\Delta V/V_0$  da SAW é similar ao que se obteve anteriormente, indicando reprodutibilidade do efeito da transição de fase  $\alpha - \beta$  do MnAs sobre as ondas acústicas de superfícies (ou, de forma mais geral, sobre as propriedades elásticas do material).

De modo geral, este comportamento parece consistente com o modelo do efeito da transição de fase do MnAs que foi proposto anteriormente: à medida que a porcentagem de fase  $\beta$  aumenta (com o aumento da temperatura), tanto  $\Delta\Gamma$  como  $\Delta V/V_0$  aumentam em módulo. O máximo da perturbação ocorre quando teríamos fases  $\alpha$  e  $\beta$  em iguais proporções, o que acontece em  $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ . Para temperaturas maiores, há um decréscimo do volume de fase  $\alpha$  no material, e os desvios  $\Delta\Gamma$  como  $\Delta V/V_0$  diminuem até que a fase  $\beta$  é atingida totalmente (na superfície).

### 7.2.3 Variação da atenuação e da velocidade em função da temperatura

Nesses experimentos a amostra foi desmagnetizada a  $85\text{ }^\circ\text{C}$  e, em seguida, resfriada a campo nulo até  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . A atenuação e a velocidade foram então medidas em função da temperatura, de  $0\text{ }^\circ\text{C}$  a  $85\text{ }^\circ\text{C}$  e de volta a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , com um intervalo de  $0,2\text{ }^\circ\text{C}$  entre as medidas. Os ciclos térmicos foram realizados para os campos aplicados de  $0\text{ G}$  e  $2000\text{ G}$ . A figura 7.18 mostra os resultados obtidos para a variação da atenuação em função da temperatura, para os campos de  $0\text{ G}$  e  $2000\text{ G}$ .

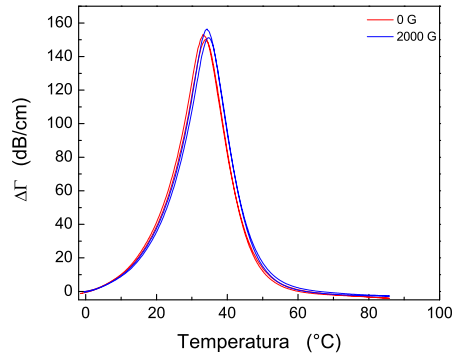


Figura 7.18: Variação da atenuação em função da temperatura a campo magnético fixo.

Vê-se um pico bem definido para  $\Delta\Gamma$  em função da temperatura, tanto a campo zero como sob campo aplicado. Sua localização precisa depende de a amostra é aquecida ou resfriada, ou seja, apresenta histerese. As diferenças entre os valores obtidos nesta seção e os da seção anterior podem ser devidos ao fato de que haveria um gradiente de temperatura entre o porta-amostras e a superfície do filme de MnAs, considerando que a variação de temperatura foi lenta, porém, contínua, o que pode resultar em diferenças pequenas o suficiente perto do ponto de máxima atenuação que seria consistente para concordar com os dados de variação de campo para T fixo (onde a amostra fica tempo suficiente em uma dada T para que o equilíbrio térmico seja atingido).

Pode-se perguntar se o comportamento observado poderia ser efeito do substrato de GaAs, já que o filme de MnAs é relativamente fino (100 nm). Para responder a este questionamento, foi processada uma amostra similar, porém, sem o filme de MnAs e realizadas medidas similares. Os resultados são mostrados na figura 7.19.

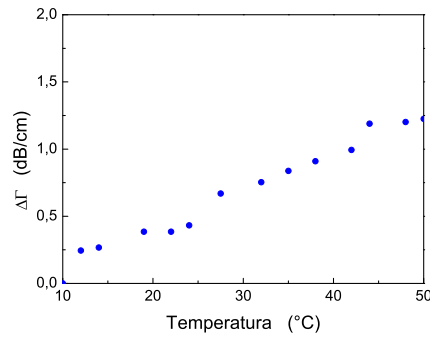


Figura 7.19: Variação da atenuação em função da temperatura a campo magnético fixo para o substrato de GaAs.

Nenhum pico de atenuação é observado na figura 7.19 e a variação de atenuação entre 10 °C e 50 °C é apenas 1 dB/cm. Assim, comparando-se com o pico de atenuação da figura 7.18 (150 dB/cm) pode-se concluir que a variação de atenuação observada na figura 7.18 é devido ao filme de MnAs, majoritariamente.

A figura 7.20 mostra os resultados obtidos para a variação da velocidade em função da temperatura.

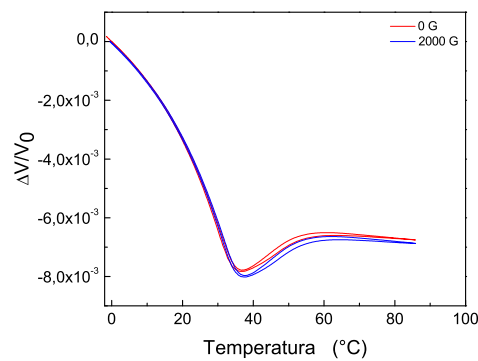


Figura 7.20: Variação da velocidade em função da temperatura a campo magnético fixo.

Vê-se que o comportamento é um pouco mais complexo que o da atenuação. Novamente, para ter certeza de que o que foi observado é o sinal do filme de MnAs apenas, esta medida foi realizada na amostra de GaAs. O resultado está na figura 7.21 abaixo.

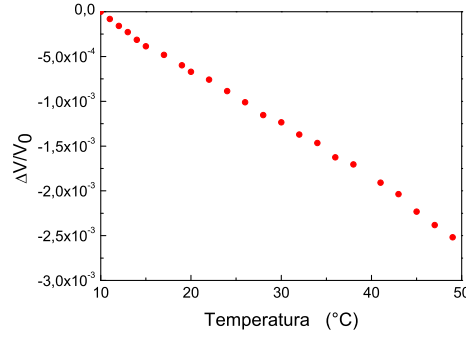


Figura 7.21: Variação da velocidade em função da temperatura a campo magnético fixo para o substrato de GaAs.

Como pode ser visto na figura 7.21, o substrato possui contribuição que não é desprezível para a variação de velocidade, contribuindo com um fator 1/3 aproximadamente frente ao sinal da figura 7.20.

A velocidade apresenta comportamento inverso à atenuação, pois ela atinge o valor mínimo de  $\sim 6 \times 10^{-3}$  a uma temperatura de  $36,8^\circ\text{C}$ . Observa-se novamente histerese, visto que a localização exata do mínimo depende se a amostra é aquecida ou resfriada. O mesmo comentário acerca da diferença de temperatura do porta-amostra e da superfície do filme se aplica aqui, supondo-se que estes resultados são consistentes com os obtidos anteriormente.

Em resumo, constata-se que o campo magnético aplicado e a temperatura desempenham um papel semelhante no comportamento da variação de atenuação e de velocidade. A transição de fase  $\alpha - \beta$  no MnAs realmente influencia as propriedades elásticas do material, podendo ser medido através de um experimento de propagação de ondas acústicas de superfície no filme de MnAs. Vê-se, pela largura em temperatura das curvas da figura 7.18, que a “lentidão” da transição de fase, já bem caracterizada por experimentos de propriedades magnéticas, também se manifesta na forma de uma variação progressiva na atenuação e na variação de velocidade de propagação da onda acústica. Desta maneira, acreditamos demonstrar uma maneira de estimar as propriedades magnéticas do MnAs realizando uma experiência totalmente não magnética (propagação de SAW em função da

temperatura sob campo zero, figura 7.18), o que é inédito na literatura, dentro de nosso conhecimento.

### 7.3 Discussão do modelo

Nesta seção será discutido o modelo mencionado na seção 7.2.1 [Duquesne 2012]. O modelo assume que o comportamento da onda acústica é devido à um efeito termoelástico, reforçado pelas propriedades magnetoelástica e magnetocalórica do MnAs. Esses dois pontos são discutidos na sequência.

Primeiramente considera-se a atenuação do som, devido à um processo de relaxamento. De modo geral, pode-se inferir a partir de um experimento de relaxamento da tensão quase estático, onde uma tensão  $\epsilon$  é repentinamente aplicada e mantida constante. A deformação  $\sigma$  varia instantaneamente de 0 para  $C_U$  e então relaxa para  $C_R$  em um tempo característico  $\tau$ .  $C_U$  e  $C_R$  são o módulo elástico instantâneo e relaxado, respectivamente. É útil definir  $\Delta C = C_U - C_R$ . O decaimento da amplitude do som  $\alpha$ , definido pela variação do deslocamento ao longo da direção  $x$   $u(x) = u(0) \exp(-\alpha x)$ , pode ser inferida como:

$$\alpha = \frac{\Delta C}{2\rho v^3} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (7.1)$$

$\omega/2\pi$ ,  $v$ ,  $\rho$ , são a frequência acústica, a velocidade da onda e a densidade de massa, respectivamente. A expressão de  $\Delta C$  depende do mecanismo de relaxação. O relaxamento termoelástico é um processo bem conhecido para a absorção do som devido à transferência de calor entre as regiões que exibem diferentes tensões. Nesse caso, a densidade de entropia é a variável interna que relaxa com a aplicação de tensão. Seu valor de equilíbrio  $S$  depende do estado de tensão e do tempo de equilíbrio  $\tau$ . Pode ser mostrado que:

$$\Delta C = -\frac{1}{\alpha_S} \left( \frac{\partial S}{\partial \epsilon} \right)_T, \quad (7.2)$$

na qual  $\alpha_S$  é o coeficiente de expansão linear a entropia constante. O fator de expansão térmica  $\alpha_S$  no MnAs depende fracamente da temperatura, porque o parâmetro de rede médio do MnAs segue a expansão térmica de rede do substrato de GaAs. Assume-se que  $\tau$  surge a partir de transferência de calor do MnAs para o substrato de GaAs e para

camadas de Au/ZnO e pela difusão de calor dentro desses meios.  $\tau$  é estimado em cerca de  $10^{-11}$  s e é também fracamente dependente da temperatura. Consequentemente, tem-se  $\omega\tau \ll 1$  e

$$\alpha = -\frac{1}{2\rho v^3 \alpha_S} \left( \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \right)_T \omega^2 \tau. \quad (7.3)$$

Então  $\left( \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \right)_T$  é o parâmetro principal que rege a atenuação termoelástica versus temperatura ou campo aplicado. Uma expressão que será útil mais tarde vem da relação termodinâmica de Maxwell,

$$\left( \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \right)_T = \left( -\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_\varepsilon. \quad (7.4)$$

Vamos agora considerar as propriedades magnéticas. Em um material magneto-estrictivo o campo de deformação acústico induz modificações do campo magnético interno. Foi proposto que este campo de modulação desencadeia um efeito magnetocalórico dinâmico no MnAs, responsável pela grande entropia e produção de calor. Isso aumenta a atenuação termoelástica. Os resultados experimentais mostrados nas seções anteriores e observações teóricas sugerem um cenário de excitações magnéticas.

