

Universidade Federal do Paraná
Programa de Pós-graduação em Física
Dissertação de Mestrado

Crislaine da Cruz

**Crescimento e Caracterização de Filmes Finos do
Sistema Binário Mn-Ga Sobre Substratos de
SiO₂/Si(100) Através da Técnica de Epitaxia por
Feixe Molecular**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Varalda

Curitiba - PR

2014

C957c

Cruz, Crislaine da

Crescimento e caracterização de filmes finos do sistema binário Mn-Ga sobre substratos de SiO₂/Si(100) através da técnica de epitaxia por feixe molecular / Crislaine da Cruz. – Curitiba, 2014.

67f. : il. color. ; 30 cm.

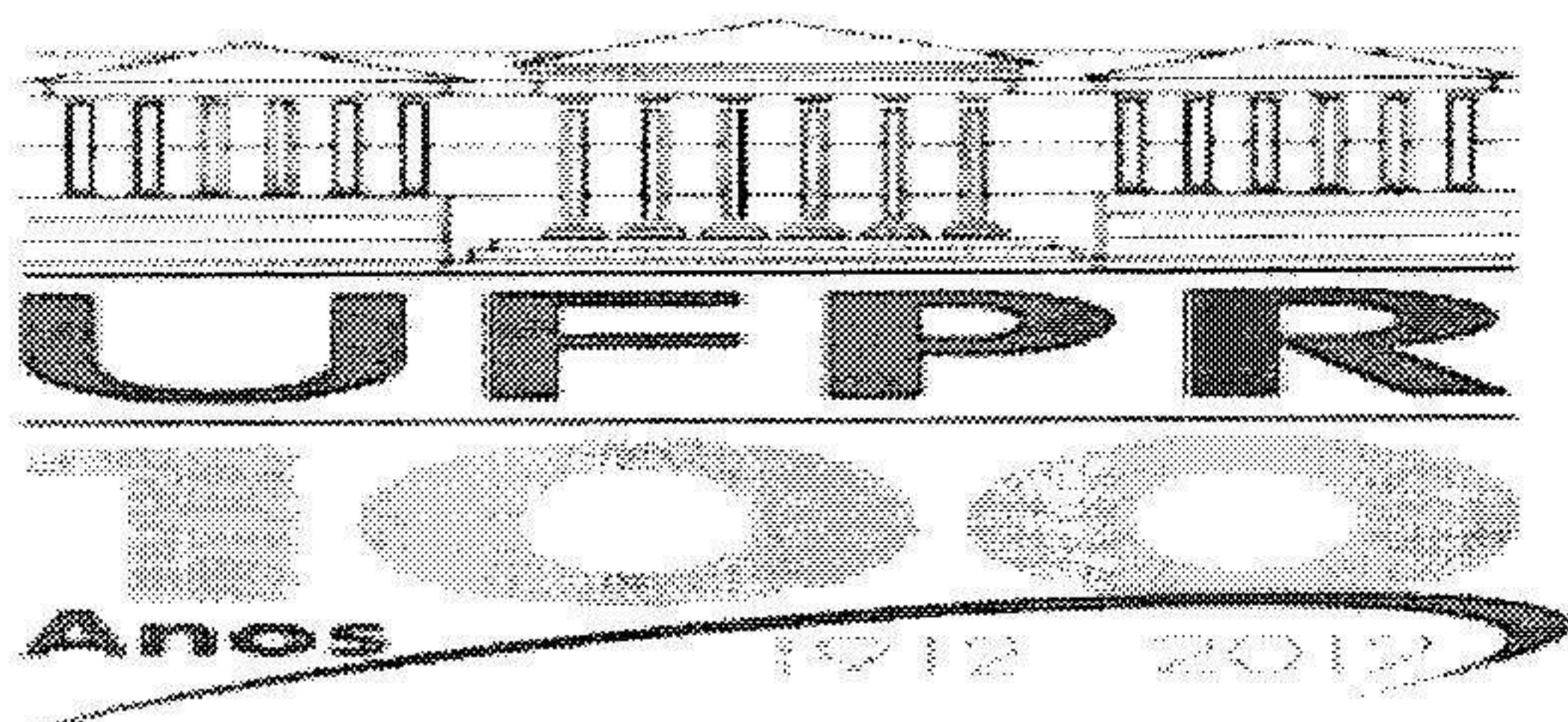
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física, 2014.

Orientador: José Varalda.

Bibliografia: p. 60-67.

1. Filmes finos. 2. Epitaxia por feixe molecular. 3. Magnetismo. I. Universidade Federal do Paraná. II. Varalda, José. III. Título.

CDD: 530.4175



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado da aluna **CRISLAINE DA CRUZ**, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: **Crescimento e Caracterização de Filmes Finos do Sistema Binário Mn-Ga Sobre Substratos de SiO₂/Si(100) Através da Técnica de Epitaxia por Feixe Molecular**

Curitiba, 26 de fevereiro de 2014.


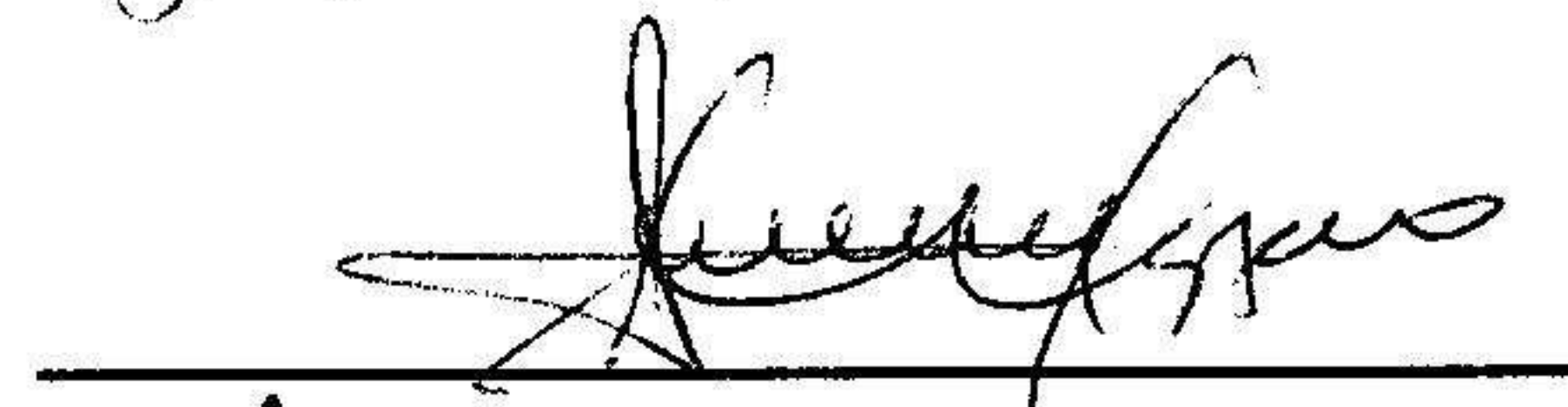
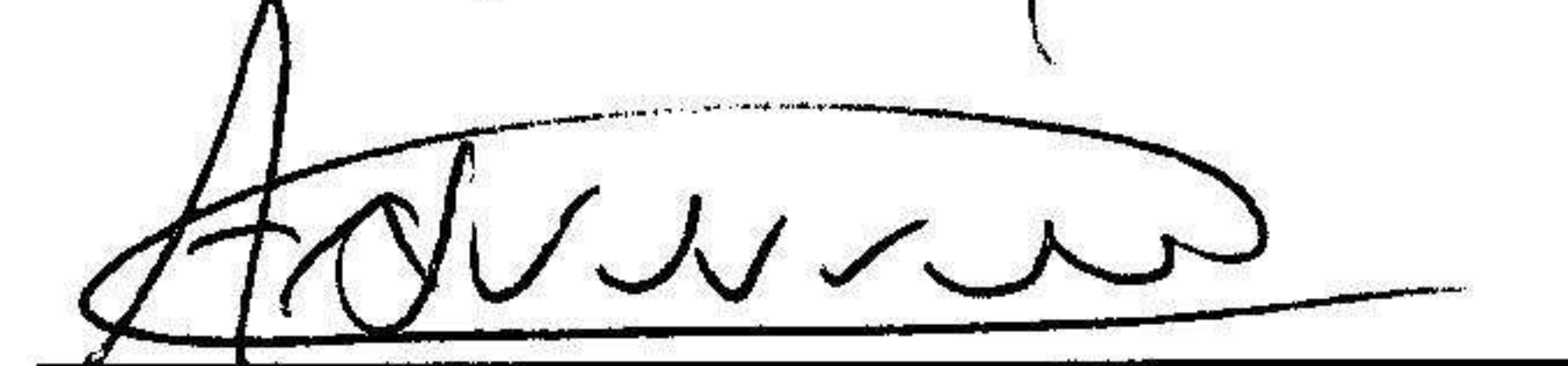
Banca Examinadora

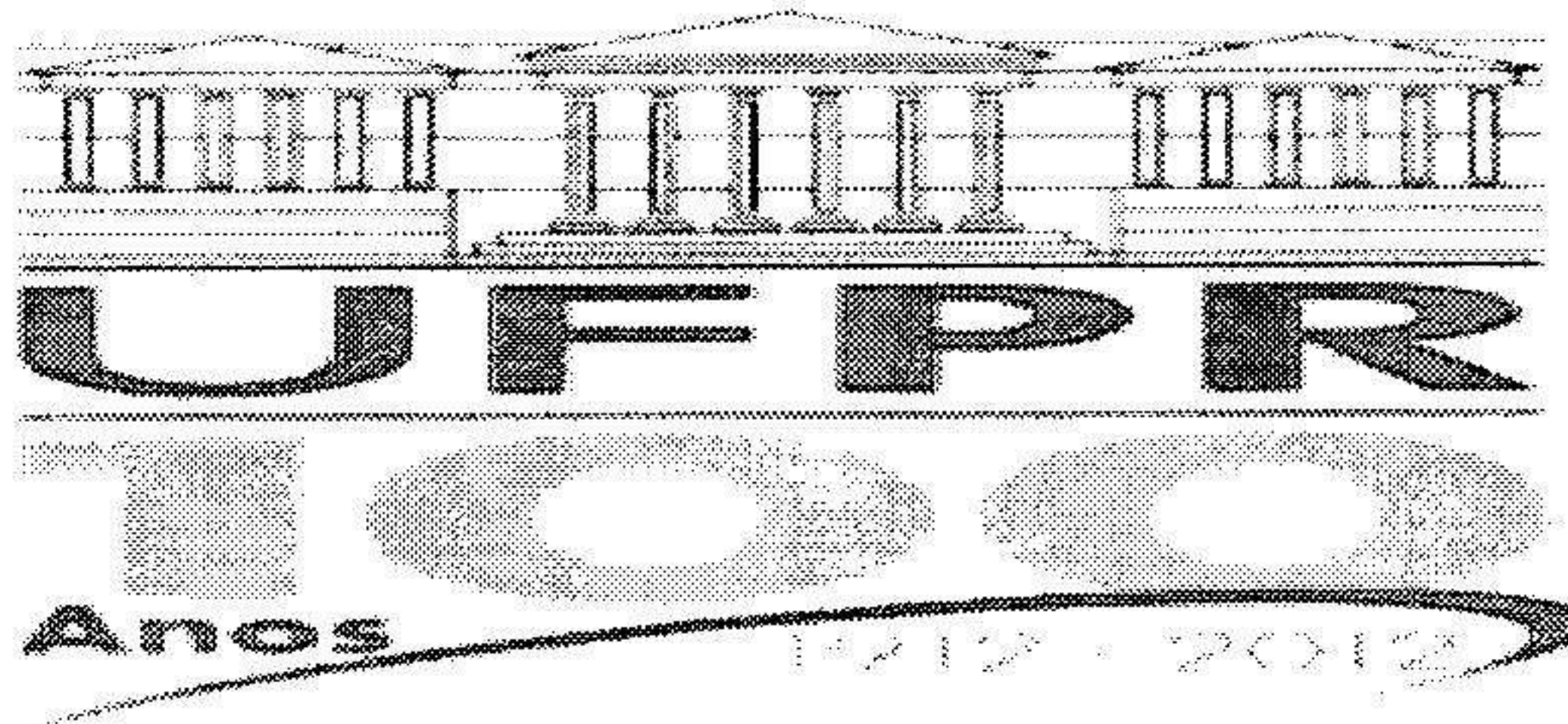
Prof. Dr. José Varalda
(UFPR)

Prof. Dr. Irineu Mazzaro
(UFPR)

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira
(UFSCAR)

Assinatura



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Crescimento e Caracterização de Filmes Finos do Sistema Binário Mn-Ga Sobre Substratos de SiO₂/Si(100) Através da Técnica de Epitaxia por Feixe Molecular

ALUNA

CRISLAINE DA CRUZ

Em sessão pública iniciada às 14 horas do dia 26 de fevereiro de 2014, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu aprovar a candidata com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. José Varalda (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Irineu Mazzaro (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira (UFSCAR)		<u>A</u>

*Dedico ao “véinho”, à “véinha” e ao piá chato. Amo
você.*

Agradecimentos

- Ao Fabiano A. S. Ferrari, por sua falta de sensibilidade, sua dedicação e pelo sentimento de segurança;
- Ao meu Orientador José Varalda, pela paciência e dedicação.
- À Fatiminha, que me aturou por um ano e fez várias “claudisse” comigo.
- Ao pessoal do LANSEN que compartilharam comigo sua experiência. Especialmente ao chefe Hugo, a Juliana, ao Itamar e ao Jorge.
- Ao menino M, por sua generosa amizade.
- À CAPES e ao CNPQ, pelo suporte financeiro.
- A Deus, pela oportunidade. ;)

Resumo

As ligas do sistema binário Mn-Ga possuem propriedades interessantes do ponto de vista científico e tecnológico. Em especial, quando na forma de filme fino, esta liga pode exibir forte anisotropia uniaxial, apresentando campos coercivos e magnetização remanente altos na direção perpendicular ao plano dos filmes, dependendo da relação de epitaxia sobre o substrato. Estas propriedades tornam o sistema Mn-Ga interessante para dispositivos spintrônicos e de gravação magnética. Neste trabalho filmes finos do sistema binário Mn-Ga foram depositados sobre substrato de SiO₂/Si(100) através da técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE). Todas as amostras foram crescidas em temperatura ambiente e recozidas em diferentes temperaturas, entre 200 e 400 °C. A espessura nominal dos filmes obtidos é de 60 nm. Foram realizadas caracterizações estruturais, morfológicas, estequiométricas superficial e magnéticas através das técnicas de difração de raio-X (DRX), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia de fotoemissão de raios-X (XPS) e magnetometria por amostra vibrante (VSM), respectivamente. Medidas de XPS indicaram que todas as amostras possuem manganês e gálio em sua superfície, exceto a amostra recozida a 400 °C que também apresenta oxigênio. A DRX identificou que os filmes crescidos são dos compostos Mn₂Ga e ζ-Mn₈Ga₅. A amostra que possui oxigênio na superfície não formou nenhuma fase do sistema Mn-Ga. De acordo com medidas de AFM e VSM, as características magnéticas das amostras estão relacionadas com sua morfologia. As amostras recozidas em 300 °C apresentaram comportamento ferromagnético duro, com campos coercivos de 17,66 e 16,73 kOe e remanências de 64,6 e 67 % em 300 K. Outra observação experimental importante é a de que as amostras recozidas em 300 °C apresentaram um comportamento típico de vórtices magnéticos quando o campo magnético é aplicado perpendicular ao plano do filme.

Abstract

Mn-Ga alloys have interesting properties in the scientific and technological point of view. Thin films of these alloys can exhibit high values of perpendicular magnetic anisotropy, coercivity and remanent magnetization depending on the epitaxial relation with substrates. These properties make the Mn-Ga alloys interesting for spintronic and magnetic recording devices. In this work, thin films of Mn-Ga alloys were prepared on SiO₂/Si(100) substrates using molecular beam epitaxy (MBE). All the samples were prepared at room temperature and annealed between 200 and 400 °C. The nominal thickness of the films is 60 nm. The magnetic, stoichiometric, morphological and structural characterizations were carried out by vibrating sample magnetometer (VSM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (DRX), respectively. The XPS measurements indicated that all the samples contain manganese and gallium at films surfaces, but the sample annealed at 400 °C also contains oxygen. While, the XRD data indicated that films are composed by Mn₂Ga and ζ-Mn₈Ga₅, the sample with oxygen in surface didn't contain Mn-Ga alloy. According to AFM and VSM measurements, the sample's magnetic properties are related with the morphology. The samples annealed at 300 °C presented a hard ferromagnetic behavior, with coercive fields of 17,66 and 16,73 kOe and remanent magnetization of 64,6 and 67 % at 300 K. Another significant experimental observation was the vortex magnetism behavior presented by the samples annealed at 300 °C for magnetic fields applied perpendicular to the film plane.