1. Os ciclos de histerese abertos da figura 7.5 atestam que se trata de um fenômeno determinado pelo filme fino de MnAs. Não foram observadas grandes variações de atenuação em uma amostra similar sem o filme de MnAs, como mostrado na figura 7.19.
2. Destacam-se fortes analogias entre a variação de atenuação e variações de entropia magnética induzidas pelo campo  $\Delta S_m = S_m(B, T) - S_m(0, T)$ , as quais foram medidas por Mosca *et al.* [Mosca 2008]. Ambas exibem valores extremos e são simétricas com relação a  $\simeq 33$  °C. Ambas exibem, também, valores altos a altas temperaturas ( $\simeq 45$  °C) e são dependentes do campo magnético (7.5), apesar do baixo valor da fração  $\alpha$  MnAs. Não é observada tendência à saturação em campos mais altos.
3. Foi mostrado que  $\Delta S_m$  é aproximadamente igual a variação de entropia total na transição de fase do MnAs, indicando o papel importante do efeito magnetocalórico.



Na sequência mostra-se, qualitativamente e quantitativamente, que as propriedades magnetoelásticas e magnetocalóricas dos filmes finos de MnAs podem explicar o comportamento observado das ondas acústicas de superfície.

Para determinar o valor de  $\Delta C$ , foi aplicada a relação 7.4 às medidas de deformação dependente da temperatura publicadas por Das *et al.* [Das 2003]. Esses autores mediram a dependência da deformação total ao longo do eixo  $a$  de filmes finos de MnAs. Leva-se em conta que essas medidas apresentam um intervalo de transição de temperatura um pouco mais baixo quando comparado à nossa amostra.

Para obter de forma mais direta as variações de entropia induzidas por tensão, foram consideradas medidas magnetocalóricas. Na referência [Mosca 2008] a variação de entropia magnética como função da temperatura e do campo magnético foi obtida de medidas de magnetização em função da temperatura. A variação da entropia magnética segue a seguinte expressão empírica entre 15 °C e 55 °C:

$$\Delta S_m(B_a, T) = -cB_a \exp - \left( \frac{\Delta T - \gamma B_a}{d} \right)^2, \quad (7.5)$$

na qual  $B_a$  é o campo magnético aplicado (densidade de fluxo magnético), paralelo ao eixo fácil do MnAs;  $T$  é a temperatura e  $\Delta T = T - T_0$ , onde  $T_0$  é a temperatura de referência. os parâmetros de ajuste são  $c \simeq 2,82 \times 10^4 Jm^{-3}K^{-1}T^{-1}$ ,  $T_0 \simeq 33^\circ C$ ,  $d \simeq 17,4^\circ C$ ,  $\gamma \simeq 1,8^\circ CT^{-1}$ . A curva de entropia se desloca com  $B_a$ . Observou-se que uma variação de  $\Delta S_m$  produz uma variação no pico de atenuação ( $4,6^\circ C T^{-1}$ ). Conforme mostrado por Iikawa *et al.* [Iikawa 2005] a fração  $\alpha$  varia com o campo magnético, com a mesma ordem de magnitude ( $5^\circ C T^{-1}$ ). Além disso os mesmos autores mostraram que ocorre um deslocamento similar igual a  $\delta\epsilon$ , onde  $\epsilon$  é a tensão aplicada ao longo do eixo fácil do MnAs e  $\delta$  é independente da temperatura entre 30 °C e 40 °C, com  $\delta \simeq 1600^\circ C$ . Postulou-se que uma tensão aplicada  $\epsilon$  é equivalente a um campo efetivo  $B_\epsilon = (\delta/\gamma)\epsilon$ , onde  $\delta/\gamma \simeq 900T$ . Consequentemente a dependência da tensão de  $\Delta S_m$  é obtida substituindo  $B_a$  por  $B_a + (\delta/\gamma)\epsilon$  na equação 7.5:

$$\Delta S_m(B_a, T, \epsilon) = -c \left( B_a + \frac{\delta}{\gamma}\epsilon \right) \exp - \left( \frac{\Delta T - \gamma B_a - \delta\epsilon}{d} \right)^2. \quad (7.6)$$

Usando a relação  $\left(\frac{\partial \Delta S_m}{\partial \varepsilon}\right)_{T, \varepsilon=0}$  a equação 7.7 pode ser obtida diretamente:

$$\left(\frac{\partial \Delta S_m}{\partial \varepsilon}\right)_{T, \varepsilon=0} = \frac{\delta}{\gamma} c \left[ 1 + \frac{2\gamma}{d^2} B_a (\Delta T - \gamma B_a) \right] \times \exp - \left( \frac{\Delta T - \gamma B_a}{d} \right)^2. \quad (7.7)$$

Uma comparação direta pode ser feita com os resultados de  $\left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon}\right)_{T, \varepsilon=0}$  obtidos a partir dos resultados de Das *et al.* [Das 2003]. Consequentemente a atenuação ultrasônica  $\alpha$  (equação 7.3) é tal que:

$$\alpha \propto \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon}\right)_T \simeq \left(\frac{\partial \Delta S_m}{\partial \varepsilon}\right)_T. \quad (7.8)$$

A tensão modifica o estado de equilíbrio do MnAs, induzindo efeito magnetocalórico, fluxo de calor e atenuação ultrasônica anelástica. Uma série de características podem ser derivadas teoricamente das equações 7.3, 7.7 e 7.8, as quais corroboram o cenário seguinte.

- Ordem de magnitude da atenuação ultrasônica. Usando a equação 7.3 pode-se estimar a magnitude do pico de atenuação, mesmo se essa equação é válida para ondas planas. No nosso caso, a energia magnetocalórica transferida através das interfaces MnAs/GaAs ou MnAs/Au/ZnO, é diluída na profundidade de penetração. Então, a equação 7.3 deve ser normalizada por um fator geométrico  $e/\lambda = 0,1\mu m/15\mu m$ , onde  $e$  é a espessura do filme de MnAs. Usando os parâmetros do GaAs, pode-se estimar  $\Delta\Gamma = 8,7\alpha \simeq 150dB/cm$  no máximo. Esse resultado apresenta um bom acordo com o resultado experimental. Esse fato suporta fortemente que o efeito magnetocalórico no filme fino de MnAs pode induzir um efeito imenso nas ondas acústicas de superfície.
- Dependência com o campo da atenuação ultrasônica. Usando a equação 7.7 e mantendo os termos principais, encontra-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha}{\partial B_a} &\propto \frac{\partial}{\partial B_a} \left( \frac{\partial \Delta S_m}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=0} \\ \frac{\partial \alpha}{\partial B_a} &= -\frac{4c\delta}{d^2} \left( \Delta T - \frac{3}{2}\gamma B_a + g(\Delta T, B_a) \right) \times \exp - \left( \frac{\Delta T - \gamma B_a}{d} \right)^2, \end{aligned} \quad (7.9)$$

em que  $g(\Delta T, B_a) = \frac{\gamma B_a (\Delta T - \gamma B_a)^2}{d^2}$ . A equação 7.9 mostra que no intervalo de campo utilizado e para  $\Delta T$  maior que  $\gamma B_a = 0,36^\circ C$ ,  $\frac{\partial \alpha}{\partial B_a}$  é independente do campo. A

atenuação acústica  $\alpha$  é uma função linear do campo aplicado, com boa concordância com os resultados experimentais 7.5. A partir das equações 7.7 e 7.9, pode-se fazer seguramente a seguinte aproximação:  $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial B_a}\right) / \alpha \simeq \left(\frac{4\gamma}{d^2}\right) \Delta T$ . Os valores teórico e experimental são da mesma ordem de magnitude: 0,2 e 0,6 dB/cm T, respectivamente.

- Dependência do pico com a temperatura. Usando a equação 7.7 e mantendo os termos principais, encontra-se

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha}{\partial T} &\propto \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \Delta S_m}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=0} \\ \frac{\partial \alpha}{\partial T} &= \frac{2c\delta}{\gamma d^2} (\Delta T - 2\gamma B_a + 2g(\Delta T, B_a)) \times \exp - \left( \frac{\Delta T - \gamma B_a}{d} \right)^2 \end{aligned} \quad (7.10)$$

Usando a equação 7.10, mostramos de maneira direta que uma boa aproximação para a localização do máximo é dada por  $(\Delta T - 2\gamma B_a) = 0$ . Nossos cálculos preveem uma variação na atenuação de  $2\gamma = 3,6 K^{-1} T^{-1}$  com o campo aplicado. A variação experimental é  $\gamma_A = 4,6 K^{-1} T^{-1}$ .

## 7.4 Efeito Kerr Magneto-Óptico

Medidas de efeito Kerr foram realizadas a título de comparação com os resultados obtidos por técnicas acústicas. As curvas foram tomadas para o intervalo de temperatura entre 8,4 °C e 38,18 °C, com o campo magnético externo aplicado paralelamente ao eixo fácil da amostra, e a partir desses resultados o campo coercivo foi determinado. Os resultados são mostrados na figura 7.22. As medidas no intervalo de temperatura entre 32,77 °C e 38,18 °C foram feitas após a rotação de 45° da polarização em relação ao analisador. Isso foi feito para tentar aumentar a intensidade do sinal.