Sumário

Agradecimentos	3
Resumo	4
Abstract	5
Sumário	6
1 Introdução	1
2 Magnetismo na matéria	3
2.1 Momento de dipolo magnético do elétron	3
2.2 Materiais magnéticos	5
2.2.1 Paramagnetismo	5
2.2.2 Ferromagnetismo	7
2.2.3 Ferrimagnetismo	8
2.3 Forças de interação magnética	9
2.4 Curvas de Histereses	11
3 MnGa	13
3.1 Sistema binário Mn-Ga na forma massiva	13
3.2 Sistema binário Mn-Ga na forma de filmes finos	16

4	Técnicas de Caracterização	20
4.1	Espectroscopia de fotoemissão de raios-X	20
4.2	Difração de Raios-X	22
4.3	Magnetômetro de amostra vibrante	24
4.4	Microscopia de força atômica	25
5	Procedimento Experimental	27
5.1	Epitaxia por feixe molecular	27
5.1.1	Sistema de MBE do LANSEN	31
5.2	Amostras preparadas	32
5.3	Caracterizações	33
5.3.1	Caracterização estequiométrica superficial	33
5.3.2	Caracterização estrutural	34
5.3.3	Caracterização magnética	34
5.3.4	Caracterização morfológica	34
6	Resultados e Discussões	35
6.1	Espectroscopia de fotoemissão de raios-X	35
6.2	Difração de raios-X	42
6.3	Caracterização magnética no plano dos filmes	44
6.4	Microscopia de força atômica	47
6.5	Caracterização magnética perpendicular ao plano dos filmes	50
7	Considerações Finais e Perspectivas Futuras	58
	Referências Bibliográficas	60

Introdução

O transistor foi idealizado na década de 1920 por J. E. Lilienfeld, porém só começou a ser utilizado como dispositivo em 1947. As invenções do transistor de germânio e silício e dos circuitos integrados, em 1958, causaram uma grande revolução na eletrônica na década de 60. A evolução de tais componentes permitiu a integração de milhões de transistores em um único substrato de silício dando origem à busca da miniaturização dos dispositivos e da redução de custos, tanto de fabricação, com menor utilização de matéria-prima, quanto de operação, devido à redução do consumo de energia. A miniaturização levou ao desenvolvimento de ramo específico da ciência, o de nanociência e nanotecnologia, que investiga materiais na escala atômica.

A spintrônica, que surgiu como resultado do desenvolvimento das pesquisas em nanociências de materiais, está baseada em uma entidade puramente quantum-mecânica, o spin, e sua interação com a carga do elétron ou o ambiente atômico que o cerca. A abrangência da spintrônica vai desde o estudo de spins localizados em vacâncias até o estudo de correntes polarizadas em spin [1].

A associação de materiais semicondutores e/ou isolantes a materiais magnéticos é de grande importância para o aumento da eficiência dos dispositivos. Tal junção possibilita o controle da saturação, remanência e da polarização do spin dos materiais magnéticos bem como da carga associada aos semicondutores. Atualmente, os esforços em spintrônica estão direcionados para o estudo da reversão de magnetização por correntes polarizadas em spin e a integração dos dispositivos spintrônicos a eletrônica convencional [2],[3]. Para tanto é necessária a engenharia das propriedades dos materiais em escala nanométrica.

Os materiais aplicados à spintrônica devem possuir alta polarização de spin, alta temperatura de Curie, altos ou baixos campos coercivos dependendo do tipo de aplicação,

direções específicas de anisotropia magnética e magnetização flexível [4],[5]. Os compostos da liga de Mn-Ga são candidatos com potencial para aplicação em spintrônica. O composto Mn_3Ga , por exemplo, possui uma polarização de spin de 58 % [6], temperatura de Curie maior que 730 K [4], anisotropia perpendicular [7].

Neste trabalho foi feita a investigação do crescimento de filmes finos do sistema binário de Mn-Ga sobre SiO_2 nativo em substratos comerciais de Si(100) através da técnica de epitaxia por feixe molecular. Além do potencial de aplicação em dispositivos spintrônicos do sistema Mn-Ga, a integração com substratos de Si é interessante por serem amplamente utilizados na tecnologia atual de fabricação de circuitos integrados e microdispositivos.

Os filmes obtidos são caracterizados estrutural, estequiométrica, magnética e morfológicamente através das técnicas de difração de raio-X, espectroscopia de fotoemissão de raios-X, magnetometria de amostra vibrante e microscopia de força atômica, respectivamente.

O principal objetivo desse trabalho é obter, através da técnica de epitaxia por feixe molecular, filmes finos ferromagnéticos da liga Mn-Ga sobre substratos de Si que sejam reproduzíveis e apresentem comportamento magnético robusto e versátil em temperatura ambiente.

Dentre os objetivos específicos, podemos destacar: Análise detalhada das propriedades estruturais, químicas, morfológicas e magnéticas dos filmes obtidos; Correlacionar as propriedades magnéticas e as propriedades estruturais.

Desta forma, a dissertação de mestrado está organizada em sete capítulos. No capítulo 2 é apresentada uma breve revisão de magnetismo na matéria. O capítulo 3 contém um pequeno histórico do estudo do sistema binário Mn-Ga e suas características na forma massiva e de filme fino. As técnicas de caracterização utilizadas na realização desse trabalho são descritas, brevemente, no capítulo 4. O procedimento experimental utilizado e a descrição da técnica de epitaxia por feixe molecular são apresentados no capítulo 5, os resultados obtidos e as discussões referentes a tais resultados no capítulo 6 e, por fim, o capítulo 7 traz as conclusões obtidas desse trabalho.

Magnetismo na matéria

Nesse capítulo são descritos de maneira sucinta alguns dos conceitos de magnetismo necessários para a melhor compreensão do trabalho apresentado nos demais capítulos.

O primeiro material magnético conhecido pela humanidade foi um mineral chamado magnetita (Fe_3O_4), que tinha o poder de atrair o ferro. Sabia-se, também, que um pedaço de ferro tornava-se magnético ao tocar a magnetita [8]. Os mecanismos que tornavam a magnetita um mineral tão interessante não eram conhecidos na época de sua descoberta. Hoje, sabe-se que as propriedades magnéticas da matéria estão relacionadas com a interação do elétron intra e inter-átomos, o qual possui um momento de dipolo magnético associado ao seu movimento. O núcleo do átomo também possui um momento magnético, porém sua intensidade é bem menor se comparada àquela proveniente da interação eletrônica [8].

2.1 Momento de dipolo magnético do elétron

O elétron possui dois tipos de momento angular, um orbital e um spinorial. A cada um desses momentos existe um momento de dipolo magnético associado.

O momento angular orbital está relacionado com o movimento do elétron ao redor do átomo. Tal movimento dará origem a um momento magnético chamado momento de dipolo magnético orbital. Considerando um elétron com massa m e carga $-e$, movendo-se com velocidade v em módulo numa órbita circular r . A intensidade da corrente relacionada ao movimento do elétron é:

$$i = \frac{ev}{2\pi r}, \quad (2.1)$$

Para uma corrente i numa órbita de área A , o módulo do momento de dipolo magnético orbital μ_l é dado por:

$$\mu_l = iA = \left(\frac{ev}{2\pi r} \right) \pi r^2 = \frac{evr}{2}. \quad (2.2)$$

Sabendo que o momento angular orbital do elétron, $L=mr\upsilon$, deve ser um múltiplo inteiro da constante de Planck h dividida por 2π [9], temos:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}. \quad (2.3)$$

Combinando 2.2 e 2.3, temos:

$$\mu_l = \frac{eh}{4\pi m}, \quad (2.4)$$

na qual $n = 1$. Nesse caso o momento orbital do elétron p_{orb} é igual a $\frac{h}{2\pi}$. Então, podemos reescrever 2.4 como:

$$\mu_l = \frac{ep_{orb}}{2m}. \quad (2.5)$$

O momento de dipolo magnético spinorial está, por sua vez, relacionada com o momento angular intrínseco, denominado de *spin* do elétron e que não possui análogo clássico. Admitindo que o momento de dipolo magnético de *spin* tem a mesma forma do que o caso orbital, temos:

$$\mu_s = \frac{ep_{spin}}{m}, \quad (2.6)$$

na qual o momento angular de *spin* é $p_{spin} = \frac{sh}{2\pi} = \frac{h}{4\pi}$ e o número quântico s é igual a $\frac{1}{2}$.

As equação 2.5 e 2.6 por ser reescritas de uma maneira geral introduzindo a quantidade g :

$$\mu = g \left(\frac{e}{2m} \right) (p), \quad (2.7)$$

na qual $g = 1$ para o movimento orbital e $g = 2$ para o *spin*. A constante g é chamada de fator giromagnético ou, simplesmente, fator g [8].

2.2 Materiais magnéticos

Átomos contêm muitos elétrons, que por sua vez possuem momento orbital e de spin. O momento de dipolo magnético de cada tipo está relacionado a um vetor que é normal ao plano da órbita e paralelo ao eixo do spin, respectivamente. O momento de dipolo magnético total do átomo é a soma vetorial de todos os momentos eletrônicos [8]. Em um sólido os momentos magnéticos dos átomos interagem entre si resultando em diferentes estados de ordenamentos que dependem do tipo da interação magnética entre eles.

Os materiais podem, portanto, possuírem momentos de dipolos magnéticos intrínsecos ou induzidos pela aplicação de um campo de magnético. Na presença de um campo magnético tais momentos reagirão de forma a produzir um campo de indução próprio que modificará o campo original. Tal campo pode ser escrito como, em módulo:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M, \quad (2.8)$$

na qual M é a magnetização, μ_0 é a permeabilidade magnética e H é o campo magnético aplicado [9]. A magnetização M é definida como a soma dos momentos de dipolo magnético dos átomos contidos no volume V da amostra, isto é:

$$M = \frac{\sum_i \mu_i}{V}. \quad (2.9)$$

Nos materiais magnéticos, observa-se experimentalmente que a magnetização M é proporcional ao campo magnético aplicado H . Portanto,

$$M = \chi H, \quad (2.10)$$

na qual a constante de proporcionalidade χ é chamada de susceptibilidade magnética.

Em substâncias diamagnéticas a susceptibilidade é pequena e negativa, em substâncias paramagnéticas e antiferromagnéticas a susceptibilidade é pequena e positiva, ao passo que em substâncias ferro e ferrimagnéticas ela é positiva e pode assumir valores altos.

2.2.1 Paramagnetismo

Num material paramagnético, os átomos possuem momentos de dipolo magnéticos permanentes e não interagentes entre si, que tendem a se alinhar na direção de um campo magnético externo aplicado sobre o material. Como a energia é menor quando o momento

de dipolo magnético é paralelo ao campo externo, o campo induzido se somará ao campo aplicado e a susceptibilidade será positiva. Entretanto, diferente dos materiais ferro e ferrimagnéticos, a contribuição do campo induzido ao campo externo é pequena, pois, como dito anteriormente, a susceptibilidade magnética nesse caso é pequena. A tendência dos momentos de dipolos magnéticos de se orientarem na direção do campo é contrariada pela agitação térmica que tende a tornar aleatória a direção dos dipolos magnéticos [9]. Portanto, a susceptibilidade dependerá da temperatura e espera-se que ela decresça com o aumento da temperatura. Tal fato foi estudado por Curie que observou, para campos fracos e para baixas temperaturas, o comportamento da susceptibilidade como sendo:

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (2.11)$$

na qual C é uma constante positiva característica dos materiais paramagnéticos. Esta relação é conhecida com a Lei de Curie.

Essa equação pode ser escrita de forma mais geral como:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (2.12)$$

na qual θ é uma constante.

A equação 2.12 é conhecida como Lei de Curie-Weiss [10].

Para sólidos paramagnéticos podemos escrever a Lei de Curie como:

$$\chi = \frac{N\mu_B^2 p_{eff}^2}{3Vk_B T}, \quad (2.13)$$

na qual, N é o número de átomos, V é o volume, μ_B é o magneton de Bohr, k_B é a constanet de Boltzmann e p_{eff} é o número de magneton efetivo de Bohr.

A maioria da medidas de susceptibilidade são realizadas em amostras policristalinas. Em uma amostra monocristalina, haverá anisotropia se o cristal não possuir simetria esférica. Portanto, a orbita do elétron será distorcida ao longo de uma direção particular e a magnetização dependerá da direção do campo magnético aplicado. Neste caso, medidas realizadas em um monocristal informam a simetria do campo cristalino [10].

Em geral a susceptibilidade pode ser descrita por um tensor do tipo:

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

2.2.2 Ferromagnetismo

O ferromagnetismo surge como resultado de interações eletrônicas inter-átomos, conhecidas como interação de troca. Nesse caso, ocorre a magnetização espontânea em pequenas regiões do material ferromagnético, magnetização que persiste mesmo na ausência de um campo magnético externo [9]. Acima de uma temperatura crítica, T_C chamada de temperatura de Curie, a magnetização espontânea desaparece. O material torna-se, então, paramagnético com uma susceptibilidade dada pela Lei de Curie-Weiss (equação 2.12), onde $T_C = \theta$. As regiões, nas quais a direção de magnetização é uniforme, são chamadas de domínios magnéticos. Os domínios podem estar dispostos de tal forma que a magnetização total do material seja nula, isto é, as direções de magnetização dos domínios de anulam entre si, como ilustrado na Figura 2.1. Em materiais ferromagnéticos a magnetização atinge seu valor máximo em $T = 0$ K (experimentalmente fala-se em $T \ll T_C$) e cai a zero a uma temperatura T_C , como mostra a Figura 2.2.

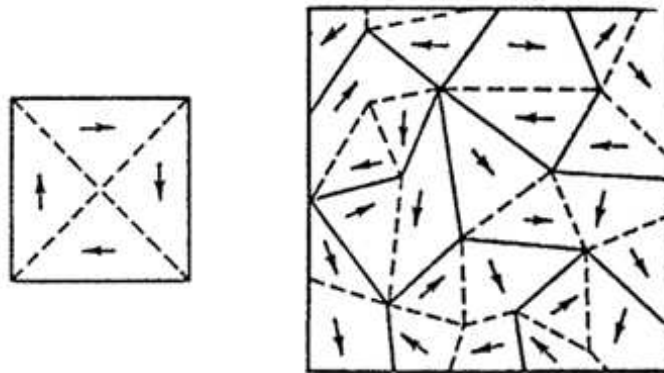


Figura 2.1: Representação das orientações dos domínios magnéticos em um ferromagneto [9].

O ferromagnetismo ocorre com frequência em substâncias cujos átomos têm orbitais d ou f parcialmente preenchidos e os momentos magnéticos entre átomos alinham-se paralelamente devido à interações de troca que favorecem este estado magnético [9].

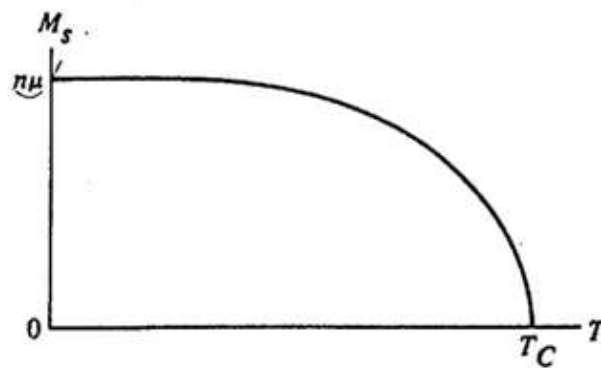


Figura 2.2: Magnetização de saturação M_s em função da temperatura T de um material ferromagnético, na qual T_C é a temperatura de Curie do material [9].

2.2.3 Ferrimagnetismo

Nas substâncias ferrimagnéticas estão presentes dois tipos diferentes de íons magnéticos. Tais íons adquirem a configuração ilustrada na Figura 2.3. Existe uma interação de troca antiferromagnética que orienta antiparalelamente os momentos de dipolo magnético localizados nos átomos. No entanto, como existem íons de dois tipos, com módulos diferentes do momento de dipolo magnético, a magnetização resultante não é nula [9]. As propriedades magnéticas macroscópicas observáveis nesses materiais são semelhantes às observadas nos materiais ferromagnéticos. Materiais ferrimagnéticos, também, são constituídos de domínios magnéticos, apresentam magnetização de saturação e o fenômeno de histerese, assim como as substâncias ferromagnéticas [8]. Por exemplo, a magnetização de um ferrimagneto também desaparecerá se o mesmo for aquecido acima de uma temperatura característica.

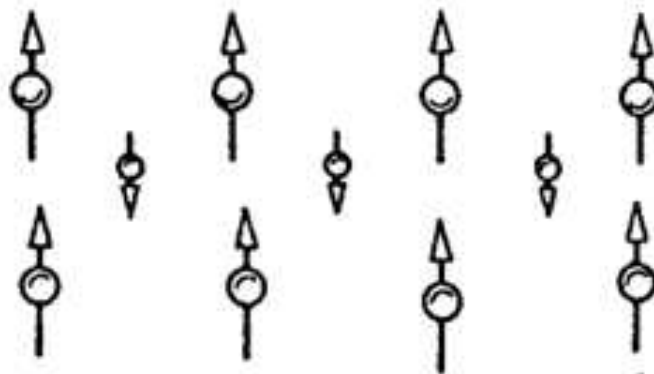


Figura 2.3: Ilustração dos momentos de dipolo magnéticos em um material ferrimagnético [9].

2.3 Forças de interação magnética

Apesar de existirem interações magnéticas dipolo-dipolo e também devido ao acoplamento *spin*-órbita, o mecanismo de interação magnética mais importante é a interação eletrostática elétron-elétron. Essa interação é baseada na mecânica quântica e é conhecida como interação de troca, que por sua vez é responsável pelo ordenamento dos *spins*, obedecendo ao Princípio da Exclusão de Pauli e surge da combinação das interações eletrostáticas.

Em um sistema de dois elétrons com *spin* S , considerando apenas as interações eletrostáticas entre eles, a função de onda total (ϕ_{tot}) é obtida do produto da função de onda do orbital molecular (ϕ_o), pela função de *spin* (χ), isto é:

$$\phi_{tot} = \phi_o \chi. \quad (2.15)$$

O termo eletrostático da Hamiltoniana (H_{ee}), que descreve a interação, age apenas sobre ϕ_o resultando em duas soluções que dependem da combinação linear do ϕ_i de cada elétron. O Princípio da Exclusão de Pauli será respeitado quando a função de onda total (ϕ_{tot}) for assimétrica [10]. As funções de onda espacial e de *spin* são:

$$\phi_o(\textit{simetrica}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) + \phi_2(r_1)\phi_1(r_2)], \quad (2.16)$$

$$\phi_o(\textit{antissimetrica}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) - \phi_2(r_1)\phi_1(r_2)], \quad (2.17)$$

$$\chi_T(\textit{simetrica}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} |\uparrow\uparrow\rangle \\ |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{pmatrix}, \quad (2.18)$$

$$\chi_S(\textit{antissimetrica}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \quad (2.19)$$

onde χ_T refere-se ao estado tripleto e χ_S ao estado singleto.

Para que a função de onda total, ϕ_{tot} , resulte numa função antissimétrica deve-se ter

o produto de uma função simétrica com uma função antissimétrica.

Os *spin* são paralelos no estado tripleto e se comportam como se repelissem uns aos outros. Para o estado singleto, os *spin* são antiparalelos e se atraem. Os elétrons se comportam como se seu movimento fosse influenciado por uma força cujo sinal depende da orientação relativa de seus spins [9].

Em termos da energia, para o estado tripleto, pode se escrever:

$$E_T = E_C - J, \quad (2.20)$$

e para o estado singleto, tem-se:

$$E_S = E_C + J, \quad (2.21)$$

nas quais E_C é a integral Coulombiana, dada por:

$$E_C = \int [\phi_1^*(r_1)\phi_2^*(r_2)H_{ee}\phi_2(r_1)\phi_1(r_2)]. \quad (2.22)$$

Por sua vez, J é chamada de integral de troca dada por:

$$J = \int [\phi_1^*(r_1)\phi_2^*(r_2)H_{ee}\phi_1(r_2)\phi_2(r_1)]. \quad (2.23)$$

Assim:

$$E_s - E_T = 2J. \quad (2.24)$$

Em termos de *spin*, o Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\hat{H} = E_C - \frac{1}{2}J - 2JS_1S_2. \quad (2.25)$$

Contudo, apenas o terceiro termo da equação 2.25 é necessário e de modo mais geral temos:

$$\hat{H} = -2 \sum_{i(\neq j)=1}^N J_{ij}S_iS_j, \quad (2.26)$$

$$\hat{H} = -2J \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1}. \quad (2.27)$$

A equação 2.27 é a interação dipolo-dipolo que é uma consequência de interações eletrostáticas e do Princípio da Exclusão de Pauli. Essa interação magnética é chamada de troca direta, já que surge devido à interação coulombiana entre os elétrons de dois íons.

Quando a interação dos íons magnéticos é mediada por um íon não-magnético, a interação é chamada de supertroca. Quando a interação ocorre entre os subníveis f parcialmente preenchidos nos íons de terras raras é chamada de troca indireta, pois, nesse caso, além da troca direta os elétrons f se acoplam mediante os elétrons de condução.

2.4 Curvas de Histereses

Substâncias ferro e ferrimagnéticas apresentam o efeito de histerese magnética, no qual a magnetização do material apresenta comportamento irreversível em função do campo magnético aplicado.

Em materiais ferro ou ferrimagnéticos, aplicando-se um campo externo, H , no material desmagnetizado, ao passo que H aumenta desde zero a magnetização M também aumentará a partir de zero até seu valor de saturação M_s , ponto P1 (Figura 2.4). O campo externo necessário para provocar a saturação de todos os momentos é chamado de campo de saturação, H_s . Quando H diminui gradualmente, a partir do ponto P1, o rearranjo dos domínios no material não é completamente reversível e uma parte da magnetização permanece polarizada na direção da saturação mesmo quando o campo é zero, esse é o processo chamado de histerese. O valor da magnetização no ponto r, quando o campo externo é nulo, é a magnetização de remanência, M_r . Invertendo o sentido do campo, isto é, tornando seu módulo negativo, a magnetização diminuirá gradativamente até atingir valor nulo no ponto c. O valor do campo necessário para reduzir a magnetização a zero é chamado de campo coercivo, H_c . A parte restante da curva é simétrica em relação ao primeiro quadrante, entretanto a saturação é na direção oposta.

Um material é chamado de ferromagneto mole quando possui baixos campos coercivos, ao passo que materiais que possuem altos valores de campo coercivo são chamados de ferromagnetos duros. Ou ainda, pode-se dizer que materiais magneticamente moles magnetizam-se com baixos valores de campo magnético aplicado e materiais magnética-

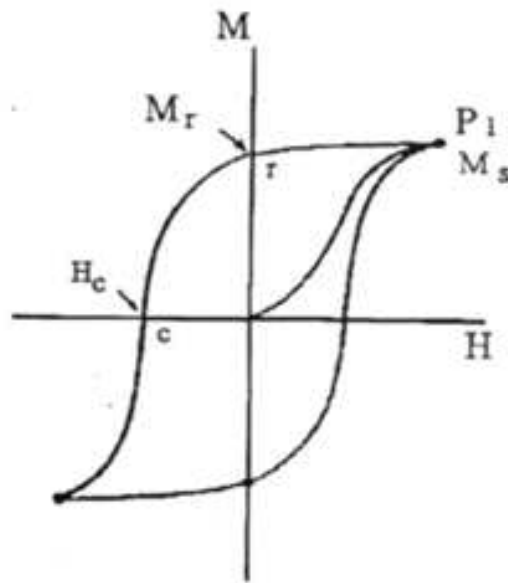


Figura 2.4: Curva de histerese, $M \times H$, para materiais ferro ou ferrimagnéticos.

mente duros magnetizam-se com altos valores de campo aplicado [8].

No capítulo a seguir será apresentada uma revisão sobre as características magnéticas e estruturas do sistema binário Mn-Ga em suas formas massiva e de filme fino.

MnGa

A seguir são apresentadas as características dos compostos de Mn-Ga em sua forma massiva e na forma de filmes finos.

3.1 Sistema binário Mn-Ga na forma massiva

Fases da liga Mn-Ga são estudados desde a década de 1960 [11],[12]. Os primeiros diagramas de fase para o sistema enriquecido em Mn, foram propostos por Wachtel *et al* [13] e Meissner *et al* [14]. Recentemente tais diagramas foram revisados e corrigidos por Minakuchi e seus colaboradores [15]. O diagrama de fase do sistema Mn-Ga é apresentado na Figura 3.1. Entre os compostos de estrutura cristalina conhecida temos: Mn_8Ga_5 com estruturas cúbica e hexagonal [12], Mn_5Ga_7 e Mn_5Ga_6 com estruturas ortorrômbicas [16], Mn_3Ga_5 e Mn_2Ga com estruturas tetragonais [17], Mn_3Ga com estruturas tetragonal e hexagonal [18] e, por fim, MnGa com estrutura tetragonal [11],[19].

Em 1965, Bither e Cloud sintetizaram, por reação de estado sólido, uma fase magnética do sistema binário Mn-Ga com a composição de Mn variando entre 77 e 55 %. Eles realizaram um estudo cristalográfico e magnético e constataram que a magnetização de saturação aumentava e o campo coercivo diminuía, ao passo que a concentração de Mn diminuía [11].

A estrutura magnética do composto Mn_3Ga foi determinada, posteriormente, por Krén e Kádár através da difração de nêutrons. Eles estudaram as estruturas hexagonal e tetragonal do Mn_3Ga com parâmetros de rede $a = 5,36 \text{ \AA}$ e $c = 4,32 \text{ \AA}$; $a = 3,90 \text{ \AA}$ e $c = 7,12 \text{ \AA}$, respectivamente. A estrutura hexagonal, do tipo $D0_{19}$, apresenta comportamento antiferromagnético e a tetragonal comportamento ferrimagnético. Na Figura 3.2,

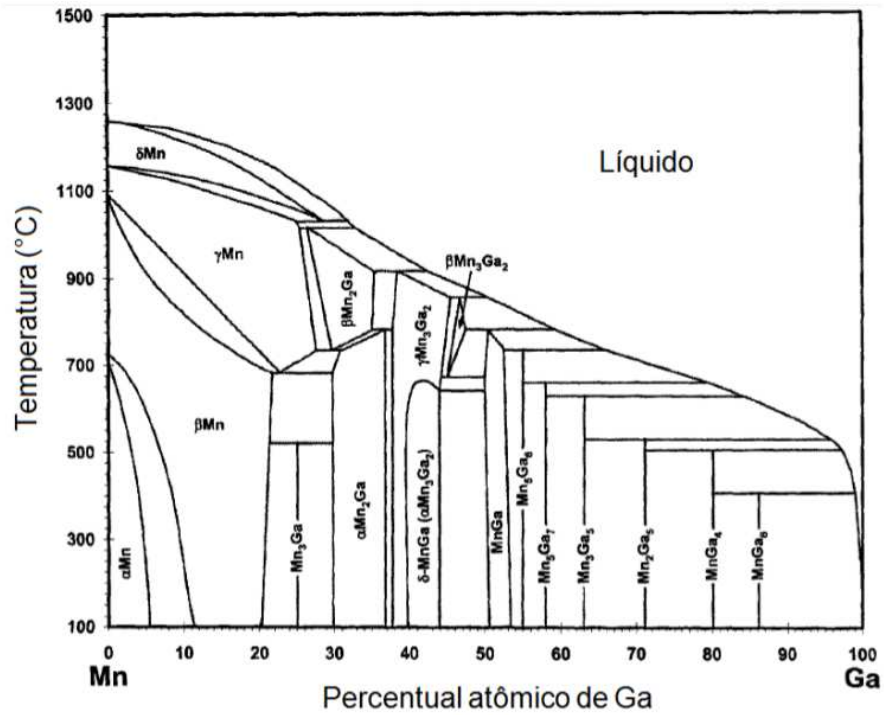


Figura 3.1: Diagrama de fase do sistema binário Mn-Ga [20].

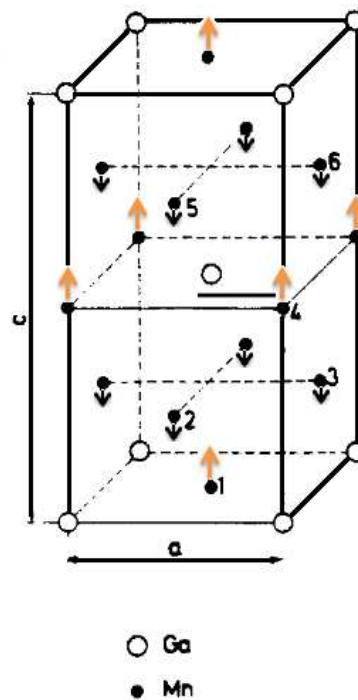


Figura 3.2: Estrutura cristalina e magnética da fase tetragonal de Mn_3Ga [21].

é apresentado o resultado obtido por Krén e Kádár para a estrutura tetragonal, D_{022} . É possível perceber que os átomos de Mn possuem dois momentos magnéticos, μ_1 nos sítios 1 e 4 com maior magnitude e μ_2 nos sítios 2, 3, 5 e 6 orientados antiparalelamente ao μ_1 ,

porém com menor magnitude. Os valores dos momentos encontrados foram $\mu_1 = 2,8 \pm 0,3$ e $\mu_2 = 1,6 \pm 0,2 \mu\text{B}$ [21].

Durante a década de 1980, o sistema binário Mn-Ga foi aparentemente esquecida pelos pesquisadores. Contudo, nos anos 90 ele voltou a despertar o interesse da comunidade científica. Niida e seus colaboradores realizaram, novamente, estudos sobre como as variações da estrutura cristalina influenciam nas características magnéticas da fase $\text{Mn}_{3-\delta}\text{Ga}$, com $0,15 \leq \delta \leq 1,06$. As relações obtidas por Niida, entre os parâmetros de rede e as propriedades magnéticas em função da porcentagem de Mn no composto, são apresentadas na Figura 3.3 [18].

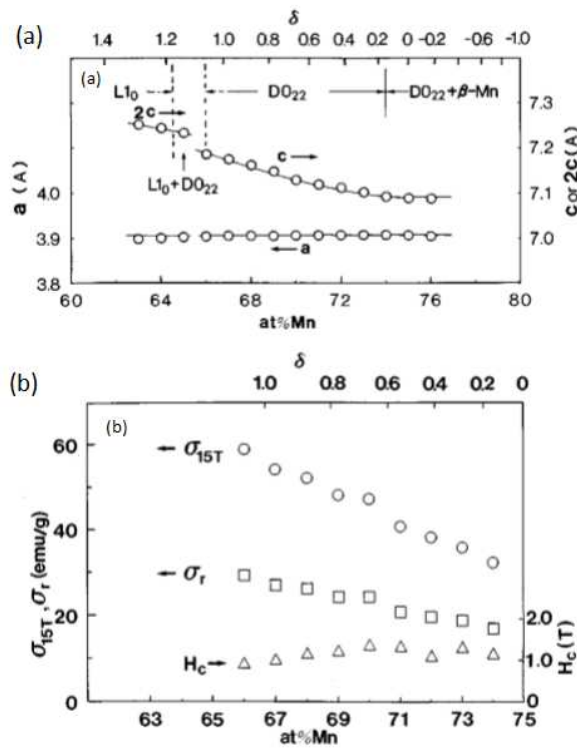


Figura 3.3: (a) variação das constantes da rede; (b) dependência da magnetização de saturação a 15 T (σ_{15T}), magnetização remanente (σ_r) e campo coercivo (H_c) com a composição de amostras de $\text{Mn}_{3-\delta}\text{Ga}$, em temperatura ambiente [18].