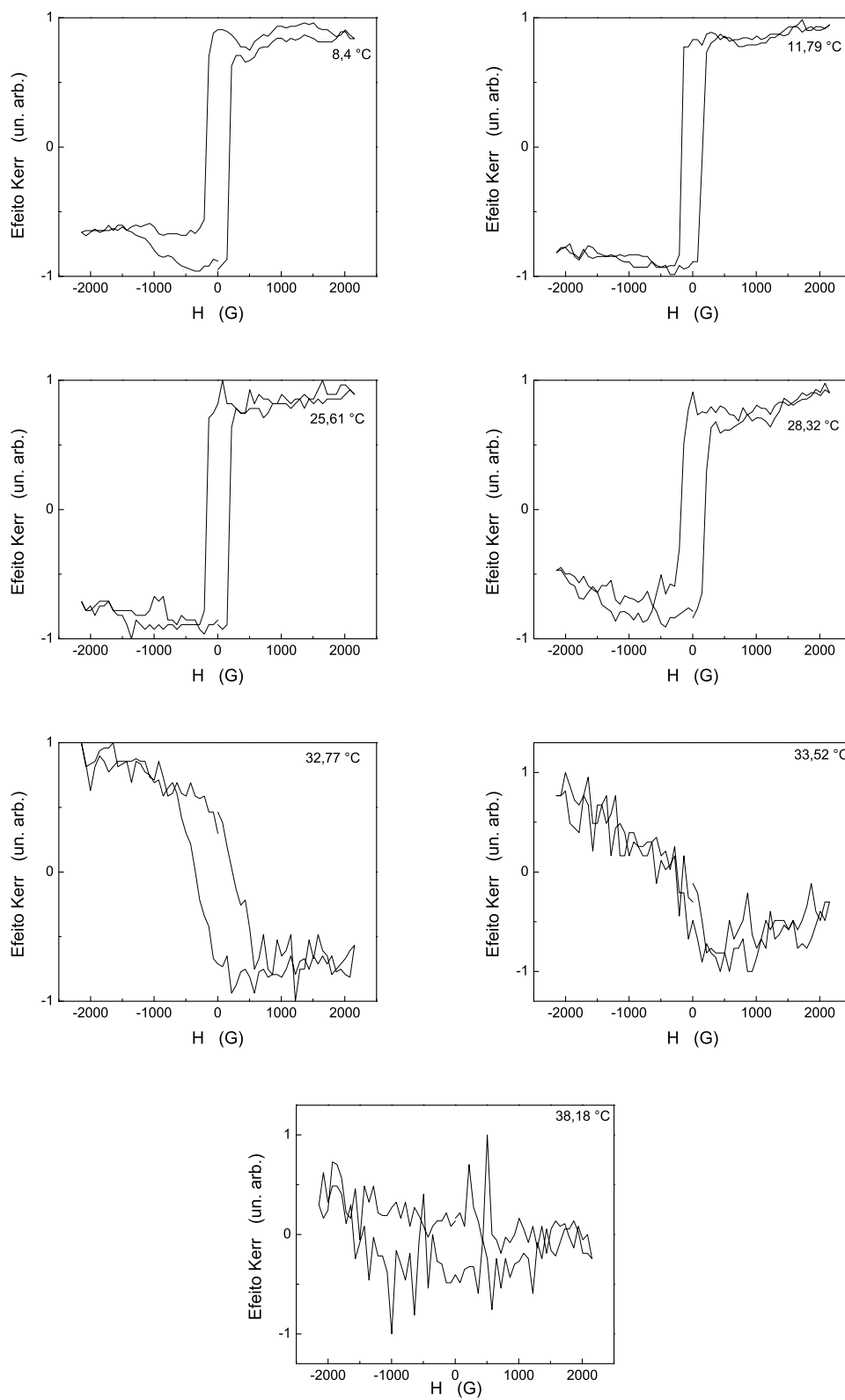


Figura 7.22: Efeito Kerr magneto-óptico em diferentes temperaturas para o filme de MnAs.

Com base nos resultados das figuras anteriores, constata-se que para as temperaturas entre 8,4 °C e 28,32 °C o ciclo de histerese magnética é quase quadrado, atestando a reversão abrupta da magnetização da amostra. Para temperaturas superiores a 28,32 °C nota-se que a forma do ciclo de histerese muda, até deixar de ter uma forma bem definida. Esse fato pode ser atribuído ao aumento da fração da fase  $\beta$ , o que faz com que o volume do material ferromagnético do filme diminua e, conseqüentemente, a magnitude do sinal medido diminui.

A figura 7.23 traz o comparativo entre os resultados do campo coercivo em função da temperatura, obtido por efeito Kerr e por técnicas acústicas, sendo o intervalo de temperatura maior para as medidas acústicas. Vê-se que, de modo geral, há uma boa concordância entre os campos coercivos determinados pelas duas técnicas diferentes, dentro das incertezas experimentais, o que acreditamos valida consistentemente os resultados obtidos na seção de SAW.

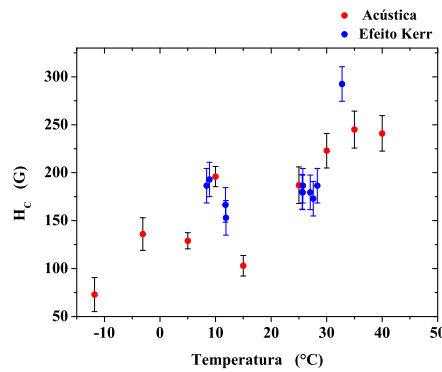


Figura 7.23: Comparativo entre os valores do campo coercivo medido por efeito Kerr e por ondas acústicas de superfície.

## Capítulo 8

### Conclusões

Neste trabalho foram apresentados estudos sobre propriedades ópticas e magnéticas do  $\text{CeO}_2$  e a influência da transição de fase magnética-não magnética sobre as propriedades elásticas de um filme de MnAs, na forma da propagação de uma onda acústica de superfície.

Através da análise dos espectros Raman do  $\text{CeO}_2$ , verificou-se que os filmes produzidos a partir do cloreto de cério, tratados termicamente a 330 °C durante 1 h apresentam largura de linha maior, assim como a posição do pico deslocada para energias menores, independente da concentração do precursor utilizada. Já com o aumento do tempo de tratamento térmico para 4 h, mantida a temperatura, a largura de linha diminui e o pico desloca-se para maiores energias. Para os filmes que sofreram tratamento térmico a 600 °C, os resultados são bastante semelhantes tanto para as amostras que passaram por 1 h ou por 4 h de tratamento térmico. De maneira geral, foi observado um estreitamento da largura de linha com o aumento da temperatura de tratamento térmico, já os picos Raman são deslocados para maiores frequências com este aumento da temperatura. O deslocamento da posição do pico quando comparado com  $465 \text{ cm}^{-1}$ , valor relatado para monocristais, também pode ser utilizado como uma forma de avaliação da qualidade do filme.

De maneira similar ao que acontece com os filmes produzidos utilizando o cloreto de cério, os filmes produzidos tendo o acetato de cério como precursor, quando tratados

termicamente a 330 °C durante 1 h, apresentam largura de linha maior, assim como a posição do pico está deslocada para energias menores. No entanto, quando o tempo de tratamento térmico aumenta para 4 h, mantida a temperatura, a largura de linha diminui e o pico se desloca para maiores energias. Para os filmes que sofreram tratamento térmico a 600 °C, os resultados são um pouco melhores para os filmes submetidos a 4 h de tratamento térmico.

As amostras com concentração 0,30 M foram fabricadas por *drop-casting*, com a intenção de obter filmes mais espessos e com melhor aderência ao substrato. A análise dessas amostras demonstrou que elas possuem melhor qualidade cristalina, uma vez que apresentaram a menor largura de linha no espectro Raman. Isto foi confirmado por medidas de difração de raios X.

Do ponto de vista da luminescência, podemos concluir que a emissão luminosa dos filmes de CeO<sub>2</sub> compreende duas regiões principais: uma na faixa de 2,8 a 3,2 eV, que atribuímos à recombinação do *gap* do material, e uma segunda na faixa abaixo de 2,6 eV, atribuída à contribuição de defeitos no óxido. O comportamento foi um pouco diferente na PL do que o observado no espalhamento Raman. Não conseguimos identificar uma tendência muito clara no conjunto de amostras obtidas via cloreto, com exceção de que um tratamento térmico mais longo a 600 °C tende a gerar mais defeitos no material, reduzindo a intensidade da PL e favorecendo o surgimento das bandas de mais baixas energias (defeitos). Já para o conjunto de amostras obtidas de acetato, uma tendência mais clara se apresenta: quanto menor o tempo e a temperatura de tratamento térmico, melhor a relação *gap*/defeitos traduzida pela intensidade relativa das bandas em torno de 3 eV e 2,5 eV, respectivamente. À medida que a concentração aumenta, são gerados mais defeitos e a banda de baixa energia vai ganhando intensidade relativa (e a intensidade de PL cai, comparativamente). Ainda assim, a qualidade óptica das amostras obtidas a partir do acetato é consideravelmente melhor que suas contrapartidas sintetizadas a partir de cloreto. Isto nos permite concluir que os filmes de CeO<sub>2</sub> obtidos de acetato possuem melhor qualidade de emissão óptica que os filmes fabricados a partir de cloreto até o presente momento.

A aparente diferença entre os resultados de espalhamento Raman e PL pode se originar do fato de que o micro-Raman permite uma escolha do melhor ponto da amostra, com resolução de poucos micrometros, enquanto que a PL vai medir uma área bem maior, realizando uma média sobre a emissão luminosa do material. Pode muito bem ser que o aumento na temperatura de tratamento leve a uma melhor qualidade cristalina (larguras de linha Raman mais estreitas), e ao mesmo tempo, gere mais defeitos entre os policristais que formam o filme, contribuindo decisivamente para um espectro de PL com a banda deslocada para o vermelho.

As medidas de magnetometria AGFM em seis amostras selecionadas foram feitas para testar a hipótese da possível relação entre a banda de defeitos observada na PL e o surgimento de propriedades ferromagnéticas no  $\text{CeO}_2$ . Os resultados seguiram a tendência do modelo proposto (presença de banda de defeitos na PL leva a destacada propriedade magnética do filme de óxido de cério), de forma que foi possível propor um método muito simples, e totalmente não-magnético, de determinar a provável característica magnética de filmes de céria, a saber: a análise da forma de linha do espectro de PL tomado à temperatura ambiente e sob baixa excitação luminosa. Essa condição de baixa potência é muito sensível à presença de bandas de recombinação de energias mais baixas ligadas a defeitos no material e, pelo menos no que podemos inferir de nossos dados até o momento e de medidas de XPS, essas bandas estariam majoritariamente relacionadas com as vacâncias de oxigênio que originam o magnetismo do  $\text{CeO}_2$ . O experimento é simples em conceito e é uma técnica presente em praticamente toda instituição de pesquisa em materiais, ao contrário de outras técnicas mais complexas ou mais onerosas.

Para os filmes de MnAs, uma proposição simples de caráter fenomenológico foi feita para explicar os efeitos magnetostrictivos deste material e sua relação com propriedades elásticas. Para temperaturas razoavelmente abaixo da transição de fase, o MnAs está totalmente na fase  $\alpha$ , com homogeneidade estrutural por todo filme. Esta homogeneidade da camada se traduz por uma baixa amplitude de atenuação da onda acústica de superfície. Com o aumento da temperatura, se inicia a lenta transição de fase. À medida que essas bandas da fase  $\beta$  começam a se formar, o material deixa de ser homogêneo na direção de



propagação das ondas acústicas e faz com que elas percorram um padrão  $\dots\alpha\beta\alpha\beta\dots$ . Isto leva a uma atenuação progressivamente maior com o aumento da temperatura, até que a configuração das bandas forneça atenuação máxima. Com o aumento da temperatura, se inicia o predomínio da fase  $\beta$  sobre a  $\alpha$ , e a atenuação da onda acústica superficial volta a diminuir (a inhomogeneidade diminui progressivamente), prosseguindo, assim, até que toda a camada esteja na fase não magnética, quando então a atenuação é muito pequena, visto que o material volta a ser homogêneo. Comportamento similar foi verificado para a velocidade. Em resumo, constata-se que o campo magnético aplicado e a temperatura desempenham um papel semelhante no comportamento da variação de atenuação e de velocidade. A transição de fase  $\alpha - \beta$  no MnAs realmente influencia as propriedades elásticas do material, e isto pode ser medido através de um experimento de propagação de ondas acústicas de superfície no filme de MnAs.

Ondas acústicas de superfície são um meio inexplorado até o momento para modular propriedades térmicas em filmes finos magnetocalóricos em alta frequência. Mostramos que a atenuação ultrasônica imensa observada em filmes finos de MnAs epitaxiados sobre GaAs(001), induzidas pela tensão, pode desencadear o efeito magnetocalórico gigante no MnAs. Em outras palavras, nós mostramos que tensões acústicas induzem variações termodinâmicas locais no MnAs e no GaAs. Essas variações tem uma origem magnetocalórica no MnAs, apesar da quantidade de material magnético ser muito pequena. Para restaurar o equilíbrio, é estabelecido um fluxo de calor. A transferência de calor é muito rápida.