A estrutura de bandas para as fases ferro e paramagnéticas da liga MnGa e as densidades de estados foram estudadas por Yang e seus colaboradores [19]. Wurmehl *et al* predisseram, teoricamente, a possibilidade do composto Mn_3Ga tornar-se um *half-metal* na fase cúbica D0_3 tipo Heusler com comportamento ferrimagnético [22]. Ligas Heusler são compostos que para uma determinada estrutura cristalina apresentam características ferromagnéticas, porém são formadas por elementos não magnéticos [8, 23]. Um *half-metal* é um sólido com uma estrutura eletrônica não usual. Para elétrons com polarização de spin em uma direção o sólido tem características de metálicas com uma superfície de Fermi, mas para

spins opostos existe um gap na densidade de estados de spins polarizados, como ocorre nos semicondutores ou isolantes [24]. Balke *et al*, com um estudo teórico da estrutura eletrônica, obtiveram uma polarização de spin de 88% no nível de Fermi e, experimentalmente, mostrou que o composto Mn_3Ga com estrutura tetragonal ($D0_{22}$), possui uma temperatura de Curie acima de uma mudança de fase estrutural que ocorre em 730 K [4].

Um estudo amplo foi realizado por Winterlink e seus coladores em 2008 [17]. Eles reportaram propriedades elétricas, magnéticas e estruturais da fase Mn_{3-x}Ga , com x variando de 0 a 1 em passos de $\Delta x = 0.1$. Na Figura 3.4, temos a estrutura cristalina dos compostos Mn_3Ga e Mn_2Ga mostrando os dois sítios possíveis para os átomos de Mn. Como dito anteriormente, o parâmetro de rede c aumenta com a diminuição da concentração de Mn. Segundo Winterlink *et al*, o aumento do parâmetro c indica que mais átomos do tipo Mn_I são removidos da estrutura cristalina do Mn_2Ga [17].

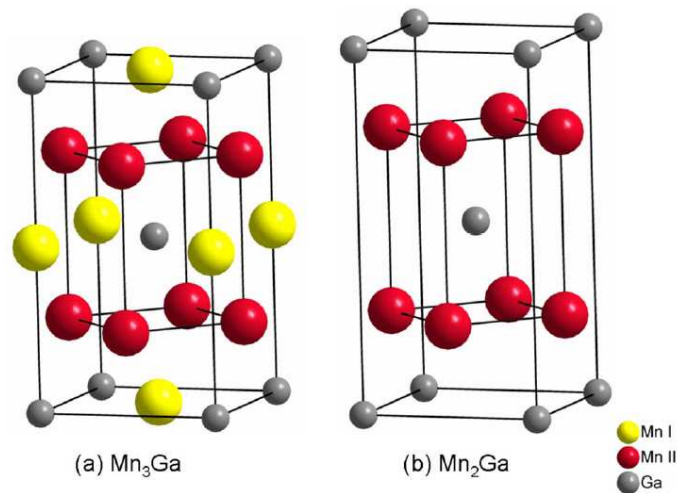


Figura 3.4: Estrutura tetragonal do (a) Mn_3Ga e (b) Mn_2Ga [17].

Transições magneto-estruturais ocorrem em, aproximadamente, 780 K para o Mn_3Ga e 720 K para o Mn_2Ga [17]. As propriedades de transporte e calor específico dos dois compostos são do tipo metálico [7].

3.2 Sistema binário Mn-Ga na forma de filmes finos

Krishnan, em 1992, relata o depósito, através da técnica de epitaxia por feixe molecular, de filmes finos da liga $\delta\text{-Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$, com $x = 0,4$, sobre substrato de GaAs (100). Tais filmes apresentavam campo coercivo de 6,2 kOe e magnetização de saturação de 460 emu/cm³ para um campo magnético externo aplicado perpendicularmente ao plano do filme [25]. Um ano depois, Matsui *et al* produziram filmes do composto Mn_2Ga_5 sobre

vidro e NaCl e estudaram as variação das propriedades magnéticas com o recozimento das amostras [26]. Nesse mesmo ano, Tanaka *et al* reportaram o crescimento epitaxial de filmes ultrafinos de Mn_xGa_{x-1} ($x = 0,55 - 0,6$) sobre GaAs (001) [27].

Desde então filmes finos do sistema binário Mn-Ga têm sido investigados em diversos substratos, tais como GaAs [28],[29], GaN [30], GaP [31], Cr/MgO [7], ScN [32], Al_2O_3 [33] e $SrTiO_3$ [34]. Na Tabela 3.1, são apresentados alguns resultados estruturais e magnéticos para filmes finos de compostos de Mn-Ga.

Tabela 3.1: Resultados estruturais e magnéticos de filmes finos do sistema binário Mn-Ga, onde M_s é a magnetização de saturação, K_u é a constante de anisotropia uniaxial e H_c é o campo coercivo, tais resultados foram obtidos em temperatura ambiente. Adapt. de [5].

Composto	Substrato	a (Å)	c(Å)	M_s (emu/cm ³)	K_u (Merg/m ³)	H_c (kOe)
Mn_3Ga	pt-Mg	-	7,12	110	8,9	18
$Mn_{2,5}Ga$	Cr-MgO	3,91	7,11	250	12	6
$Mn_{2,1}Ga$	MgO	3,92	7,11	305	15	-
$Mn_{1,5}Ga$	GaAs	-	3,47	190	21,7	8

Kurt *et al* obtiveram um crescimento epitaxial do composto Mn_3Ga sobre MgO (001), sendo que a estrutura cristalina foi entendida como sendo uma distorção da célula do tipo Heusler $L2_1$ [6] apresentada na Figura 3.5. Os átomos de Mn ocupam os sítios X e Y, sendo a distância X-X de 278 pm no plano e 355 pm ao longo do eixo c. As distâncias entre os sítios Y-Y têm comprimentos 391 pm e 450 pm, ao passo que a distância entre os sítios X e Y é de 264 pm [6].

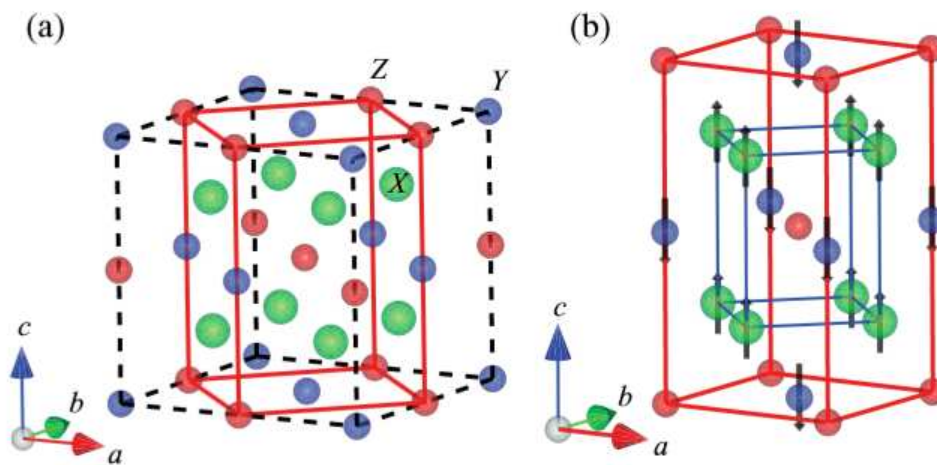


Figura 3.5: (a) Célula unitária cúbica (linha tracejada) do tipo Heusler $L2_1$. A célula unitária tetragonal do tipo $D0_{22}$ é indicada pela linha vermelha. (b) Célula unitária tetragonal do Mn_3Ga , onde os átomos de Mn ocupam os sítios X e Y e os sítios Z são ocupados por átomos de Ga [6].

Em especial, a deposição de filmes finos de Mn-Ga sobre substratos de Si é bem recente. Feng *et al* cresceram filmes de Mn_xGa ($1,2 < x < 1,5$) sobre Si (100) e (111) e constataram que os filmes são amorfos e que suas resistividades decrescem com o aumento da temperatura (Figura 3.6) [33].

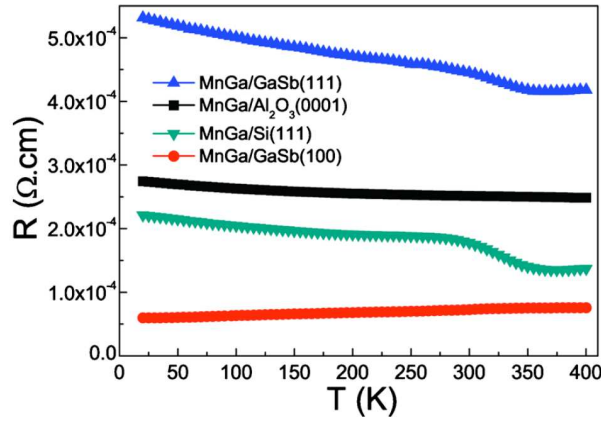


Figura 3.6: Medidas de resistividade para filmes de Mn-Ga depositados em diversos substratos. Nota-se que a resistividade do filme depositado sobre Si decresce com o aumento da temperatura (linha verde) [33].

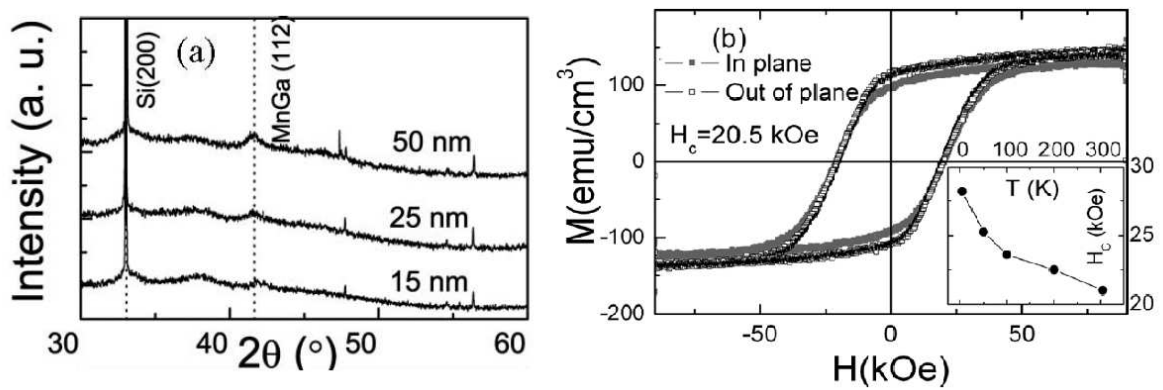


Figura 3.7: (a) Difratoograma de filmes finos de Mn-Ga texturizados, com diferentes espessuras, depositados sobre Si [35]. (b) Curvas de magnetização para o campo aplicado perpendicular e paralelo ao plano de filmes de Mn-Ga. No quadro na figura (b) temos a dependência da coercividade com relação a temperatura [36].

Zha *et al* obtiveram filmes texturizados na direção (112) para a liga $Mn_{2,3-2,4}Ga$, como mostra Figura 3.7 (a), com saturação igual 120 emu/cm^3 e 160 emu/cm^3 para filmes com espessura de 15 e 50 nm, respectivamente. Tais filmes apresentam anisotropia perpendicular, porém não é possível determinar seu eixo fácil [35]. Em outro artigo, Zha *et al* obtiveram uma magnetização de saturação de 140 emu/cm^3 e campo coercivo de 20,5 kOe para um filmes de $Mn_{67}Ga_{33}$ depositado sobre Si/SiO₂ (Figura 3.7 (b)) [36]. Nummy e seu colaboradores depositaram filmes de Mn_xGa , com x entre 2 e 3, sobre a camada

nativa de óxido do substrato de Si e verificam que o valor campo coercivo do filme está relacionado com seu tamanho de partícula [37].

Tendo em vista as propriedades do sistema binário Mn-Ga e o baixo número de publicações de filmes de MnGa sobre substrato de Si, esse trabalho traz um estudo morfológico, químico, magnético e estrutural de filmes de MnGa sobre tal substrato.

Técnicas de Caracterização

Neste capítulo, serão apresentados os conceitos fundamentais das técnicas de caracterização utilizadas no decorrer desse trabalho.

4.1 Espectroscopia de fotoemissão de raios-X

Análises da superfície de um material utilizando a espectroscopia de fotoemissão de raios-X (XPS – do inglês: *X ray photoelectron spectroscopy*) envolvem, basicamente, a irradiação de um sólido no vácuo por raios-X monocromatizado e a emissão de elétrons, normalmente nomeados por fotoelétrons. O espectro obtido é um gráfico do número de elétrons por energia de ligação em função da sua energia cinética [38].

Cada elemento possui orbitais eletrônicos com uma distribuição de valores de energia em torno de um valor característico. Tal distribuição está relacionada com a incerteza quanto a energia do orbital e a valência do elemento em questão. Os fótons incidentes penetram na amostra e pelo efeito fotoelétrico causam a emissão de elétrons (Figura 4.1). Apenas os fotoelétrons contidos na região superficial da amostra conseguem escapar sem perdas de energia. Isto porque os elétrons mais profundos, devido as interações que ocorrem entre os elétrons e os átomos da rede cristalina da amostra, perdem energia cinética e não são ejetados. Portanto, a análise é obtida de uma região com profundidade de 1 a 3 nanômetros. Elétrons que pertencem a átomos que estão em uma região intermediária da amostra, isto é, não tão profunda, também são ejetados. Porém, devido a processos inelásticos, pedem energia cinética e são detectados na região de maior energia de ligação. Portanto, a tais elétrons está relacionada uma contribuição de fundo, chamada, também, de *background* do espectro [39]. O espectro de fundo é um espectro contínuo que se inicia

em energia cinética igual a zero e se estende até a região de energia equivalente à da fonte de raios-X utilizada para a excitação dos elétrons [16]. Os elétrons emitidos da região superficial da amostra tem energia cinética dada por:

$$K = h\nu - BE - \phi_s, \quad (4.1)$$

na qual $h\nu$ é a energia do fóton, BE é a energia de ligação do elétron com o orbital do qual ele se origina e ϕ_s é a função trabalho do espectrômetro [38].

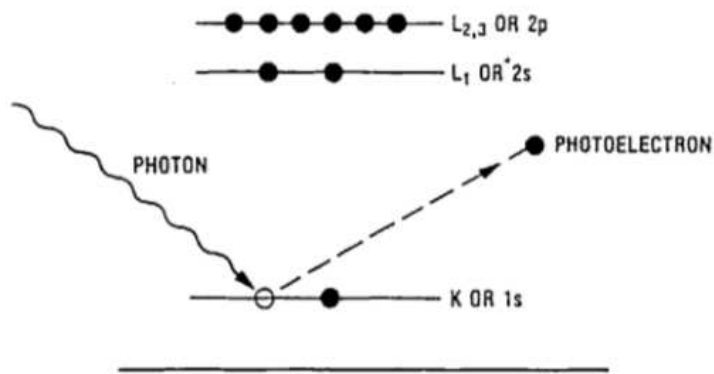


Figura 4.1: Diagrama do processo fotoelétrico [38].

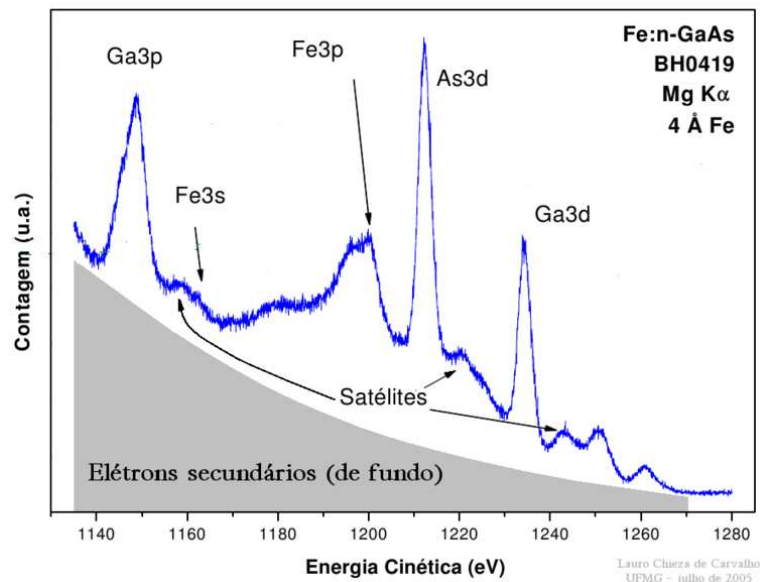


Figura 4.2: Espectro de XPS de uma amostra de Fe:n-GaAs [40].

Nessa técnica, o que se mede é número de fotoelétrons que são detectados pelo espectrômetro de acordo com sua energia cinética. Como a distribuição da energia de ligação do elétron em um dado orbital é característica para cada elemento químico, a partir

da energia cinética do elétron detectado é possível inferir o elemento do qual ele partiu. Além disso, com uma análise mais rigorosa das intensidades relativas das linhas espectrais, pode-se quantificar os elementos [16].