## Trabalhos Futuros

Durante o desenvolvimento destas duas linhas de pesquisa nos deparamos com alguns questionamentos que gostaríamos de esclarecer. Para isto propomos algumas possibilidades de continuação do trabalho:

### $\text{CeO}_2$

- Medidas de PL a baixas temperaturas para verificar mudanças ocorridas nos espectros quando o sinal da amostra se intensifica.
- Medidas em um SQUID das seis amostras que foram medidas por AGFM. Dessa forma se poderia comparar melhor a intensidade do sinal magnético com as características dos espectros de PL.
- Medidas de AGFM nas demais amostras, para uma determinação prévia das suas respostas magnéticas.

### $\text{MnAs}$

- Medidas da atenuação e velocidade das SAWs em filmes de  $\text{MnAs}$  para outras frequências.
- Medidas da atenuação e velocidade das SAWs para campos magnéticos aplicados perpendicularmente ao filme de  $\text{MnAs}$ .

## Trabalhos Realizados

A pesquisa apresentada nesta tese diz respeito aos resultados dos últimos 24 meses de doutorado. Na primeira parte houve participações em congressos, mas a interrupção no fornecimento de amostras não nos possibilitou alcançar a publicação de um artigo, razão pela qual nos dedicamos aos tópicos aqui apresentados. Com respeito a este trabalho, ele foi apresentado (ou submetido), em diversos graus de desenvolvimento, nos seguintes congressos/jornais:

- Participação na Escola de Verão promovida por C’Nano Île de France e apresentação de poster durante o evento: *Surface acoustic waves in magnetostrictive thin films*. Autores: J. -Y. Duquesne, J. -Y. Prieur, V. H. Etgens, M. Eddrief, A. L. Ferreira e M. Marangolo.
- Apresentação de poster no 21º Congresso da Sociedade Francesa de Física: *Ondes acoustiques de surface dans des couches minces magnétostrictives*. Autores: J. -Y. Duquesne, J. -Y. Prieur, V. H. Etgens, M. Eddrief, A. L. Ferreira e M. Marangolo.
- Artigo publicado: *Ultrasonic triggering of giant magnetocaloric effect in MnAs thin films*. Autores: J. -Y. Duquesne, J. -Y. Prieur, V. H. Etgens, M. Eddrief, A. L. Ferreira, J. Agudo Canalejo, M. Marangolo, na PRB 86, 035207 (2012).
- Trabalho apresentado na XIV *International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter 2012: Surface acoustic waves in MnAs thin films*. Autores: J. -Y. Duquesne, J. -Y. Prieur, V. H. Etgens, M. Eddrief, A. L. Ferreira, J. Agudo Canalejo, M. Marangolo.
- Trabalho apresentado no XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada: *Optical and magnetic properties of CeO<sub>2</sub> films produced by modified spray pyrolysis*. Autores: A. L. Ferreira, T. G. da Silva, E. Ribeiro e E. Silveira.
- Trabalho aceito na ICPS 2012 (International Conference on the Physics of Semiconductors): *The relationship between optical and magnetic properties of CeO<sub>2</sub> films*

*produced by modified spray pyrolysis.* Autores: A. L. Ferreira, T. G. da Silva, E. Ribeiro e E. Silveira.

# Bibliografia

- [Adachi 2004] G. Adachi, N. Imanaka e Z. C. Kang Editores. Binary rare earth oxides, capítulo 4. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [Arai 2007] T. Arai, M. Suzuki, Y. Ueno, J. Okabayashi e J. Yoshino. Physica E, **40**, 332 (2007).
- [Ashcroft 1976] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin. **Solid State Physics**. Saunders College Publishing, 1976.
- [Bean 1962] C. P. Bean e D. S. Rodbell. Phys. Rev., **126**, 104 (1962).
- [Breitwieser 2009] R. Breitwieser, F. Vidal, I. L. Graff, M. Marangolo, M. Eddrief, J. C. Boulliard e V. H. Etgens. Phys. Rev. B., **80**, 045403 (2009).
- [Brillouin 1922] P. L. Brillouin. Annalen der Physik, **17**, no. 88 (1922).
- [Burroughs 1976] P. Burroughs, A. Hamnett, A. F. Orchard e G. Thornton. J. Chem. Soc. Dalton Trans., **17**, 1686 (1976).
- [Chivukula 2007] V. S. Chivukula, M. S. Shur e D. Ciplys. Phys. Stat. Sol. A, **204**, 3209 (2007).
- [Coey 2005] J. M. D. Coey. Solid State Science, **7**, 660 (2005).
- [Cui 1998] J. B. Cui, K. Amtmann, J. Ristein e L. Ley. J. Appl. Phys, **83**, 7929 (1998).

- [da Silva 2010] T. G. da Silva. Caracterização Óptica e morfológica de microestruturas auto-organizadas e filmes de Óxido de zinco ZnO fabricados por pirólise com nebulizador ultrassônico. Dissertação, Universidade Federal do Paraná, 2010.
- [Das 2003] A. K. Das, C. Pampuch, A. Ney, T. Hesjedal, L. Däweritz, R. Koch e K. H. Ploog. Phys. Rev. Lett., **91**, 087203 (2003).
- [de Carvalho 2002] H. B. de Carvalho. **O Magnetômetro a Efeito Kerr e o filme fino de Co/Si**. Dissertação, UNICAMP, 2002.
- [de Oliveira 2011] A. H. de Oliveira. Exchange bias em filmes policristalinos: Estudo da importância dos spins de interface e de volume do antiferromagneto. Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- [Debnath 2007] S. Debnath, M. R. Islam e M. S. R. Khan. Bull. Mater. Sci., **30**, 315 (2007).
- [Dedavid 2007] B. A. Dedavid, C. I. Gomes e G. Machado. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EDIPU-CRS, 2007.
- [Duquesne 2012] J. Y Duquesne, J. Y. Prieur, J. A. Canalejo, V. H. Etgens, M. Eddrief, A. L. Ferreira e M. Marangolo. Phys. Rev. B, **86**, 035207 (2012).
- [Däweritz 2003] L. D. Däweritz, M. K. Kästner, T. Hesjedal, T. Plake, B. Jenichen e K. H. Ploog. J. Cryst. Growth, **251**, 297 (2003).
- [Däweritz 2006] L. Däweritz. Rep. Prog. Phys., **69**, 2581 (2006).
- [Elidrissi 2000] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, C. Monty, A. Bougrine e A. Kachouane. Thin Solid Films, **379**, 23 (2000).

- [Engel-Herbert 2006] R. Engel-Herbert. **Micromagnetic study of self-organized magnetic nanostructures**. Tese, Humboldt-Universität zu Berlin, 2006.
- [Feng 1982] I-an Feng, M. Tachiki, C. Krischer e M. Levy. *J. Appl. Phys.*, **53**, 177 (1982).
- [Fernandes 2007] V. Fernandes, J. J. Klein, N. Mattoso, D. H. Mosca, E. Silveira, E. Ribeiro, W. H. Schreiner, J. Varalda e A. J. A. de Oliveira. *Phys. Rev. B*, **75**, 121304(R) (2007).
- [Fernandes 2009] V. Fernandes, R. J. O. Mossaneck, P. Schio, J. J. Klein, A. J. A. de Oliveira, Ortiz, N. Mattoso, J. Varalda, W. H. Schreiner e D. H. Mosca. *Phys. Rev. B*, **80**, 035202 (2009).
- [Fernandes 2010] V. Fernandes, P. Schio, A. J. A. de Oliveira, W. A. Ortiz, P. Fichtner, L. Amaral, I. L. Graff, J. Varalda, Schreiner W. H. Mattoso N e D. H. Mosca. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **22**, 216004 (2010).
- [Ferrari 2010] V. Ferrari, A. M. Llois e V. Vildosola. *J. Phys. Condens. Matter*, **22**, 276002 (2010).
- [Flanders 1988] P. J. Flanders. *J. Appl. Phys.*, **63**, 3940 (1988).
- [Fox 2001] M. Fox. **Optical Properties of Solids**. 2 edição, 2001.
- [Gallage 2009] R. Gallage, A. Matsuo, T. Watanabe, N. Matsushita e M. Yoshimura. *J. Electroceram.*, **22**, 33 (2009).
- [Garland 1970] C. W. Garland. **Physical Acoustics**, volume 7. New York Academic Press, 1970.
- [Graham 1991] G. W. Graham, W. H. Weber, C. R. Peters e R. Usmen. *J. Catalysis*, **130**, 310 (1991).

- [Gray 2010] T. Gray. Atomes: Une exploration visuelle de tous les éléments connus dans l'univers. Éditions Place des Victoires, 2010.
- [Hartnagel 1995] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, Jain. A. K. e C. Jagadish. **Semiconducting Transparent Thin Films**. IOP Publishing Ltd, 1995.
- [Heusler 1904] Z. Heusler. Angew. Chem., **17**, 260 (1904).
- [Hilpert 1911] S. Hilpert e T. Dieckmann. Ber. Dtsch. Chem. Ges., **44**, 2378 (1911).
- [Hong 2007] N. H. Hong, J. Sakai e F. Gervais. J. Mag. Mag. Mat., **316**, 214 (2007).
- [Iikawa 2004] F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, O. D. D. Couto, C. Adriano, C. Giles e L. Däweritz. Appl. Phys. Lett., **85**, 2250 (2004).
- [Iikawa 2005] F. Iikawa, M. Knobel, P. V. Santos, C. Adriano, O. D. D. Couto, M. J. S. P. Brasil, C. Giles, R. Magalhães-Paniago e L. Däweritz. Phys. Rev. B, **71**, 045319 (2005).
- [Ionashiro 2005] M. Ionashiro. Giolito: Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. Giz Editorial, 2005.
- [Jenichen 2004] B. Jenichen, D. Satapathy, W. Braun, L. Däweritz e K. H. Ploog. J. Appl. Phys., **96**, 6103 (2004).
- [Kaganer 2000] V. M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz e K. H. Ploog. Phys. Rev. Lett., **85**, 341 (2000).
- [Kaganer 2002] V. M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz e K. H. Ploog. Phys. Rev. B, **66**, 045305 (2002).
- [Kerr 1877] J. Kerr. Philos. Mag., **3**, 339 (1877).