Um espectro *survey* característico obtido é apresentado na Figura 4.2 para uma amostra de Fe:n-GaAs. Vemos que o espectro é a soma da radiação de fundo mais os picos referentes as distribuições de energia de ligação dos elétrons detectados, que por sua vez estão relacionadas aos elementos dos quais os elétrons partiram.

4.2 Difração de Raios-X

A difração de raios-X (DRX) surge da interação da radiação eletromagnética com átomos da rede cristalina de um sólido, uma vez que o comprimento de onda dos raios-X é da mesma ordem que a separação dos átomos em um cristal.

Todo o cristal é formado por planos de átomos separados entre si por uma distância d . Porém um mesmo cristal pode ter diversos planos separados por diferentes distâncias. Tendo isso em vista, um sistema de coordenadas para o cristal foi introduzido com o intuito de diferenciar tais planos, no qual temos relacionados os eixos \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} , desse sistema, com os vetores que compõem uma célula unitária.

Célula unitária ou primitiva é uma célula capaz de preencher todo o espaço vazio, através de repetidas translações apropriadas, e é a célula com menor volume possível [41]. Qualquer plano atômico pode ser distinguido unicamente pelos índices de Miller, que são o recíproco de três interseções do plano com os eixos \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} [42]. Esses índices chamados de h , k e l formam um plano que cortam os eixos cristalográficos em a/h , b/k e c/l .

Basicamente, a difração está ligada às relações de fase das ondas espalhadas. O efeito da difração de raios-X está representado na Figura 4.3. Considera-se dois planos atômicos com índices de Miller h , k e l separados por uma distância d e que o feixe de raios-X incidente é coerente, paralelo e monocromático caracterizado por um comprimento de onda λ . O feixe incide sobre esses dois planos com um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg, o qual é medido entre o feixe incidente e o plano do cristal [42]. Os raios do feixe são espalhados pelos átomos B e D em um ângulo θ e a difração ocorrerá quando os dois raios espalhados estiverem em fase. Logo, a diferença de caminho óptico entre os raios espalhados deve ser um número inteiro de seus comprimentos de onda. Essa condição é

conhecida como a Lei de Bragg, dada por:

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

na qual n é um número inteiro e indica a ordem da difração [42].

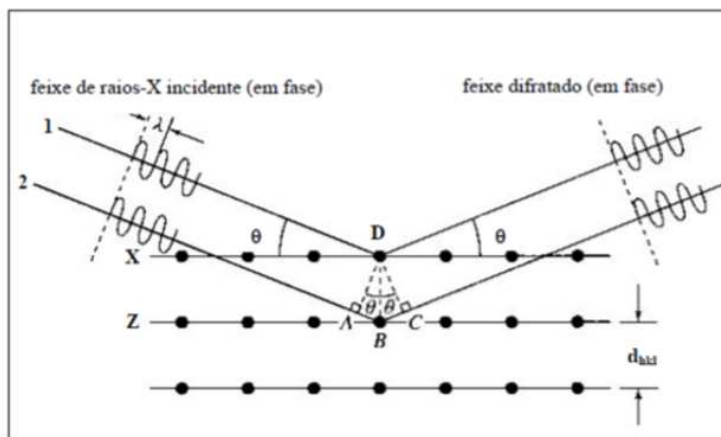


Figura 4.3: Difração de raios-X ilustrando a Lei de Bragg.

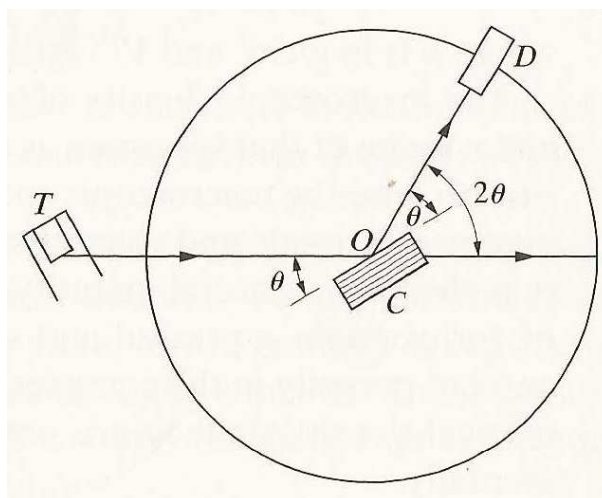


Figura 4.4: Diagrama de um difratômetro de raios-X [42].

Na Figura 4.4, temos um esquema simplificado da geometria de um difratômetro de raios-X. Basicamente, o sistema consiste de um tubo de raios-X (T), um porta-amostras e um detector (D). A radiação que sai do tubo T e incide sobre um cristal, com um ângulo θ , será difratada se a condição de Bragg for satisfeita. O detector medirá a intensidade dos raios-X difratados [42].

Um difratograma típico obtido para uma amostra policristalina de NaCl é apresentado na Figura 4.5. Os picos do difratograma estão relacionados a valores de θ que satisfizeram a condições de Bragg.

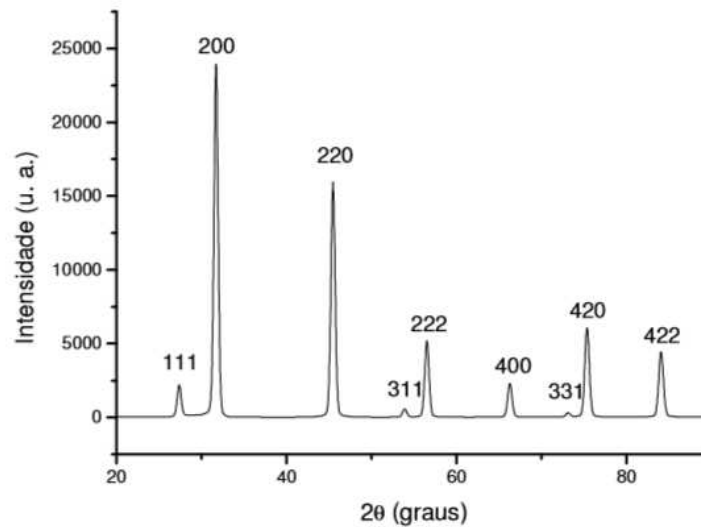


Figura 4.5: Difratograma de raios-X para NaCl policristalino.[43].

4.3 Magnetômetro de amostra vibrante

O magnetômetro de amostra vibrante (VSM – do inglês: *vibrating sample magnetometer*) foi desenvolvido por Foner em 1959 [44] e está baseado na variação do fluxo magnético em uma bobina gerada pela vibração de uma amostra em suas proximidades [8]. Na Figura 4.6 é apresentado um esquema simplificado de um VSM. A amostra a ser analisada é fixada na extremidade inferior de uma vareta, estando a outra extremidade ligada à um sistema de vibração. A extremidade que contém a amostra é imersa em um campo magnético constante. A vareta poderá vibrar em diferentes frequências e amplitudes perpendicularmente ao campo externo aplicado. A oscilação do campo produzido pela amostra induzirá uma força eletromotriz (fem) alternada nas bobinas de detecção. A voltagem induzida nas bobinas é proporcional ao momento magnético da amostra [8]. A variação temporal da voltagem induzida é dado por:

$$V_{bobina} = \frac{d\Phi}{dt} = \left(\frac{d\Phi}{dz} \right) \left(\frac{dz}{dt} \right), \quad (4.3)$$

na qual Φ é o fluxo magnético na bobina de detecção, z é a posição vertical da amostra em relação a bobina.

Para uma oscilação da posição da amostra senoidal, a voltagem da bobina é dada por:

$$V_{bobina} = 2\pi f C m A \sin(2\pi f t), \quad (4.4)$$

na qual m é o momento magnético DC da amostra, C é uma constante de acoplamento,

A é a amplitude da oscilação e f é a frequência de oscilação da amostra [45].

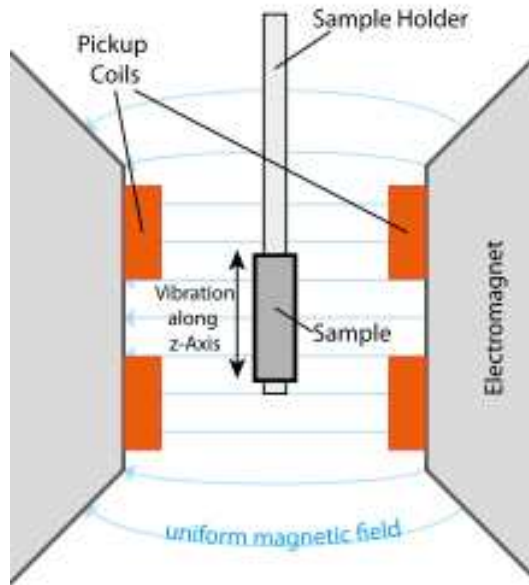


Figura 4.6: Diagrama de um VSM [46]

Nesse sistema é possível realizar medidas em função do campo magnético, da temperatura e da orientação cristalográfica [44].

4.4 Microscopia de força atômica

Em março de 1986 foi publicado o artigo de G. Binnig, F. Quate e C. Gerber intitulado “*Atomic Force Microscopy*”, no qual os autores discutiram uma nova forma de sondagem em escala atômica [47]. A microscopia de força atômica (AFM) pode ser utilizada para investigação de condutores, isolantes e materiais orgânicos [48]. O princípio básico dessa microscopia é medir a força de interação entre a sonda (ponta) e a superfície da amostra. Uma ponta, extremamente fina, é fixada na extremidade de uma haste flexível. Tal sistema varrerá a superfície da amostra. Quando a sonda se aproxima da amostra surgem forças de interação sonda-amostra que defletem a haste. Sobre a extremidade da haste que está oposta à sonda, incide um feixe de laser que é refletido para um foto-detector, conforme ilustra a Figura 4.7. Portanto, as deflexões, devido à interação da sonda com a superfície do material sob estudo, são monitoradas a partir do feixe luminoso refletido. O sinal da deflexão é utilizado pelo computador para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra [16]. O posicionamento da ponta em relação à superfície da amostra é possível a partir de sistemas piezoelétricos [47],[48].

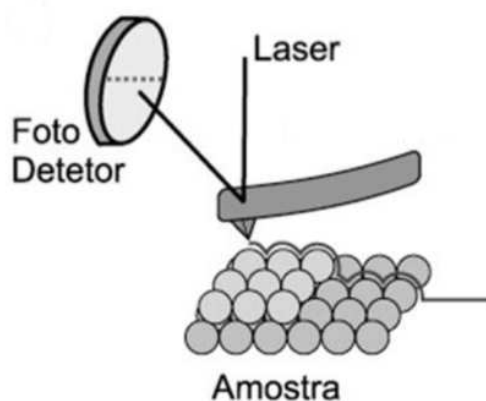


Figura 4.7: Diagrama simplificado do funcionamento de um AFM [16].

Um exemplo de uma imagem da morfologia de nanotubos de carbono obtida por AFM é apresentado na Figura 4.8.

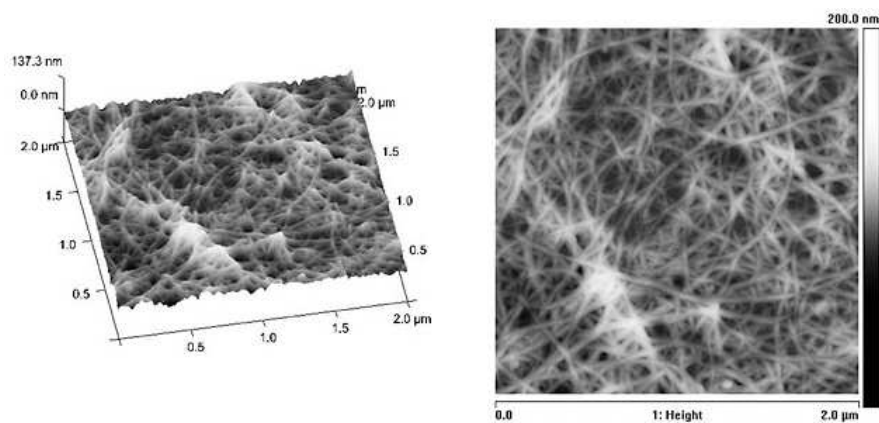


Figura 4.8: Imagem de AFM obtida para nanotubos de carbono [49].

Procedimento Experimental

Nesse capítulo, serão descritos a técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE – do inglês: *molecular beam epitaxy*), os detalhes da MBE instalada no Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LANSEN) da UFPR, bem como os equipamentos utilizados para caracterização estequiométrica superficial, estrutural, magnética e morfológica das amostras. Também será apresentado o procedimento adotado para o crescimento dos filmes.

5.1 Epitaxia por feixe molecular

Os filmes finos do sistema binário Mn-Ga foram depositados sobre substratos de SiO₂/Si(100) (nativo) através da técnica de epitaxia por feixe molecular.

Epitaxia por feixe molecular é uma técnica versátil para o crescimento de estruturas epitaxiais de semicondutores, metais e isolantes [50]. A evolução da técnica de MBE permitiu o desenvolvimento da eletrônica e da optoeletrônica de semicondutores, baseada no crescimento de camadas ultrafinas de compostos cristalinos sobre substratos de mesmo material (homoepitaxia) ou materiais diferentes (heteroepitaxia) [50]. O sistema da MBE possui um controle preciso do fluxo do feixe molecular a ser depositado e de outras condições de crescimento, tais como temperatura de substrato e pressão de base da câmara, tendo por isso, uma ampla gama de aplicações [50].

O sistema de MBE é basicamente um aparato de evaporação no vácuo. O crescimento ocorre em uma câmara de ultra alto vácuo (UHV – do inglês: *ultra high vacuum*) com pressões na ordem de 10⁻¹⁰ mbar. Essa pressão é mantida através da ação de uma bomba iônica. O fluxo dos elementos ultra puros evaporados ocorre em regime molecular, isto

é, a probabilidade de ocorrência de uma colisão entre moléculas é muito menor que a probabilidade de colisão das moléculas com as paredes da câmara [50].

Um diagrama simplificado de uma câmara de MBE é apresentado na Figura 5.1. Além do sistema de bombeamento, a câmara é constituída basicamente por células de efusão, que contêm o material a ser depositado; obturadores, que interrompem o fluxo do feixe molecular quando necessário; medidores de pressão e um porta-substrato que, por sua vez, possui um sistema de aquecimento. Para o caso da Figura 5.1, a câmara também está equipada com um sistema RHEED (*Reflection High-Energy Electron Diffraction*). As células de efusão utilizadas, nesse trabalho, são do tipo Knudsen. Elas funcionam como uma espécie de forno para o material a ser depositado. A temperatura das células é escolhida de modo que a pressão de vapor do material seja alta a ponto de gerar um feixe molecular. O fluxo molecular é determinado pela temperatura da célula.

As células são dispostas radialmente com relação ao substrato de modo que os feixes se interceptam na superfície do substrato e ali são condensados[16]. Cada célula é equipada com obturadores mecânicos que permitem iniciar e interromper o fluxo molecular. Devido a esses obturadores, é possível obter um depósito simultâneo ou alternado de diversos materiais[50]. O porta-substrato é fixo em um braço manipulador que permite translacioná-lo e rotacioná-lo no interior da câmara.

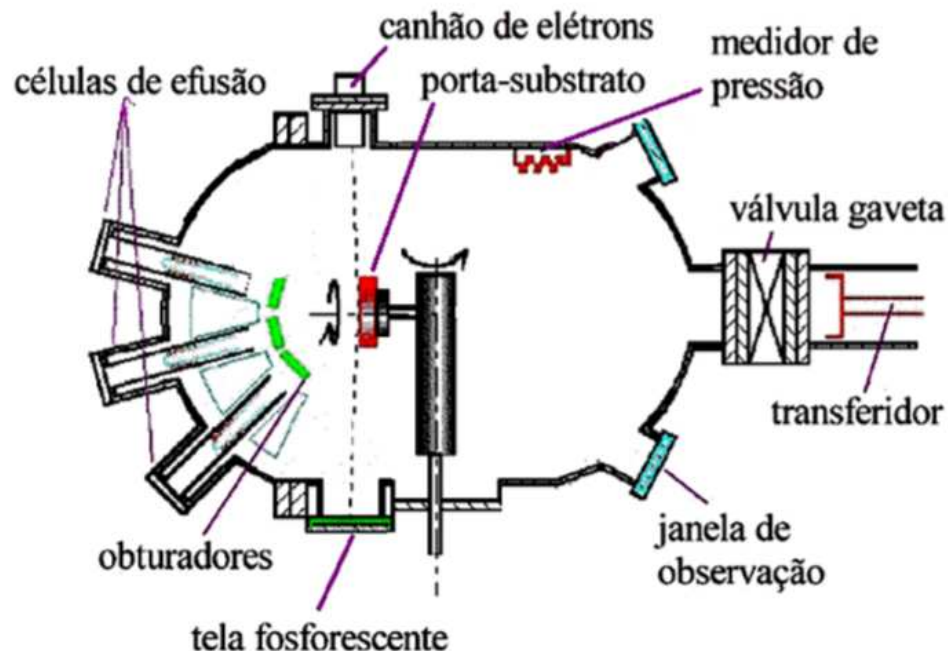


Figura 5.1: Diagrama simplificado de uma câmara de crescimento MBE [16].

Uma série de processos físicos e químicos ocorre na superfície do substrato durante o depósito, dentre os quais os importantes são:

- Absorção de átomos ou moléculas que incidem na superfície do substrato;
- Migração superficial ou dissociação das moléculas absorvidas;
- Incorporação de átomos ou moléculas na rede cristalina do substrato ou nos sítios de nucleação já crescidos;
- Dessorção térmica das espécies não incorporadas na rede cristalina do substrato ou do filme.

Esses processos estão esquematicamente ilustrados na Figura 5.2.

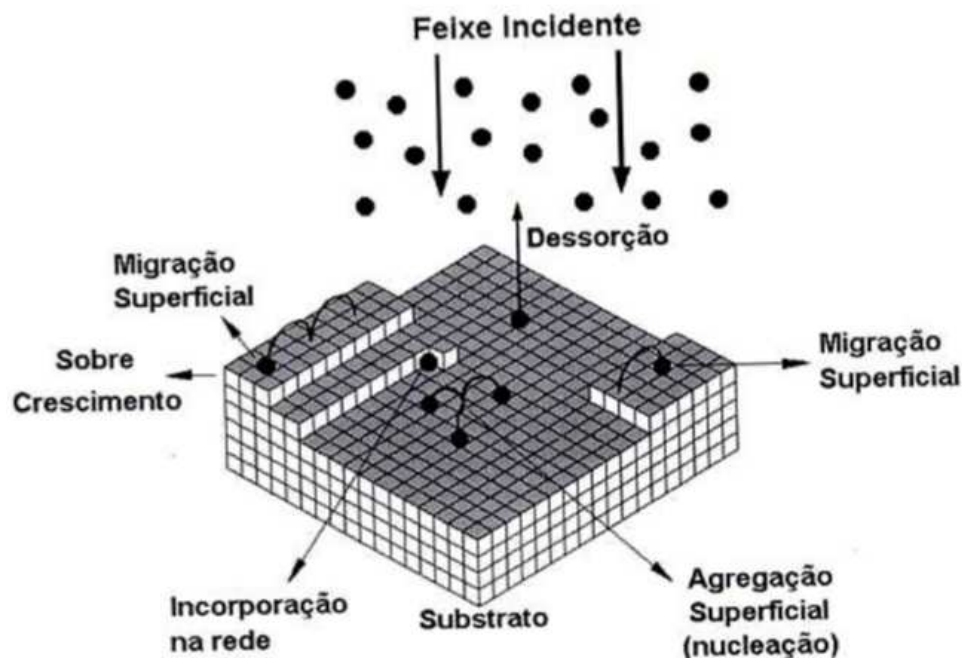


Figura 5.2: Ilustração esquemática dos processos que ocorrem durante o crescimento de filmes na MBE. Adaptado de [50].

Os processos que ocorrem na superfície do substrato durante o crescimento são caracterizados pelos parâmetros cinéticos do feixe incidente. Tais parâmetros estão relacionados à temperatura do feixe incidente e à temperatura do substrato. A temperatura do feixe, por sua vez, é a temperatura da célula de efusão. Os átomos que incidem sobre o substrato podem ser incorporados ou reevaporados dependendo das energias térmicas (temperaturas) do substrato e células comparadas com a energia de ligação dos átomos incidentes [50].

Existem dois tipos de absorção, um físico e outro químico. Quando ocorre a absorção física nenhum elétron é transferido do átomo absorvido para o absorvedor e a força entre

eles é do tipo van der Waals. Na absorção química ocorre uma transferência de elétrons, isto é, uma reação química entre o absorvido e o absorvedor [50].

No início do depósito um número grande de átomos se fixa ao substrato de forma permanente. Esta etapa é denominada nucleação, a partir da qual o filme começa a coalescer. A partir daí ocorre uma nucleação secundária e, por fim, o crescimento do filme. O crescimento do filme depositado pode ocorrer de diversas maneiras. As formas de crescimento são descritas a seguir [51]:

Modo Frank-van der Merwe, ou camada-por-camada: Neste modo de crescimento a energia de ligação entre os átomos do feixe e a superfície do substrato é muito maior que a energia de ligação dos átomos entre si, de modo que os átomos se condensam e formam monocamadas completas sobre a superfície do substrato [50].

Modo “step flow” ou “lance-de-escada”: Esse modo de crescimento ocorre quando um substrato cristalino é cortado de modo que o plano da superfície não seja coincidente com os planos atômicos, formando terraços atômicos ou degraus. Nesse caso, se o fluxo incidente for pequeno, ou a temperatura do substrato for alta o suficiente para permitir a migração superficial, os átomos incidentes poderão se incorporar à base dos degraus [16].

Modo Stranski-Krastanov: Após o crescimento de uma monocamada, ou poucas monocamadas, a formação da camada subsequente não é favorecida e uma ilha é formada sobre a camada. Esse modo de crescimento pode ocorrer devido à alta energia da superfície do substrato que proporciona o crescimento das primeiras camadas, mas tais camadas crescem tensionadas gerando um acúmulo de energia elástica que será minimizada pela formação de ilhas [50].

Modo Volmer-Weber ou ilha: Pequenas aglomerações são nucleadas diretamente sobre a superfície do substrato que crescem formando ilhas do material depositado. Isso ocorre quando a energia de ligação entre os átomos, ou moléculas, do feixe incidente é maior que a energia de ligação entre átomo e substrato. Esse modo de crescimento é comum quando metais são depositados sobre isolantes [50].

Modo Colunar: Esse modo o crescimento se inicia com a formação de ilhas e prossegue com a deposição preferencialmente sobre as ilhas, formando colunas. Isso ocorre que os átomos possuem baixa mobilidade sobre o substrato [16].

Os modos de crescimento são apresentados esquematicamente na Figura 5.3.

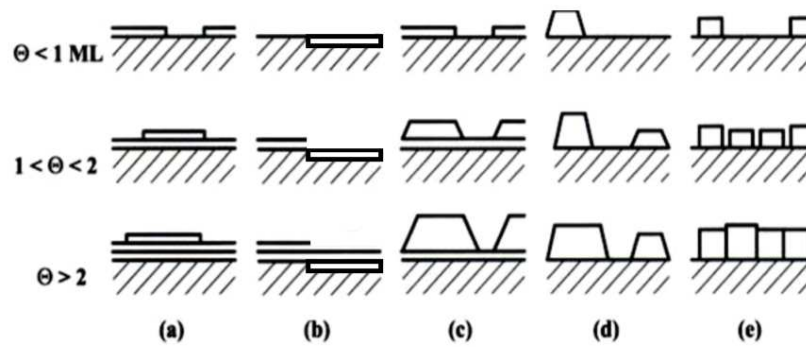


Figura 5.3: Representação dos modos básicos de crescimento de filmes finos: (a) Modo camada-por-camada; (b) Modo *step flow*; (c) Modo Stranski-Krastanov; (d) Modo Ilha; (e) Modo coluna. O número de monocamadas é representado por Θ . Adaptado de [50].

5.1.1 Sistema de MBE do LANSEN

A câmara de crescimento por MBE utilizada para a realização desse trabalho está acoplada a um sistema multicâmaras UHV, apresentado na Figura 5.4. Tal sistema é formado por quatro câmaras interligadas: carregamento, distribuição, análise (XPS e UPS) e crescimento. Uma das grandes vantagens desse sistema é a caracterização de amostras sem que as mesmas sejam expostas a atmosfera ambiente. A câmara de carregamento possui uma bomba de vácuo turbo molecular que permite atingir pressões de base de 10^{-7} mbar. A transferência de amostra nas câmaras é feita através de um suporte móvel compatível com o porta-amostra do tipo stub e o monobloco de molibdênio (*molyblock*). O porta-substrato é colocado na câmara de carregamento e lá permanece por cerca de 12 horas, nesse período é realizada a evacuação da câmara. Após essa etapa, o porta-substrato é levado através de translados e transferências até o interior da câmara de crescimento MBE, onde é posicionado no porta-amostras do braço manipulador em frente às células de efusão do tipo Knudsen [16].

No porta-amostras do braço manipulador, os substratos podem ser aquecidos até 800 °C por um resistor de tântalo com controle tipo PID de temperatura. O controle PID consiste basicamente de três tipos de ações de correção de temperatura: um diretamente proporcional ao erro entre o valor real e o desejado, um integral proporcional ao produto desse erro pelo tempo transcorrido de desvio e um diretamente proporcional à taxa de variação do erro [16].

A câmara de crescimento possui três células de efusão do tipo Knudsen com volume de 125 cm³ e parcialmente carregadas com Manganês (Mn), Gálio (Ga) e Níquel (Ni) ultra puros. Cada célula possui um cadinho envolto por um resistor ligado à fonte de alimentação de potência e um controlador de temperatura tipo PID. O monitoramento

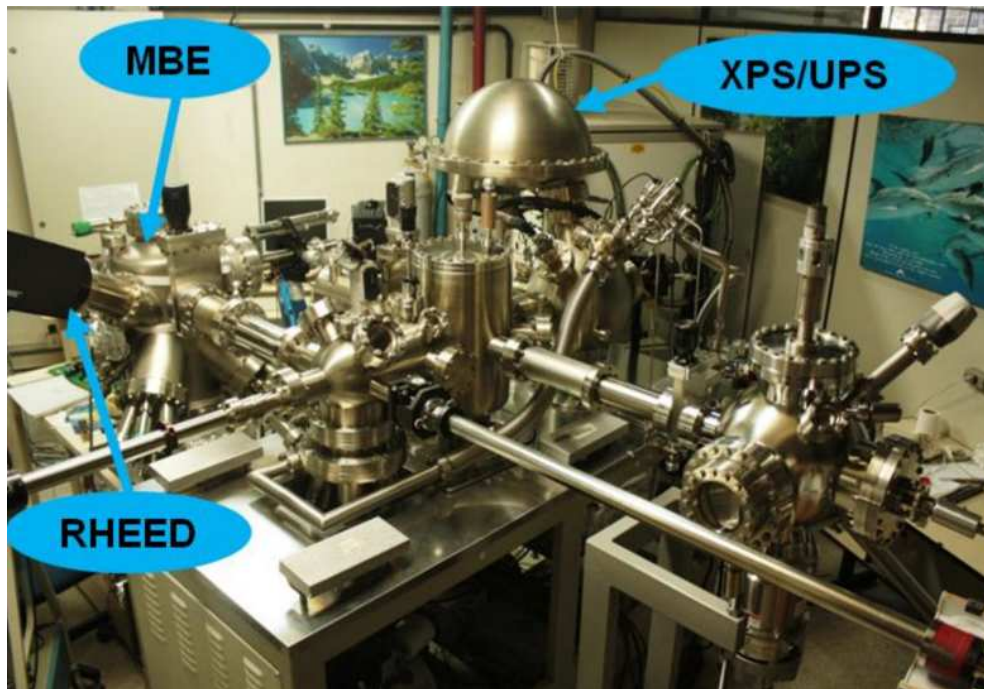


Figura 5.4: Sistemas de multicâmaras instalado no LANSEN na UFPR [16].

da temperatura das células é realizado através de um termopar posicionado próximo ao fundo do cadinho. As células podem ser abertas individualmente, pois cada uma possui um obturador. A câmara também é equipada com uma bomba iônica e uma bomba de sublimação de titânio que mantêm a pressão de base da câmara por volta de 10^{-10} mbar.

5.2 Amostras preparadas

Os filmes finos do sistema binário Mn-Ga foram depositados sobre substratos comerciais de Si (100). O silício puro é um semicondutor intrínseco [42]. Sua estrutura cristalina é cúbica com parâmetro de rede $a = 5.4307 \text{ \AA}$ [52].

Os substratos foram, apenas, submetidos a um jato de ar na superfície para retirada de resíduos. Portanto, não foi realizado nenhum processo de preparação da superfície, ou seja, os filmes cresceram sobre a camada de óxido nativa do substrato. A camada de óxido foi preservada para evitar a reação do Mn depositado com o Si do substrato. Os substratos são fixados no *molyblock* com Índio. Esse sistema (*molyblock* + substrato) é colocado na câmara de carregamento e, como descrito acima, lá permanecem por 12 horas para a evacuação da câmara. Passado o tempo de evacuação, o *molyblock* com o substrato é transferido para a câmara de crescimento MBE.

Foram crescidas cinco amostras, as quais possuem as mesmas condições de cresci-

mento, com exceção da temperatura e do tempo de recozimento. As células de efusão foram aquecidas a uma temperatura igual a 824 e 777 °C para as células de Mn e Ga, respectivamente. A taxa de variação da temperatura das células foi de 8 °C/min. Os filmes foram depositados em temperatura ambiente e recozidos posteriormente ao crescimento. O tempo de crescimento dos filmes foi de uma hora, resultando em uma espessura nominal de 60 nm. Esta espessura foi estimada a partir de calibrações anteriores para as quais obtivemos taxas de crescimento de aproximadamente 1 nm por minuto. Medidas de XPS foram realizadas *in situ* para todas as amostras. Devido ao sistema de multicâmaras UHV as amostras não foram retiradas do estado de vácuo para a realização das medidas de XPS, garantindo, com isso, a pureza das superfícies dos filmes crescidos. As demais caracterizações foram realizadas *ex situ*, isto é, as amostras foram expostas à atmosfera ambiente para realização das caracterizações estrutural, magnética e morfológica.

5.3 Caracterizações

Devido à falta de material adequado nas câmaras de crescimento, as amostras não foram recobertas para as caracterizações *ex situ*. Experiências anteriores do nosso grupo de pesquisa [16] mostraram que a oxidação dos filmes ocorre lentamente, de modo que não apresentam alterações observáveis em suas propriedades de interesse, como as associadas ao comportamento magnético por exemplo, por um período estudado de até 30 dias. As caracterizações estrutural e magnética foram sempre realizadas logo após a retirada dos filmes do ambiente UHV de crescimento. No caso dos experimentos de difração e microscopia de força atômica, as amostras permaneceram expostas à atmosfera ambiente. Para a caracterização magnética, a atmosfera de medida é inerte, composta de He gasoso.

5.3.1 Caracterização estequiométrica superficial

Para esse trabalho, medidas *in situ* de XPS foram realizadas utilizando um equipamento ESCA3000 da VG Microtech equipado com fontes de raios X de Mg e Al, com comprimentos de onda correspondentes às energias de $K_{\alpha}= 1253,6$ eV e $K_{\alpha}= 1486,6$ eV, respectivamente, e um analisador de energia hemisférico com uma resolução de 0,8 eV para um ângulo de emissão de 45°, instalado no Laboratório de Superfície e Interfaces (LSI) da UFPR. As análises de XPS ocorrem em uma câmara de ultra alto vácuo (UHV) com pressões menores que 10^{-9} mbar. O *software* do fabricante (VG Microtech) com os parâmetros do equipamento é utilizado para realizar análises da estequiometria superficial

das amostras. A identificação dos elementos químicos presentes nas amostras foi realizada com o auxílio do *Handbook of X-ray spectroscopy* e o *database NIST* [38],[53]. A subtração da radiação de fundo foi realizada utilizando o método Shirley. O método de Shirley considera que a intensidade do fundo produzido em um ponto qualquer do espectro é proporcional a intensidade de todos os outros pontos com maior energia cinética, ou menor energia de ligação [54].