- [Koch 2004] R. Koch, C. Pampuch, H. Yamaguchi, A. K. Das, A. Ney, L. Däweritz e K. H. Ploog. Phys. Rev. B, **70**, 092406 (2004).
- [Kästner 2002] M. Kästner, C. Herrmann, L. Däweritz e K. H. Ploog. J. Appl. Phys., **92**, 5711 (2002).
- [Landsberg 1928] G. Landsberg e L. Mandelstam. Naturwissenschaft, **16**, no. 57 (1928).
- [Lanzillotti-Kimura 2009] N. D. Lanzillotti-Kimura. **Dynamique de Phonons Acoustiques dans des Multicouches Nanométriques**. Tese, Université Paris 6 - Pierre et Marie Curie, 2009.
- [Li 2007] H. Li, J. R. Friend e L. Y. Yeo. Biomaterials, **28**, 4098 (2007).
- [Lüthi 2005] B. Lüthi. **Physical Acoustics in the Solid State**. Número 148 de Solid State Science. Springer, 2005.
- [Mansilla 2009] C. Mansilla. Solid State Science, **11**, 1456 (2009).
- [Martin 1987] Y. Martin e H.K. Wickrasaminghe. Appl. Phys. Lett., **50**, 1455 (1987).
- [Martins 2007] T. Martins, T. L. R. Hower e R. S. Freire. Quim. Nova, **30**, 2001 (2007).
- [Mazali 2007] I. O. Mazali, B. C. Viana, O. L. Alves, J. Mendes Filho e A. G. Souza Filho. J. Phys. Chem. Solids, **68**, 622 (2007).
- [Mira 2003] J. Mira, F. Rivadulla, J. Rivas, A. Fondado, T. Guidi, R. Caciuffo, F. Carsughi, P. G. Radaelli e J. B. Goodenough. Phys. Rev. Lett., **90**, 097203 (2003).
- [Mochizuki 2009a] S. Mochizuki e F. Fujishiro. Phys. Stat. Sol. B, **246**, 2320 (2009).

- [Mochizuki 2009b] S. Mochizuki, F. Fujishiro e S. Kano. *Physica B*, **404**, 4858 (2009).
- [Mohanty 2003a] J. Mohanty, T. Hesjedal, A. Ney, Y. Takagaki, R. Koch, L. Däweritz e K. H. Ploog. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2829 (2003).
- [Mohanty 2003b] J. Mohanty, T. Hesjedal, A. Ney, Y. Takagaki, R. Koch, L. Däweritz e K. H. Ploog. *J. Appl. Phys.*, **77**, 739 (2003).
- [Morshed 1997] A. H. Morshed, M. E. Moussa, S. M. Bedair, R. Leonard, S. X. Liu e N. El-Masry. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1648 (1997).
- [Mosca 2008] D. H. Mosca, F. Vidal e V. F. Etgens. *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 125503 (2008).
- [Muth 1997] J. F. Muth, J. H. Lee, I. K. Shmagin, R. M. Kolbas, H. C. Casey, B. P. Keller, U. K. Mishra e S. P. DenBaars. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2572 (1997).
- [Ney 2003] A. Ney, T. Hesjedal, C. Pampuch, J. Mohanty, A. K. Das, L. Däweritz e R. Koch. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2850 (2003).
- [Oliveira 2005] I. S. Oliveira e V. L. B. de Jesus. **Introdução à Física do Estado Sólido**. Livraria da Física Editora, 1ª edição, 2005.
- [Plake 2002] T. Plake, M. Ramsteiner, V. M. Kaganer, B. Jenichen, M. Kästner, L. Däweritz e K. H. Ploog. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2523 (2002).
- [Ploog 2002] K. H. Ploog. *J. Appl. Phys.*, **91**, 7256 (2002).
- [Prinz 1990] G. A. Prinz. *Science*, **250**, 1092 (1990).
- [Raman 1928] C. V. Raman. *Indian J. Phys*, **2**, no. 387 (1928).
- [Rayleigh 1885] Lord Rayleigh. *Proc. London. Math. Soc.*, **17**, 4 (1885).

- [Rungger 2006] I. Rungger e S. Sanvito. Phys. Rev. B, **74**, 024429 (2006).
- [Saenz 1987] J. J. Saenz, N. Garcia, P. Grutter, E. Meyer, H. Heinzelmann, R. Wiesendanger, L. Rosenthaler, Hidber H. R. e H.-J. Guntherodt. J. Appl. Phys., **62**, 4293 (1987).
- [Saitzek 2008] S. Saitzek, J. F. Blach, S. Villain e J. R. Gavarri. Phys. Stat. Sol. A, **205**, 1534 (2008).
- [Sala 2008] O. Sala. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. Editora Unesp, 2<sup>a</sup> edição, 2008.
- [Salles 2010] B. R. Salles. *Propriétés Magnétiques, Électriques, et structurales et transport polarisé en spin dans des structures hybrides MnAs-GaAs*. Tese, Université Paris 6 - Pierre et Marie Curie, 2010.
- [Sanvito 2000] S. Sanvito e N. A. Hill. Phys. Rev. B, **62**, 15553 (2000).
- [Satapathy 2011] D. K. Satapathy, B. Jenichen, K. H. Ploog e W. Braun. J. Appl. Phys., **110**, 023505 (2011).
- [Singhala 2012] R. K. Singhala, S. Kumarb, A. Samariyaa, M. Dhawana, S. C. Sharmaa e Y. T. Xing. Mat. Chem. Phys., **132**, 534 (2012).
- [Skorodumova 2001] N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson e B. I. Lundqvist. Phys. Rev. B, **64**, 115108 (2001).
- [Smekal 1923] A. Smekal. Naturwissenschaft, **11**, no. 873 (1923).
- [Tanaka 1994a] M. Tanaka, J. P. Harbison, M. C. Park, Y. S. Park, T. Shin e G. M. Rothberg. Appl. Phys. Lett., **65**, 1964 (1994).

- [Tanaka 1994b] M. Tanaka, J. P. Harbison, T. Sands, T. L. Cheeks, V. G. Keramidas e G. M. Rothberg. J. Vac. Sci. Technol. B, **12**, 1091 (1994).
- [Tanaka 2002] M. Tanaka. Semicond. Sci. Technol., **17**, 327 (2002).
- [Tiwari 2006] A. Tiwari, V. M. Bhosle, S. Ramachandran, N. Sudhakar, J. Narayan, S. Budak e A. Gupta. Appl. Phys. Lett., **88**, 142511 (2006).
- [Valeur 2005] B. Valeur. **Lumière et Luminescence: Ces phénomènes lumineux qui nous entourent**. Bibliothèque Scientifique. Éditions Belin, 2005.
- [Vodungbo 2007] B. Vodungbo, Y. Zheng, F. Vidal, D. Demaille, V. H. Etgens e D. H. Mosca. Appl. Phys. Lett., **90**, 062510 (2007).
- [Vodungbo 2008] B. Vodungbo, F. Vidal, Y. Zheng, M. Marangolo, D. Demaille, V. H. Etgens, J. Varalda, A. J. A. de Oliveira, F. Maccherozzi e G. Panaccione. J. Phys. Condens. Matter, **20**, 125222 (2008).
- [Wang 2001] S. Wang, W. Wang, J. Zuo e Y. Qian. Mater. Chem. Phys., **68**, 246 (2001).
- [Warin 1999] P. Warin. **Magnétorésistance et Configurations de domaines**. Tese, Université Paris 6, 1999.
- [Weber 1993] W. H. Weber, K. C. Hass e J. R. McBride. Phys. Rev. B, **48**, 178 (1993).
- [White 1965] R. M. White e F. W. Voltmer. Appl. Phys. Lett., **7**, 314 (1965).
- [White 1970] R. M. White. Proc. IEEE, **58**, 1238 (1970).
- [Wiegert 2001] R. F. Wiegert e M. Levy. IEEE Transactions on Magnetism, **37**, 2708 (2001).

- 
- [Willis 1954] B. T. M. Willis e H. P. Rooksby. Proc. Phys. Soc. London B, **67**, 290 (1954).
- [Yabe 2003] S. Yabe e T. Sato. J. Sol. Stat. Chem., **171**, 7 (2003).
- [Yu 1996] P. Y. Yu e M. Cardona. **Fundamentals of Semiconductors**. Springer, 1996.
- [Zadeh 2008] K. K. Zadeh e B. N. Fry. **Nanotechnology-Enabled Sensors**. Springer, 2008.
- [Zheng 2008] Y. Zheng, B. Vodungbo, F. Vidal, M. Selmane e D. Demaille. J. Crys. Growth, **310**, 3380 (2008).

# Anexo

# Ultrasonic triggering of giant magnetocaloric effect in MnAs thin films

J.-Y. Duquesne,<sup>1</sup> J.-Y. Prieur,<sup>1</sup> J. Agudo Canalejo,<sup>1</sup> V. H. Etgens,<sup>1,2</sup> M. Eddrief,<sup>1</sup> A. L. Ferreira,<sup>1,3</sup> and M. Marangolo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institut des NanoSciences de Paris, UPMC-CNRS UMR 7588, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 5, France*

<sup>2</sup>*Fédération Lavoisier Franklin, UVSQ, 45 avenue des Etats Unis, 78035 Versailles Cedex, France*

<sup>3</sup>*Departamento de Física, UFPR, Centro Politécnico, Caixa Postal 19091, 81531-990, Curitiba PR, Brazil*

(Received 31 January 2012; revised manuscript received 20 April 2012; published 12 July 2012)

Mechanical control of magnetic properties in magnetostrictive thin films offers the unexplored opportunity to employ surface wave acoustics in such a way that dynamic magnetic effects are triggered. Strain-induced modulation of the magnetic anisotropy can play a role in high-frequency varying effective magnetic fields, leading to ultrasonic tuning of electronic and magnetic properties of nanostructured materials, which eventually can be integrated into semiconductor technology. Here, we report on the opportunity to employ surface acoustic waves to trigger magnetocaloric effects in MnAs(100 nm)/GaAs(001) thin films. During the MnAs magnetostructural phase transition, in an interval range around room temperature (0°–60 °C), ultrasonic waves (170 MHz) are strongly attenuated by the phase coexistence (up to 150 dB/cm). We show that the giant magnetocaloric effect of MnAs is responsible for the observed phenomenon. By use of a simple anelastic model we describe the temperature and the external magnetic field dependence of such a huge ultrasound attenuation. Strain manipulation of the magnetocaloric effect could be a further interesting route for dynamic and static caloritronics and spintronics applications in semiconductor technology.

DOI: [10.1103/PhysRevB.86.035207](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035207)

PACS number(s): 75.30.Sg, 43.35.Rw, 68.60.–p

## I. INTRODUCTION

In the past few years, magnetism research in bulk materials and in nanostructures has cross-coupled magnetization with either local and noninductive fields or with thermally driven effects. The former experiments concern the use of electric fields to control local magnetization in multiferroic materials,<sup>1</sup> spin-polarized currents to generate radio-frequency (rf) coherent emission in nanopillars,<sup>2</sup> ultrafast pulsed lasers to create magnetic domains,<sup>3</sup> and self-organized templates to switch magnetization.<sup>4</sup> Latter experiments deal with a combination of electron spin and heat, such as spin-dependent Peltier<sup>5</sup> and Seebeck effects.<sup>6</sup> All these effects would allow new means to control local magnetic properties in spintronics devices, thereby avoiding cumbersome inductive means. Here, we report on a thermally driven effect induced by noninductive means in a magnetic thin film. We show that the well-known interaction of surface acoustic waves (SAWs) with magnetic excitations<sup>7–9</sup> is able to trigger MCE in MnAs. We argue that strain induces strong modifications of the inner magnetic field in this magnetoelastic material, inducing consequent MCE triggering.

## II. MAGNETOCALORIC PROPERTIES OF MnAs

The magnetocaloric effect (MCE) is either an isothermal magnetic-entropy change or an adiabatic temperature change, obtained by applying an external magnetic field. MCE enables an efficient refrigeration process and would permit a low-cost and environmentally sustainable alternative to gas compression techniques.<sup>10</sup> Recently, our group has shown that MCE can be obtained in MnAs thin films and tailored by use of epitaxial strain engineering.<sup>11</sup> MnAs presents also a strong magnetoelastic coefficient that induces a magnetostructural transition around 40 °C in bulk MnAs, where the low-temperature hexagonal NiAs structure ( $\alpha$ -MnAs) transforms into non-ferromagnetic orthorhombic  $\beta$ -MnAs by a

first-order transition.<sup>12</sup> This magnetostructural phase transition is accompanied by one of the highest magnetocaloric effects, in the neighboring of room temperature:<sup>13</sup> 120 J Kg<sup>−1</sup> K<sup>−1</sup> for a magnetic field variation of 5 T. In MnAs/GaAs(001) thin films, magnetoelastic coupling is so intense that, over the temperature range 13 °C to 40 °C, MnAs/GaAs(001) displays an  $\alpha/\beta$ -MnAs phase coexistence.<sup>14,15</sup> This phenomenon is due to epitaxial conditions.<sup>16</sup> The  $\alpha/\beta$  phase coexistence induces a spreading of the magnetocaloric effect in a temperature range, centered around 35 °C.<sup>11</sup> The magnetic entropy change depends quite linearly on the applied magnetic field (see Fig. 3 in Ref. 11).

## III. EXPERIMENTAL METHODS

Figure 1 displays the structure of the sample under study. MnAs epilayers were grown by MBE on GaAs(001) substrates. Epitaxial GaAs substrates were, first, deoxidized under As overpressure followed by GaAs buffer-layer growth in standard growth conditions. At the end, the surface was long annealed at 600 °C under As to optimize its quality, confirmed by the presence of a clear  $(2 \times 4)\beta$  diagram as checked by reflection high-energy electron diffraction (RHEED). Next, we cooled down the sample and followed the procedure of Arai *et al.*<sup>17</sup> to obtain a stable and high-quality As-terminated  $c(4 \times 4)$  surface. The MnAs growth was performed at 260 °C under As-rich conditions and a growth rate of about 3 nm/min. The epitaxial relationship was first verified *in situ* by use of RHEED and cross-checked *ex situ* by use of x-ray diffraction. MnAs displayed a single domain epitaxy from the beginning of the growth with  $[0001]\text{MnAs}/[1-10]\text{GaAs}$ . Finally, samples were protected by a few-nanometer Au capping layer. The sample was then introduced into a sputtering chamber, where a gold layer ( $\sim 200$  nm) and a ZnO layer ( $\sim 2$   $\mu\text{m}$ ) were deposited. The substrate temperature was around 200 °C. The gold layer was obtained by use of thermal evaporation. The

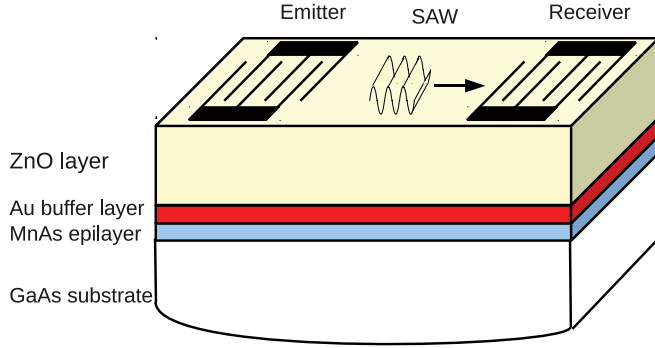


FIG. 1. (Color online) Structure of the sample (not to scale). MnAs epilayer, 100 nm; gold buffer,  $\approx 300$  nm; ZnO piezoelectric layer,  $\approx 1$   $\mu\text{m}$ ; excited wavelength,  $\lambda = 15$   $\mu\text{m}$ . The acoustic wave vector is parallel to the MnAs easy magnetic axis.

piezoelectric ZnO layer was obtained by rf sputtering from a Zn target in an Ar + O<sub>2</sub> plasma. The aim of the gold layer was to favor ZnO growth and to relax the constraints arising from the different dilatations of MnAs/GaAs and ZnO. The aim of the piezoelectric ZnO layer was to excite and detect surface acoustic waves, thanks to interdigital transducers (IDTs). IDTs are oriented in such a way where the acoustic wave vector is parallel to the easy magnetic axis of the MnAs  $\alpha$  phase. IDTs are made by use of lift-off photolithography and thermal evaporation of gold (200 nm) onto a thin adhesion Cr layer. The period of the IDTs was 15  $\mu\text{m}$ . The width of one IDTs tooth was 3.75  $\mu\text{m}$ . The excited wavelength was 15  $\mu\text{m}$  and the corresponding resonant acoustic frequency was 170 MHz. The distance between transducers was 2 mm. The aperture of the transducers was 2 mm. The emitter was excited at its resonant frequency (170 MHz) with a 500-ns rf burst. After propagation in the sample, the acoustic burst was detected by the receiver and the signal was processed using a phase detection scheme. Because of the velocity changes versus temperature or magnetic field, the resonant frequency of the transducers slightly shifts with temperature or field. However, we checked that the shift is small and has no effect on the measured attenuation variation, at fixed frequency. The typical cooling and warming rate is 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### IV. EXPERIMENTAL RESULTS

In a first set of experiments, the sample is demagnetized at 86  $^{\circ}\text{C}$  and zero-field cooled to 0  $^{\circ}\text{C}$ . The attenuation changes are then measured as a function of temperature, from 0  $^{\circ}\text{C}$  to 86  $^{\circ}\text{C}$ , and back to 0  $^{\circ}\text{C}$ . Thermal cycles are performed either in zero or nonzero applied field (0.2 T). Figure 2 displays the measured difference of ultrasound attenuation,  $\Delta\Gamma$ , with respect to a reference value at  $T = 0$   $^{\circ}\text{C}$ . The most important experimental result of this paper is the huge attenuation peak (150  $\text{dB cm}^{-1}$ ) observed around 34  $^{\circ}\text{C}$ . The magnitude of this variation is surprising if one considers that the MnAs layer (100 nm) is roughly two orders of magnitude smaller than the penetration depth of the surface acoustic wave ( $\sim \lambda = 15$   $\mu\text{m}$ ), so most of the acoustic energy is located in the substrate, not in the MnAs layer. The precise location of the peak slightly depends on whether the sample is warmed or cooled.

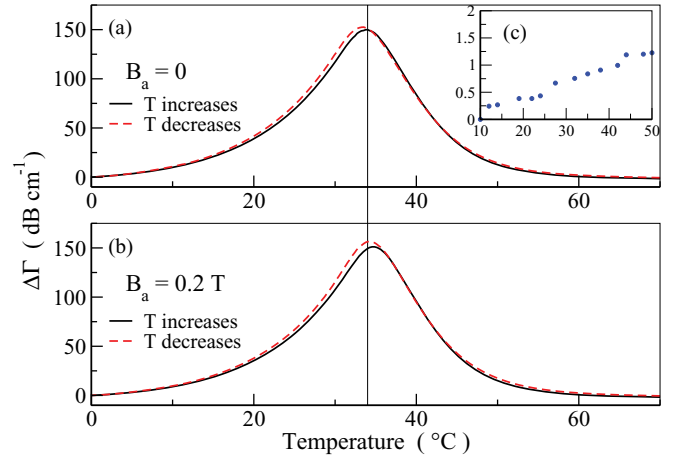


FIG. 2. (Color online) Variations of acoustic attenuation  $\Delta\Gamma = \Gamma(T) - \Gamma(0^{\circ}\text{C})$  versus temperature  $T$ , at 170 MHz, for two different applied magnetic fields. (Inset) Attenuation changes  $\Delta\Gamma = \Gamma(T) - \Gamma(10^{\circ}\text{C})$  in the MnAs free sample at 120 MHz.

Moreover, the attenuation curve is rigidly shifted to higher temperatures when an external field is applied,

$$\Delta T = \gamma_A B_a, \quad (1)$$

where  $\gamma_A \simeq 4.6^{\circ}\text{C T}^{-1}$ . For comparison, we measured the attenuation changes versus temperature in a similar hybrid structure but without MnAs. The Fig. 2 inset displays the result. No attenuation peak is observed and the attenuation variation is only around 1  $\text{dB cm}^{-1}$  between 10  $^{\circ}\text{C}$  and 50  $^{\circ}\text{C}$ .

In a second set of experiments, we measured the isothermal attenuation versus the applied magnetic field. In that case, at every temperature, the sample is, first, magnetically cycled before the acoustic measurements are performed (cycle: 0 to 0.2 T to  $-0.2$  T to 0 T). Figure 3 displays typical results. Hysteresis is observed at low fields but the overall behavior is a linear variation of attenuation versus applied field modulus. It is worthwhile noticing the striking correlation between the behaviors of attenuation  $\Delta\Gamma$ , versus either temperature  $T$

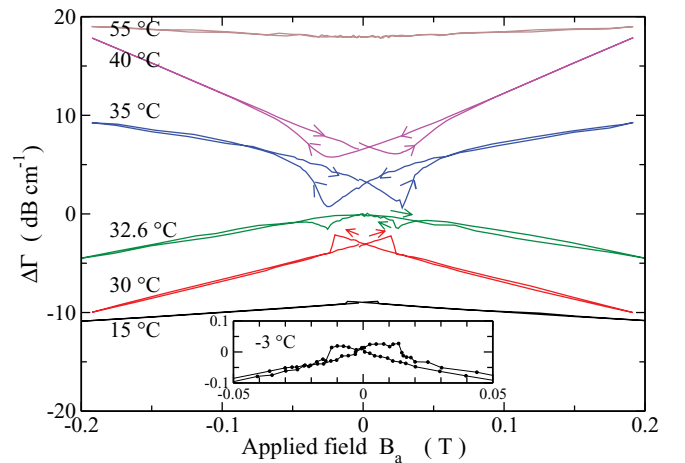


FIG. 3. (Color online) Isothermal attenuation variations  $\Delta\Gamma = \Gamma(B_a) - \Gamma(B_a = 0)$ , at 170 MHz, versus applied field. For clarity, curves are shifted along the attenuation axis. The arrows show the direction of the magnetic cycle. (Inset)  $\Delta\Gamma$  at  $T = -3^{\circ}\text{C}$ .