5.3.2 Caracterização estrutural

As amostras foram caracterizadas estruturalmente através da difração de raio-X na geometria Bragg-Brentano convencional, com varredura θ - 2θ . As amostras foram analisadas em temperatura ambiente, *ex situ*, utilizando um difratômetro Shimadzu do departamento de Física da UFPR. A radiação utilizada foi a $K\alpha_1$ do Cu ($\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$) [42]. Um monocromador de grafite (200) foi utilizado para inibir a fluorescência do Mn. Todas as medidas foram realizadas de tal forma que o pico proibido relativo aos planos (200) do Si tivesse o máximo de sua intensidade de difração.

5.3.3 Caracterização magnética

A caracterização magnética das amostras foi realizada *ex situ*, utilizando um magnetômetro do tipo VSM do sistema de medidas PPMS (do inglês: *Physical Properties Measurement System*) Evercool II, fabricado pela Quantum Design, instalado no Laboratório de Caracterização Magnética de Materiais da UFPR. O PPMS é um sistema integrado de medidas em um amplo intervalo de temperaturas e campos magnéticos. Através dele é possível investigar diversas propriedades físicas, tais como, resistividade, calor específico e magnetização [55]. Dos dados obtidos é subtraído o diamagnetismo do substrato e valor do momento obtido é dividido pelo volume da amostra para obter-se a magnetização.

5.3.4 Caracterização morfológica

As imagens da morfologia da superfície dos filmes foram obtidas através da técnica de AFM, utilizando um microscópio Shimadzu, modelo SPM-9500J8, instalado no Centro de Microscopia da UFPR. As imagens foram obtidas para uma área de varredura de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ e $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, utilizando o modo contato. Para a realização das medidas de AFM a superfície das amostras foram submetidas a um jato de ar para retirado de resíduos.

Resultados e Discussões

Foram preparadas cinco amostras à temperatura ambiente, as quais possuem as mesmas condições de crescimento, com exceção da temperatura e do tempo de recozimento. Na Tabela 6.1, apresentamos um pequeno resumo das amostras. Estima-se que espessura do filme é de 60 nm em todas as amostras. Para todas as amostras foi realizado medidas de RHEED. Entretanto, as imagens obtidas eram difusas indicando a não epitaxia dos filmes depositados. Tais imagens não serão apresentadas.

Tabela 6.1: Condições de crescimento dos filmes de MnGa/SiO₂/Si(100).

Amostra	Tempo de depósito (hora)	Temperatura de recozimento (°C)	Tempo de recozimento (min)
MBE049	1	-	-
MBE051	1	200	30
MBE052	1	400	30
MBE057	1	300	30
MBE063	1	300	15

6.1 Espectroscopia de fotoemissão de raios-X

Medidas de XPS foram realizadas para determinar a estequiometria superficial e os estados de valência dos elementos encontrados nas amostras. As medidas foram realizadas *in situ* e as porcentagens dos elementos encontrados na superfície das amostras estão relacionadas na Tabela 6.2.

A partir da Tabela 6.2, vemos que todas as amostras possuem manganês e gálio em suas superfícies em diferentes porcentagens. A amostra MBE052 também apresentou uma porcentagem de oxigênio em sua superfície.

Tabela 6.2: Porcentagem dos elementos encontrados na superfície das amostras a partir de medidas de XPS.

Amostra	Mn (%)	Ga (%)	O (%)
MBE049	67,36	33,64	-
MBE051	64,69	35,31	-
MBE052	15,29	46,2	38,51
MBE057	54,23	45,77	-
MBE063	57,94	42,06	-

Na Figura 6.1, temos os resultados obtidos referentes ao desdobramento dos níveis 2p para o átomo de Mn (1a) e para o átomo de Ga (1b) das amostras.

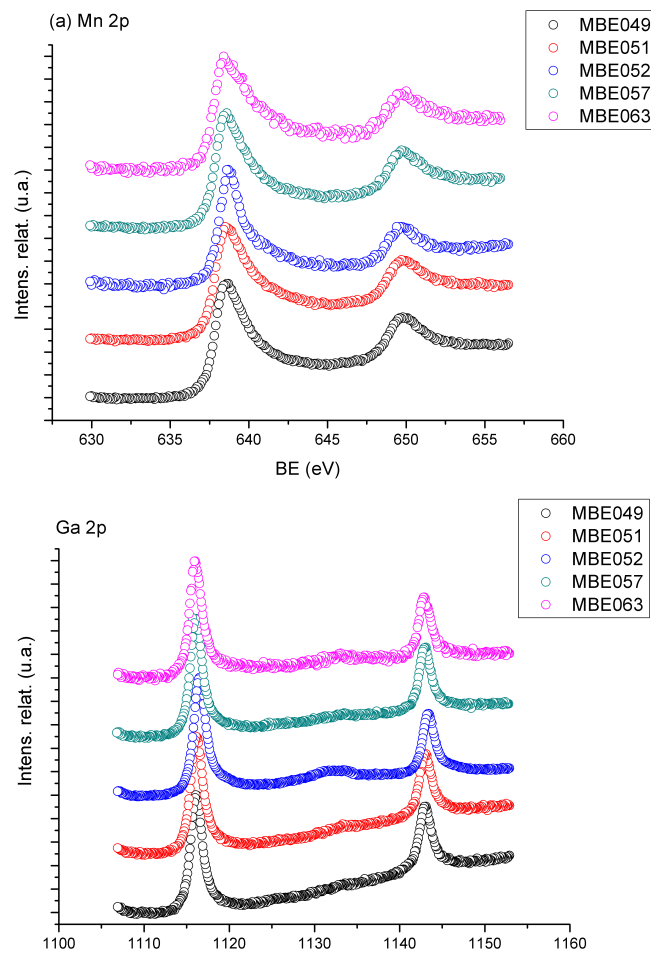


Figura 6.1: Desdobramento spin-órbita dos níveis 2p do (a) Mn e do (b) Ga.

Os valores da separação (Δ) entre os fotopicos $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ dos átomos de Mn e Ga, referentes à Figura 6.1, estão apresentados na Tabela 6.3.

Apenas a amostra MBE052 apresentou um valor para o Δ 0,2 eV menor do que observado para o Mn metálico. De acordo com Wagner *et al* [38] o Mn possui um Δ igual a 11,25 eV quando se encontra na forma metálica. No entanto, Mandale *et al* [56]

reportaram que o Mn metálico possui Δ igual a 11 eV, indicando que todas amostras aqui estudadas contém Mn em sua forma metálica, uma vez que a resolução do equipamento utilizado é de 0,8 eV. O mesmo ocorre para o Ga já que seu Δ na forma metálica é igual a 27 eV [57]. Lembramos que devido a ausência de um monocromador o analisador possui uma acurácia de 0,8 eV. Entretanto, é uma característica comum desses espectros XPS o alargamento dos fotopicos, indicando a presença de componentes espectrais associados aos estados de ligação Mn e do Ga.

Tabela 6.3: Valores dos desdobramentos spin-órbita (Δ).

Amostra	Mn: Δ (eV)	Ga: Δ (eV)
MBE049	11,2	26,9
MBE051	11,2	27,0
MBE052	11,0	27,0
MBE057	11,2	27,0
MBE063	11,2	26,9

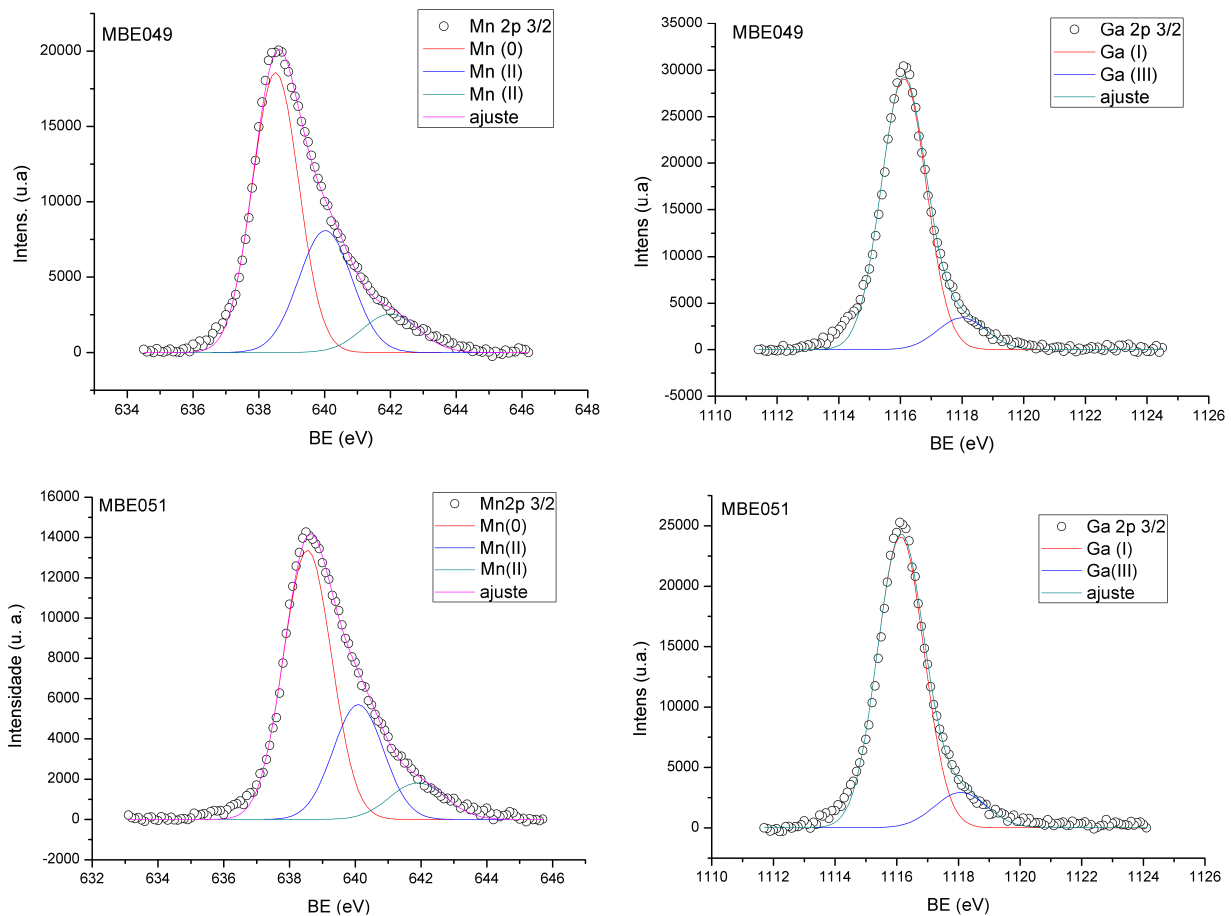


Figura 6.2: Ajustes das curvas dos fotopicos Mn $2p_{3/2}$ e Ga $2p_{3/2}$ e ajustes com multi-componentes das amostras MBE049 e 051. Os sinais de *background* foram removidos e as valências do Mn e do Ga utilizadas para o ajuste estão indicados na figura.

Na Figura 6.2 e 6.3, apresentamos os ajustes das curvas experimentais para os fotopicos

Mn $2p_{3/2}$ e o Ga $2p_{3/2}$ das amostras MBE049, 051, 057 e 063, após subtraídos os respectivos sinais de *background* usando o método de Shirley. Os ajustes foram obtidos impondo a existência de três e duas gaussianas para os fotopicos de Mn e Ga, respectivamente. A distribuição gaussiana é utilizada nos ajustes de espectros de XPS porque está relacionada com o alargamento experimental, ou seja, o erro experimental das medidas, característico dos analisadores espectras, obedece tal distribuição. Nesses ajustes fixamos, tanto para o Mn quanto para o Ga, a posição da centróide dos fotopicos das componentes espectrais nas mesmas energias de ligação (BE). Assim, esse conjunto de amostras apresentou a mesma componente espectral principal centrada em energia de ligação 1116,1 eV para o Ga $2p_{3/2}$ que está relacionada com a valência (I) [58]. Em pesquisas realizadas recentemente em nosso grupo, observou-se que a ligação Mn-Ga causa um deslocamento do espectro do Ga $2p_{3/2}$ para valores de menor energia com relação ao espectro referente ao composto GaAs [16]. Como veremos a seguir, os experimentos de difração de raios-X mostram que compostos Mn-Ga são observados para todas as amostras com exceção da MBE052 que se degradou durante o tratamento térmico em 400 °C.

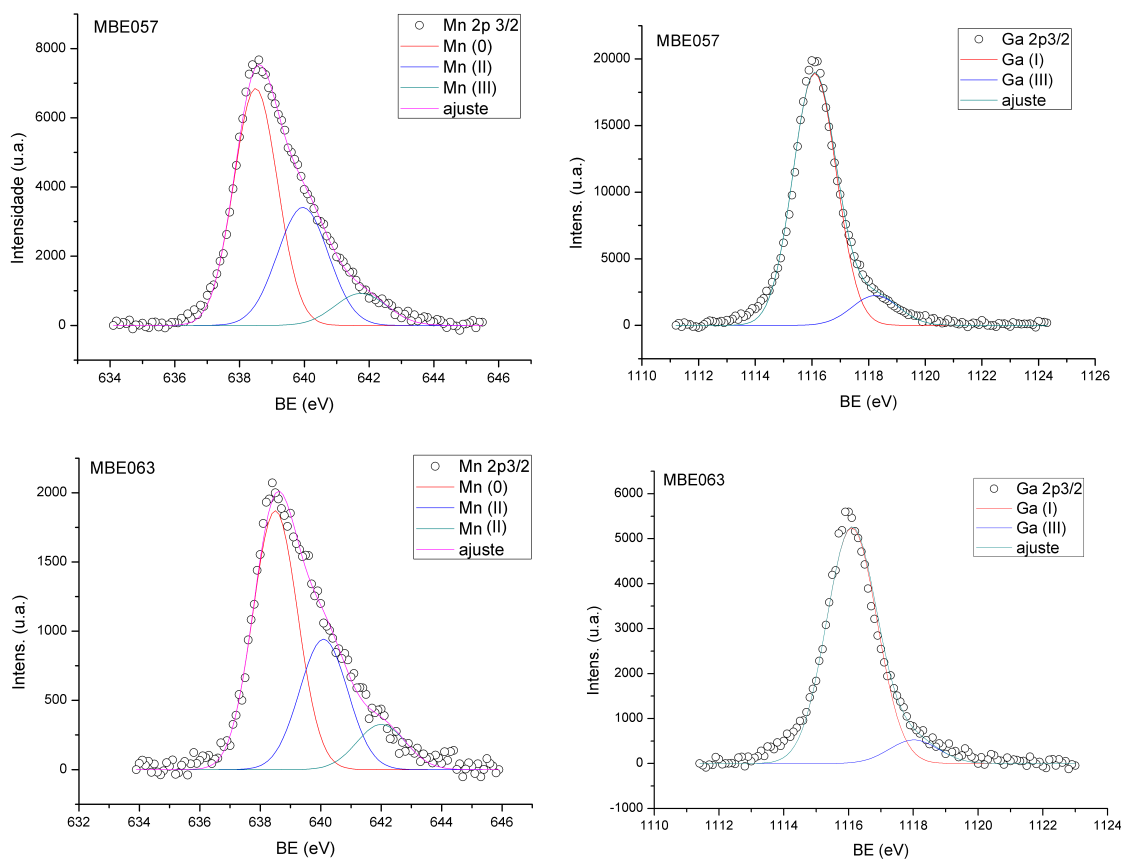


Figura 6.3: Ajustes das curvas dos fotopicos Mn $2p_{3/2}$ e Ga $2p_{3/2}$ e ajustes com multi-componentes das amostras MBE057 e 063. Os sinais de *background* foram removidos e as valências do Mn e do Ga utilizadas para o ajuste estão indicadas na figura.

No caso da decomposição espectral do fotopico Mn $2p_{3/2}$ dessas quatro amostras, nota-se que é possível identificar três componentes espectrais, uma relacionada com a valência (0) [59] e duas com a valência (II) [60]. A presença de Mn no estado metálico indica a existência de ligas, ou seja, uma mistura com proporção e ligação química não bem definidas, onde a separação espacial e a interação entre pares de sítios é próxima a encontrada no Mn metálico. Além disso, as componentes espectrais, com mais alta energia de ligação, indicam também a presença de composto(s) secundário(s) envolvendo Mn e Ga em estados de valência (II) e (III), respectivamente. Esses resultados são esperados, uma vez que o crescimento é realizado em baixa temperatura e os pequenos tempos de recozimento limitam o comprimento de difusão do Mn e do Ga. Salientamos, no entanto, que o procedimento adotado inibe uma maior reatividade com o substrato de SiO_2/Si .