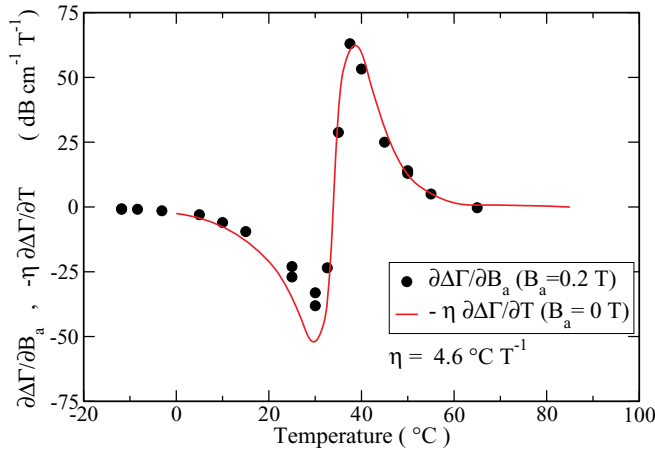


FIG. 4. (Color online) Temperature and field derivatives of the experimental acoustic attenuation.

or applied field  $B_a$ . Below 33 °C,  $\Delta\Gamma$  increases if either  $T$  increases or  $B_a$  decreases. Above 33 °C, the reverse behavior is observed. The temperature and field derivatives are roughly proportional, as shown in Fig. 4:

$$\frac{\partial\Delta\Gamma}{\partial B_a} \simeq -\eta \frac{\partial\Delta\Gamma}{\partial T}. \quad (2)$$

We find  $\eta = 4.6 \text{ °C T}^{-1} = \gamma_A$ . It can be shown that this is a direct consequence of Eq. (1).

## V. DISCUSSION

We argue here that the behavior of the acoustic wave is due to a thermoelastic effect, enhanced by the magnetoelastic and magnetocaloric properties of MnAs. These two points will now be successively discussed.

Let us, first, consider the attenuation of sound due to a relaxation process. Quite generally, it can be inferred from a quasistatic stress-relaxation experiment where a strain  $\epsilon$  is suddenly applied and held constant.<sup>18</sup> The stress  $\sigma$  instantaneously changes from 0 to  $C_U\epsilon$  and then relaxes to  $C_R\epsilon$  with a characteristic time  $\tau$ .  $C_U$  and  $C_R$  are the instantaneous and relaxed elastic modulus, respectively, and it is useful to define  $\Delta C = C_U - C_R$ . The sound amplitude decay  $\alpha$ , defined by the displacement change  $u(x) = u(0)\exp(-\alpha x)$  along the  $x$  spatial coordinate, can be inferred,<sup>18</sup>

$$\alpha = \frac{\Delta C}{2\rho v^3} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3)$$

$\omega/2\pi$ ,  $v$ , and  $\rho$  are the acoustic frequency, the wave velocity and mass density, respectively. The acoustic attenuation expressed in dB per unit length is  $\Gamma = (20\alpha/\ln 10) \simeq 8.7\alpha$ . The expression of  $\Delta C$  depends on the relaxation mechanism. Thermoelastic relaxation is a well-known process for sound absorption due to heat transfer between regions exhibiting different strains. In that case, the entropy density is the internal variable which relax on application of strain.<sup>18</sup> Its equilibrium value  $s$  depends on the state of strain and the equilibrium time is  $\tau$ . It can be shown that

$$\Delta C = \frac{-1}{\alpha_s} \left( \frac{\partial s}{\partial \epsilon} \right)_T, \quad (4)$$

where  $\alpha_s$  is the linear thermal expansion coefficient at constant entropy. The thermal expansion factor  $\alpha_s$  is weakly temperature dependent because the MnAs average lattice parameter follows the thermal lattice expansion of the GaAs substrate.<sup>19</sup> We assume that  $\tau$  arises from heat transfer from MnAs to the GaAs substrate and Au/ZnO layers and to the heat diffusion inside those media. It is estimated to be around  $10^{-11}$  s and is also weakly temperature dependent.<sup>20</sup> Consequently, we get  $\omega\tau \ll 1$  and

$$\alpha = \frac{-1}{2\rho v^3 \alpha_s} \left( \frac{\partial s}{\partial \epsilon} \right)_T \omega^2 \tau. \quad (5)$$

Therefore,  $(\partial s/\partial \epsilon)_T$  is the leading parameter which governs the thermoelastic attenuation versus temperature or applied field. An expression which will be useful later comes from the Maxwell thermodynamical relation,

$$\left( \frac{\partial s}{\partial \epsilon} \right)_T = - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_\epsilon. \quad (6)$$

Let us now consider the magnetic properties. In a magnetostrictive material, acoustic strain field induces a modification of the internal magnetic field. Here, we propose that this field modulation triggers a dynamic magnetocaloric effect in MnAs, responsible for large entropy and heat production. This enhances thermoelastic attenuation. The following experimental and theoretical observations suggest a magnetic excitations scenario.

(i) The open hysteresis of Fig. 3 attests that we deal with a magnetic phenomenon determined by the MnAs thin film. It is worthwhile emphasizing that the measured coercitive fields are in good agreement with the values derived from independent Kerr measurements (not shown here). Moreover, no large attenuation changes are observed in a similar sample, without the MnAs layer (see the Fig. 2 inset).

(ii) We underline the strong analogies between the attenuation and the field-induced magnetic entropy changes  $\Delta s_m = s_m(B, T) - s_m(0, T)$  which has been measured in MnAs thin films by Mosca *et al.*<sup>11</sup> Both exhibit an extrema value and are symmetric with respect to  $\simeq 33$  °C. Both exhibit high values at high temperatures ( $\simeq 45$  °C) and are magnetic field dependent (Fig. 3), despite the low  $\alpha$ -MnAs fraction value. No saturation trend is observed at higher fields.

(iii) It has been shown that  $\Delta s_m$  is approximately equal to the total entropy change at the MnAs phase transition, indicating the important role of the magnetocaloric effect.<sup>21</sup>

We now show, qualitatively and quantitatively, that the magnetoelastic and magnetocaloric properties of MnAs thin films can explain the behavior of surface acoustic waves that we have observed.

Obviously, in Eqs. (4)–(6),  $s$  is the total entropy density. It includes the structural entropy of the substrate as well as the averaged value of the structural and magnetic entropy  $s_\alpha$  and  $s_\beta$  of the pure  $\alpha$  and  $\beta$  phases. To get  $\Delta C$  from the strain dependence of each term would be a heroic task. We choose to adopt a pragmatic procedure by applying the Maxwell relation (6) to the temperature-dependent stress measurements published by Das *et al.*<sup>22</sup> These authors measured the temperature dependence of the total stress along the  $a$  axis of MnAs thin films. Dashed line in Fig. 5 reports the temperature derivative curve that we extracted from their published data,

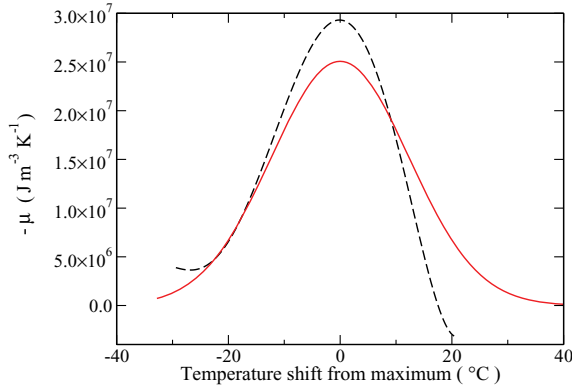


FIG. 5. (Color online) (Dashed line)  $\mu = (\partial s / \partial \epsilon)_{\epsilon=0}$  derived from Das *et al.*<sup>22</sup> (Continuous line) ( $\mu = \partial \Delta s_m / \partial \epsilon_{\epsilon=0}$ ) derived from Mosca *et al.*<sup>11</sup> Temperatures of the maxima differ in 3 °C due to different samples or experimental methods.

i.e.,  $(\partial s / \partial \epsilon)_T$ . The reader has to take into account that these measurements were done on MnAs thin films presenting a slightly lower transition temperature range as compared to our sample.

To get a more direct insight into the variations of entropy induced by strain, we consider magnetocaloric measurements. In Ref. 11, the magnetic entropy change as a function of temperature and magnetic field was extracted from magnetization versus temperature measurements. The magnetic entropy change follows the empirical expression between 15 °C and 55 °C:<sup>23</sup>

$$\Delta s_m(B_a, T) = -c B_a \exp - \left( \frac{\Delta T - \gamma B_a}{d} \right)^2, \quad (7)$$

where  $B_a$  is the applied magnetic field (magnetic flux density), parallel to the easy magnetic axis of MnAs;  $T$  is the temperature; and  $\Delta T = (T - T_0)$ , where  $T_0$  is a reference temperature. The fitting parameters are  $c \simeq 2.82 \times 10^4 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1} \text{ T}^{-1}$ ,  $T_0 \simeq 33 \text{ °C}$ ,  $d \simeq 17.4 \text{ °C}$ ,  $\gamma \simeq 1.8 \text{ °C T}^{-1}$ . (We converted the entropy data units from  $\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  to  $\text{J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ , using MnAs mass density  $6300 \text{ kg m}^{-3}$ .) We notice the entropy curve shifts with  $B_a$ . Below in the text, we will show that this  $\Delta s_m$  shift leads to the attenuation peak shift that we have observed ( $4.6 \text{ °C T}^{-1}$ ). It also recalls the  $\alpha$ -fraction shift versus magnetic field observed by Iikawa *et al.*,<sup>24</sup> with the same order of magnitude ( $5 \text{ °C T}^{-1}$ ). The same group reported a similar shift equal to  $\delta \epsilon$ , where  $\epsilon$  is the strain applied along the MnAs easy axis and  $\delta$  is temperature independent between 30 °C and 40 °C (see Fig. 3 in Ref. 25) with  $\delta \simeq 1600 \text{ °C}$ . Thus, we postulate that an applied strain  $\epsilon$  is equivalent to an effective field  $B_\epsilon = (\delta/\gamma)\epsilon$ , where  $\delta/\gamma \simeq 900 \text{ T}$ . Consequently, the strain dependance of  $\Delta s_m$  is merely obtained by replacing  $B_a$  with  $B_a + (\delta/\gamma)\epsilon$  in Eq. (7):

$$\Delta s_m(B_a, T, \epsilon) = -c \left( B_a + \frac{\delta}{\gamma} \epsilon \right) \exp - \left( \frac{\Delta T - \gamma B_a - \delta \epsilon}{d} \right)^2. \quad (8)$$

Using this relation,  $(\partial \Delta s_m / \partial \epsilon)_{T, \epsilon=0}$  can be readily derived,

$$\left( \frac{\partial \Delta s_m}{\partial \epsilon} \right)_{T, \epsilon=0} = -\frac{\delta}{\gamma} c \left[ 1 + \frac{2\gamma}{d^2} B_a (\Delta T - \gamma B_a) \right] \times \exp - \left( \frac{\Delta T - \gamma B_a}{d} \right)^2. \quad (9)$$

Figure 5 displays  $(\partial \Delta s_m / \partial \epsilon)_{T, \epsilon=0}$  derived from (9) at zero applied field ( $B_a = 0$ ). Direct comparison can be done with  $(\partial s / \partial \epsilon)_{T, \epsilon=0}$  derived previously from Das *et al.* results.<sup>22</sup> We notice that the magnitude and width of both curves are very close, despite the different samples and experimental apparatus. This demonstrates that the main contribution to strain-induced entropy change comes from the magnetic entropy term. Consequently, ultrasonic attenuation  $\alpha$  [Eq. (5)] is such that

$$\alpha \propto \left( \frac{\partial s}{\partial \epsilon} \right)_T \simeq \left( \frac{\partial \Delta s_m}{\partial \epsilon} \right)_T. \quad (10)$$

This result is consistent with the aforementioned theoretical calculations by Zou *et al.*<sup>21</sup> Strain modifies the equilibrium state of MnAs, inducing MCE, heat flow, and anelastic ultrasonic attenuation.

A number of features can be derived theoretically from Eqs. (5), (9), and (10) which corroborate the following scenario.

(i) Ultrasonic attenuation order of magnitude

By using Eq. (5), we can roughly estimate the magnitude of the attenuation peak. Indeed, this equation is valid for plane waves. In our case, the magnetocaloric energy transferred through the MnAs/GaAs or MnAs/Au/ZnO interfaces is diluted in the penetration depth. Thus, we have to normalize Eq. (5) by a geometrical factor  $e/\lambda = 0.1 \text{ } \mu\text{m} / 15 \text{ } \mu\text{m}$  where  $e$  is the MnAs film thickness. By using GaAs parameters,<sup>26</sup> we estimate  $\Delta \Gamma = 8.7\alpha \simeq 150 \text{ dB cm}^{-1}$  at the maximum, in good agreement with the experimental result. This strongly supports that MCE in such a thin MnAs film can induce a huge effect on SAWs, even if the perfect agreement has to be considered as fortuitous because of the roughness of our approach.

(ii) Ultrasonic attenuation field dependence

Using Eq. (9) and keeping the leading terms, we derive

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha}{\partial B_a} &\propto \frac{\partial}{\partial B_a} \left( \frac{\partial \Delta s_m}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=0} \\ &= -\frac{4c\delta}{d^2} \left( \Delta T - \frac{3}{2} \gamma B_a + g(\Delta T, B_a) \right) \\ &\quad \times \exp - \left( \frac{\Delta T - \gamma B_a}{d} \right)^2, \end{aligned} \quad (11)$$

where  $g(\Delta T, B_a) = \gamma B_a (\Delta T - \gamma B_a)^2 / d^2$ . Equation (11) shows that, in our experimental field range ( $B_a < 0.2 \text{ T}$ ) and for  $\Delta T$  larger than  $\gamma B_a = 0.36 \text{ °C}$ ,  $\partial \alpha / \partial B_a$  is independent of the field: Acoustic attenuation  $\alpha$  is a linear function of the applied field, in good agreement with experiments (Fig. 3). From Eqs. (9) and (11), we can safely do the following approximation:  $(\partial \alpha / \partial B_a) / \alpha \simeq (4\gamma/d^2) \Delta T$ . Theoretical and experimental values are in the same order of magnitude, which is quite satisfactory, due to the roughness of our model: 0.2 and  $0.6 \text{ dB cm}^{-1} \text{ T}^{-1}$ , respectively.

(iii) Peak temperature dependence

Using Eq. (9) and keeping the leading terms, we derive

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha}{\partial T} &\propto \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \Delta s_m}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=0} \\ &= \frac{2c\delta}{\gamma d^2} [\Delta T - 2\gamma B_a + 2g(\Delta T, B_a)] \\ &\quad \times \exp - \left( \frac{\Delta T - \gamma B_a}{d} \right)^2. \end{aligned} \quad (12)$$

Using Eq. (12), it is straightforward to show that a good approximation for the maximum location is given by  $(\Delta T - 2\gamma B_a) = 0$ . Our calculation then predicts a  $2\gamma = 3.6 \text{ K}^{-1} \text{ T}^{-1}$  attenuation shift with applied field. The experimental shift is  $\gamma_A = 4.6 \text{ K}^{-1} \text{ T}^{-1}$ . Again, due to the roughness of our model, the agreement is quite good.

Finally, it is worthwhile reporting that our model is able to predict Eq. (2) and, therefore, to establish a connection between the field-induced temperature shifts of both ultrasonic attenuation and entropy changes. Indeed, using Eqs. (5), (11), and (12), we get (in our experimental field range and for  $\Delta T$  larger than a few degrees)

$$\frac{\partial \alpha}{\partial B_a} \simeq -2\gamma \frac{\partial \alpha}{\partial T}. \quad (13)$$

A comparison with Eq. (2) gives  $\eta = \gamma_A = 2\gamma$ .

## VI. CONCLUSION

In conclusion, ultrasound surface waves are a hitherto unexplored means to modulate thermal properties in magnetocaloric thin films, at high frequency, without using cumbersome and energy-consuming inductive means. We have shown that the huge ultrasound attenuation observed on thin MnAs films epitaxied on GaAs(001) can be ascribed to the strain-induced triggering of the giant magnetocaloric effect of MnAs. In short, we have shown that acoustic stresses induce local thermodynamical changes in the MnAs and GaAs media. This changes have a magnetocaloric origin in MnAs despite the very low quantity of magnetic material in the heterostructure. To restore equilibrium, a heat flow sets up. Heat transfer is very rapid. We anticipate that piezoelectric technology opens up a new way to control magnetocaloric and spin caloric phenomena, even at high frequencies, in ferromagnet/piezoelectric/semiconductor hybrid systems. Applications to nonvolatile magnetic storage functionality, fast signal processing, thermal sensors, magnetic sensors, and microwave filtering can be envisaged.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank M. Sacchi, F. Vidal, and D. H. Mosca for fruitful discussions. A. L. Ferreira acknowledges support from CAPES-COFECUB. We warmly thank R. Gohier for technical assistance and M. Brossard and S. Vercauteren for their involvements during their master internships.

<sup>1</sup>Y.-H. Chu, L. W. Martin, M. B. Holcomb, M. Gajek, S.-J. Han, Q. He, N. Balke, C.-H. Yang, D. Lee, W. Hu, Q. Zhan, P.-L. Yang, A. Fraile-Rodriguez, A. Scholl, S. X. Wang, and R. Ramesh, *Nat. Mater.* **7**, 478 (2008).

<sup>2</sup>L. Berger, *Phys. Rev. B* **54**, 9353 (1996).

<sup>3</sup>J. A. de Jong, I. Razdolski, A. M. Kalashnikova, R. V. Pisarev, A. M. Balbashov, A. Kirilyuk, T. Rasing, and A. V. Kimel, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 157601 (2012).

<sup>4</sup>M. Sacchi, M. Marangolo, C. Spezzani, R. Breitwieser, H. Popescu, R. Dealaunay, B. Rache Salles, M. Eddrief, and V. H. Etgens, *Phys. Rev. B* **81**, 220401 (2010).

<sup>5</sup>L. Gravier, S. Serrano-Guisan, F. Reuse, and J. P. Ansermet, *Phys. Rev. B* **73**, 052410 (2006).

<sup>6</sup>K. Uchida, T. Ota, K. Harii, S. Takahashi, S. Maekawa, Y. Fujikawa, and E. Saitoh, *Sol. State Comm.* **150**, 524 (2010).

<sup>7</sup>S. Davis, A. Baruth, and S. Adenwalla, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 232507 (2010).

<sup>8</sup>M. Weiler, L. Dreher, C. Heeg, H. Huebl, R. Gross, M. S. Brandt, and S. T. B. Goennenwein, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 117601 (2011).

<sup>9</sup>R. Huber, P. Klemm, S. Neusser, B. Botters, A. Wittmann, M. Weiler, S. T. B. Goennenwein, C. Heyn, M. Schneider, P. Boeni, and D. Grundler, *Sol. State Comm.* **150**, 492 (2010).

<sup>10</sup>K. A. Gschneidner Jr., V. K. Pecharsky, and A. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1479 (2005).

<sup>11</sup>D. H. Mosca, F. Vidal, and V. H. Etgens, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 125503 (2008).

<sup>12</sup>C. P. Bean and D. S. Rodbell, *Phys. Rev.* **126**, 104 (1962).

<sup>13</sup>P. J. von Ranke, S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. M. G. Carvalho, F. C. G. Gandra, and N. A. de Oliveira, *Phys. Rev. B* **73**, 014415 (2006).

<sup>14</sup>V. M. Kaganer, B. Jenichen, F. Schippan, W. Braun, L. Däweritz, and K. H. Ploog, *Phys. Rev. B* **66**, 045305 (2002).

<sup>15</sup>R. Breitwieser, F. Vidal, I. L. Graff, M. Marangolo, M. Eddrief, J.-C. Boulliard, and V. H. Etgens, *Phys. Rev. B* **80**, 045403 (2009).

<sup>16</sup>L. Daeweritz, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 2581 (2006).

<sup>17</sup>T. Arai, M. Suzuki, Y. Ueno, J. Okabayashi, and J. Yoshino, *Physica E* **40**, 332 (2007).

<sup>18</sup>A. S. Nowick and B. S. Berry, *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids* (Academic Press, New York/London, 1972).

<sup>19</sup>V. Garcia, Y. Sidis, M. Marangolo, F. Vidal, M. Eddrief, P. Bourges, F. Maccherozzi, F. Ott, G. Panaccione, and V. H. Etgens, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 117205 (2007).

<sup>20</sup>A given amount of thermal energy is driven in the thin film. We solve then the heat diffusion equation to monitor the heat transfert rate  $\tau$  in the substrate. It turns out that  $\tau = e^2 \rho_f^2 C_f^2 D_s / K_s^2 \simeq 10^{-11} \text{ s}$ , where  $e$ ,  $\rho_f$ ,  $C_f$  are the thickness, mass density, and specific heat of MnAs,  $D_s$ ,  $K_s$  are the thermal diffusivity and conductivity of GaAs.

<sup>21</sup>J. D. Zou, H. Wada, B. G. Shen, J. R. Sun, and W. Li, *Eur. Phys. Lett.* **81**, 47002 (2008).

<sup>22</sup>A. K. Das, C. Pampuch, A. Ney, T. Hesjedal, L. Däweritz, R. Koch, and K. H. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 087203 (2003).

<sup>23</sup>The gaussian fit is a rough approximation of  $\Delta s_m$  for  $B_a < 2 \text{ T}$ , but it catches the salient physics: maxima versus temperature, width

of the curves, maximum amplitude versus field, and maximum temperature shift versus field.

- <sup>24</sup>F. Iikawa, M. Knobel, P. V. Santos, C. Adriano, O. D. D. Couto, M. J. S. P. Brasil, C. Giles, R. Magalhães-Paniago, and L. Daweritz, *Phys. Rev. B* **71**, 045319 (2005).
- <sup>25</sup>F. Iikawa, M. J. S. P. Brasil, C. Adriano, O. D. D. Couto, C. Giles, P. V. Santos, L. Däweritz, I. Rungger, and S. Sanvito, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 077203 (2005).
- <sup>26</sup>GaAs parameters:  $\alpha_s = 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , mass density =  $5300 \text{ kg m}^{-3}$ , SAW velocity =  $2600 \text{ m s}^{-1}$ .