Na Figura 6.4, são apresentados os espectros XPS dos fotopicos Mn $2p_{3/2}$ e Ga $2p_{3/2}$ e ajustes com multicomponentes da amostra MBE052. Tal amostra é, novamente, ajustada utilizando-se três componentes do tipo gaussianas, mas com diferentes valores de energia de ligação (BE) para as centróides dessas componentes.

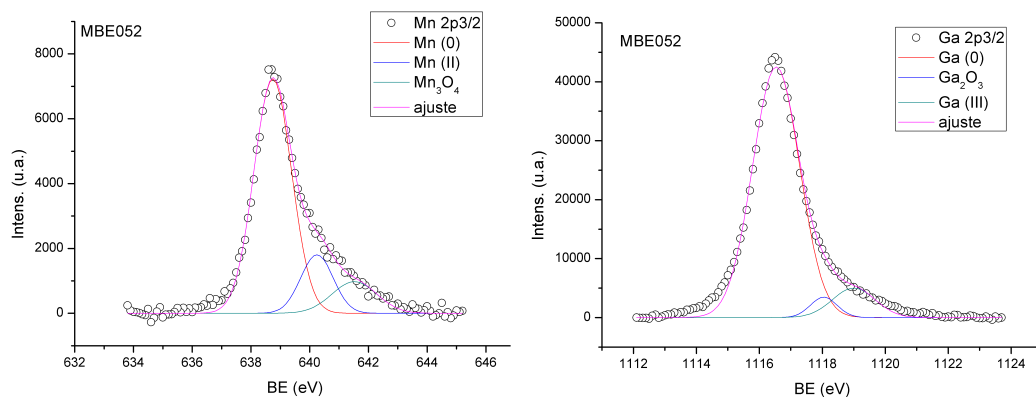


Figura 6.4: Espectros XPS dos fotopicos Mn $2p_{3/2}$ e Ga $2p_{3/2}$ da amostra MBE052. Os sinais de *background* foram removidos e as valências do Mn e do Ga estão identificadas na figura.

Os espectros da amostra MBE052 são ajustados adotando-se parâmetros referentes aos óxidos de manganês [61] e de gálio [62], o que concorda com a medida da estequiometria apresentado na Tabela 6.2. A presença de óxidos na superfície da amostra é um indicativo que o recozimento a 400 °C degrada drasticamente a camada depositada. Nota-se que tal amostra não possui a componente espectral principal para o Ga $2p_{3/2}$ com centróide em 1116,1 eV, e sim uma componente centrada em uma energia de ligação que corresponde ao Ga metálico com valência (0) [60, 63]. Há, ainda, uma terceira componente espectral correspondente a valência (III) para o Ga [64] e valência (II) para o Mn [65]. A presença

tanto de Mn quanto de Ga forma metálica indicam, novamente, a formação de ligas.

Na tabela 6.4, estão apresentados os valores da energia de ligação (BE), largura a meia altura (w) e percentual de área (A) das componentes espectrais tipo gaussianas utilizadas para os ajustes dos espectros experimentais para os fotopicos Mn $2p_{3/2}$ e o Ga $2p_{3/2}$ das amostras.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 6.4, todas as amostras apresentam o Mn em sua forma metálica [59]. O Mn metálico é um material antiferromagnético com temperatura de Néel igual a 100 K [66]. Entretanto, nenhum indicativo do comportamento antiferromagnético do Mn metálico foi encontrado durante as caracterizações magnéticas. É notável que, segundo a caracterização por XPS, o Mn (0) deveria ser predominante, ao menos na superfície dos filmes, e portanto mensurável magneticamente. Ainda admitindo a existência de Mn metálico na superfície das amostras, a exposição à atmosfera para as caracterizações ex-situ poderia produzir os compostos MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO₂ e Mn₂O₇ [67–74]. Tais óxidos possuem assinaturas magnéticas características e individuais em medidas de magnetização em função da temperatura que também não foram observadas.

A explicação natural dessas observações feitas por XPS é que o Mn deve-se a formação de liga(s) metálica(s) onde a distância média entre os átomos de Mn é próxima ao Mn metálico, ou ainda, a separação interatômica na célula de compostos Mn-Ga. Em sua forma metálica, a distância de ligação entre os átomos de Mn é de 2,73 Å [75]. De acordo com Kurt *et al*, as distâncias entre os Mn no plano da célula de Mn₃Ga é 2,78 Å para átomos nos sítios X [6] (ver Figura 3.5, capítulo 1). Como as distâncias são próximas às do Mn metálico, é possível que haja a superposição da componente metálica com as demais do Mn, mesmo estando na estrutura do MnGa. As amostras MBE049, 051, 057 e 063 também possuem o Mn com valência (II) em diferentes energias de ligação. De acordo com WebElements [75], átomos de Mn de valência (II) podem ocupar tanto o sítio tetraedral quanto o sítio octaedral, que possuem diferentes distâncias de ligação. A diferença de energia de ligação pode estar relacionada a essa diferença, uma vez que esses dois sítios são possíveis na célula de Mn₃Ga (ver Figura 3.4, capítulo 1) [17]. Como mostram as medidas de difração de raios-X a seguir, nossas amostras são formadas predominantemente por Mn₂Ga que com algum desbalanço estequiométrico passa a ter átomos do tipo I nos sítios indicados na Figura 3.4 para o caso do Mn₃Ga. Para o caso do Ga, as amostras MBE049, 051, 057 e 063 apresentam a valência (I) com energia 1116,1 eV, indicando a reação com os átomos de Mn. Vale lembrar que as componentes de valência (I) são dominantes nos fotopicos do Ga, corroborando a hipótese acerca do Mn (0) observado.

Tabela 6.4: Valores de Energia de Ligação (BE), largura a meia altura (w) e percentual de área (A) para as curvas utilizadas nos ajustes dos espectros de XPS

Amostra	Mn						Ga					
	Mn(0)		Mn ₃ O ₄		Mn(II)		Ga(0)		Ga ₂ O ₃		Ga(III)	
	BE (eV)	w	A(%)	BE (eV)	w	A(%)	BE (eV)	w	A(%)	BE (eV)	w	A(%)
MBE052	638,8	1,51	72,67	641,5	1,8	11,69	640,3	1,3	15,64	1119,0	1,6	4,01
MBE049												
	638,5	1,66	60,0	640,0	1,9	30,05	642,0	2	9,95	1117,9	1,87	11,2
	638,5	1,73	62,4	640,0	2	27,77	642,0	1,8	9,83	1118,0	2	12,0
MBE057												
	638,5	1,59	57,48	640,0	1,85	33,27	641,7	1,9	9,25	1118,0	1,95	11,4
MBE063												
	638,5	1,74	57,78	640,0	1,87	31,23	642,0	1,9	10,99	1118,0	1,8	9,0

6.2 Difração de raios-X

Todas as medidas de DRX foram realizadas de tal forma que o pico proibido relativo aos planos (200) do substrato de Si tivesse o máximo de sua intensidade de difração. Sabendo que o parâmetro de rede do Si é igual a $5,4309 \text{ \AA}$ [76],[52] e utilizando a Lei de Bragg podemos determinar o valor de 2θ onde o pico proibido deverá difratar. Utilizando a radiação $K\alpha_1$ do Cobre igual a $0,1540562 \text{ nm}$ [42], encontramos 2θ igual a $32,96^\circ$.

Na Figura 6.5, temos o difratograma obtido para a amostra MBE052. Consonante com as medidas de XPS, não há difração para compostos da liga Mn-Ga. Porém, há picos relacionados com a liga Mn-Si. Indexamos os picos em $2\theta=26,01^\circ$, $2\theta=42,01^\circ$ e $2\theta = 46,55^\circ$ como sendo referente ao composto Mn_4Si_7 para as difrações das direções [104], [214] e [220], respectivamente [17, 18]. Em $2\theta = 44,49^\circ$ temos a difração do composto MnSi para os planos {210} [77, 78]. Há, também, um pico relativo à fases do sistema binário Mn-O, em $2\theta = 54,07^\circ\text{C}$ [79]. Esse resultado concorda com as medidas de XPS, uma vez que ela identifica a presença de oxigênio na superfície do filme e é plausível a existência de um composto da liga de MnO. Os compostos de MnSi podem ser explicados devido à migração do oxigênio a partir da camada óxida nativa de SiO_2 . De acordo com a DRX existe a formação de compostos Mn-Si, cuja reação de ligação libera o oxigênio associado ao SiO_2 que por consequência pode se ligar aos átomos de Mn. Ainda como consequência, observa-se grande proporção de Ga metálico por XPS. O pico em $2\theta = 69,18^\circ$ corresponde a difração da direção (400) do Si e o pico identificado por * ($2\theta = 61,69^\circ$) refere-se à difração (400) do substrato, porém para a radiação $K\beta_1$ do Cu ($\lambda = 0,1392218 \text{ nm}$) [42]. Por sua vez, o pico identificado por ** ($2\theta = 65,87^\circ$) corresponde à difração (400) do Si referente à radiação $L\alpha$ do W ($\lambda = 0,147639 \text{ nm}$) [42].

Na Figura 6.6, são apresentados os resultados obtidos por DRX para as amostras MBE049, 051, 057 e 063.

Esse conjunto de amostras apresenta uma difração em 2θ igual a $41,36^\circ$. De acordo com Zha et al [35], o pico referente ao Mn_{3-x}Ga encontra-se em $2\theta=41,36^\circ$ para a difração dos planos {112}. Em nosso caso x é igual 1, segundo as medidas de XPS. O espaçamento atômico referente a essa difração é de $2,18 \text{ \AA}$. De acordo com as medidas de XPS esse conjunto de amostras deveriam possuir as mesmas características na DRX, entretanto apenas as amostras MBE049, 051 e 063 apresentam o mesmo pico de difração. Devido à ausência de outros picos de difração, podemos afirmar que os filmes dessas três amostras crescem texturizados na direção [112] [35]. A amostra MBE057 apresenta, também, uma difração em $2\theta = 42,39^\circ$, indexado como uma difração do composto $\zeta\text{-Mn}_8\text{Ga}_5$, estrutura

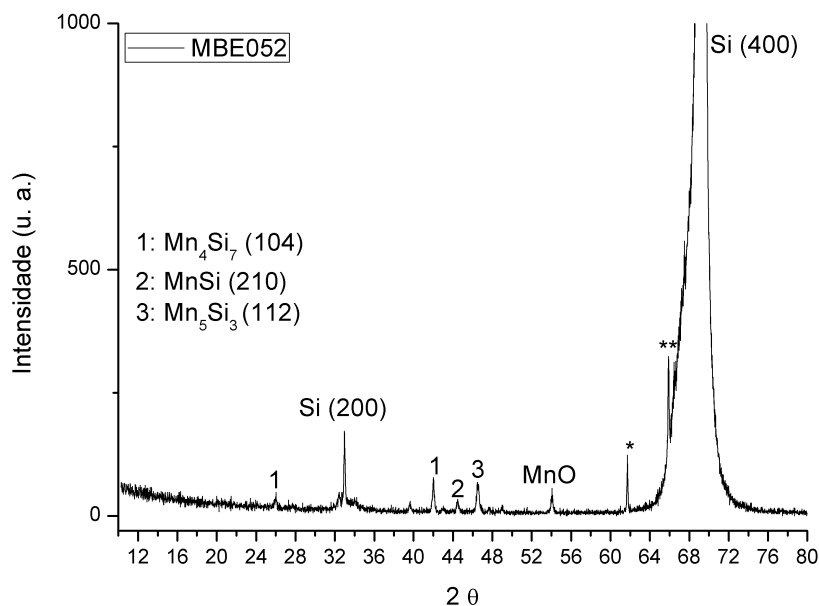


Figura 6.5: Difração de raios-X para a amostra MBE052, na qual o pico indexado por * corresponde à difração K_{β} do Cu para o Si (400) e o pico ** corresponde à difração $L\alpha$ do W para o Si (400). As demais difrações estão indicadas na figura.

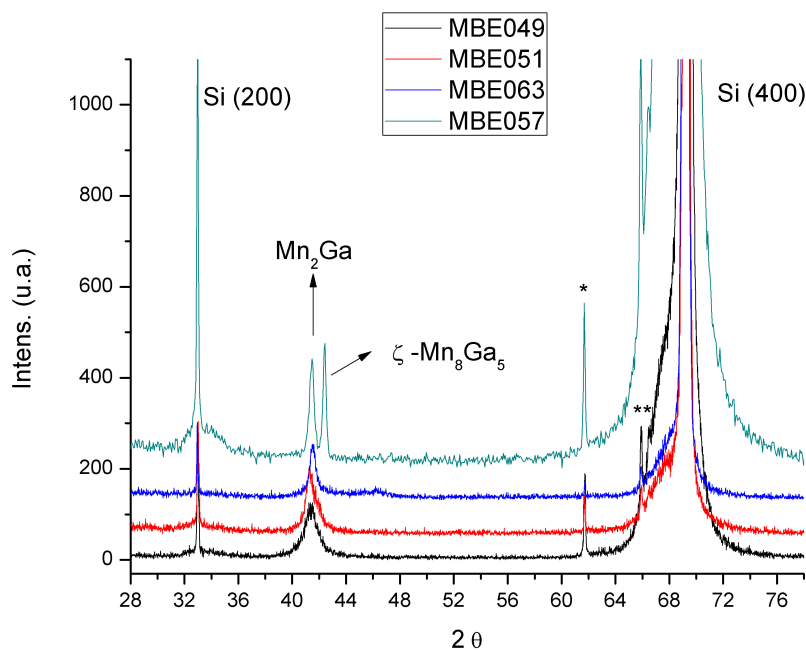


Figura 6.6: Resultados obtidos através da DRX para as amostras MBE049, 051, 057 e 063. O pico identificado por ** refere-se à difração (400) do Si para a radiação $L\alpha$ do W. Os demais picos estão identificados na figura.

cúbica, para os planos $\{100\}$ com espaçamento $2,13\text{Å}$ [12]. Portanto, há a formação de duas fases no filme da amostra MBE057, mostrando que o tempo de recozimento da amostra degrada a formação de Mn_2Ga . A amostra MBE063, que foi recozida na mesma temperatura em um tempo menor, possui a difração referente ao Mn_2Ga apenas. Novamente, o pico em $2\theta = 69,18^\circ$ corresponde a difração da direção $[400]$ do Si, o pico identificado por $^*(2\theta = 61,69^\circ)$ refere-se à difração (400) do substrato, porém para a radiação $K_{\beta 1}$ do Cu. Por sua vez, o pico identificado por $^{**}(2\theta = 65,87^\circ)$ corresponde à difração (400) do Si referente à radiação $L\alpha$ do W.

A indexação dos filmes como Mn_2Ga não descarta a hipótese levantada na seção anterior (XPS) quanto aos ajustes referentes ao Mn metálico. De acordo com Winterlink et al, a retirada de Mn da célula do Mn_3Ga está relacionada com a remoção de Mn do tipo I [17], portanto a distância entre os sítios X-X no plano permanecem as mesmas e o Mn ainda pode apresentar a componente metálica (ver Figuras 3.4 e 3.5, capítulo 1).

6.3 Caracterização magnética no plano dos filmes

As propriedades magnéticas dos filmes foram obtidas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM – *Vibrating Sample Magnetometer*). Medidas de momento em função do campo magnético aplicado ($m \times H$) na direção paralela ao plano dos filmes foram efetuadas em todas as amostras para as temperaturas de 300 e 10 K. Na Figura 6.7, temos as medidas de magnetização relativa, ou seja, os valores de magnetização foram divididos pela magnetização de saturação das amostras MBE049, 051 e 052 que possuem ferromagnetismo fraco, isto é, apresentam baixos campos coercivos e baixas remanências. Na Figura 6.8 é apresentada uma comparação das magnetizações absolutas das amostras MBE049, 051 e 052 para medidas realizadas a 300 K.

Tabela 6.5: Valores obtidos das curvas de histereses das amostras MBE049, 051 e 052 para magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r), magnetização remanente relativa ($M_r(\%)$) e campo coercivo (H_c).

Amostra	Temp. (K)	M_s (emu/cm ³)	M_r (emu/cm ³)	M_r (%)	H_c (Oe)
MBE049	300	6,81	0,68	10	58
	10	18,93	3,07	17	119
MBE051	300	21,79	1,04	5	55
	10	22,0	3,04	14	129
MBE052	300	222,96	3,28	2	18
	10	281,23	6,68	3	34

Os valores de magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r), mag-

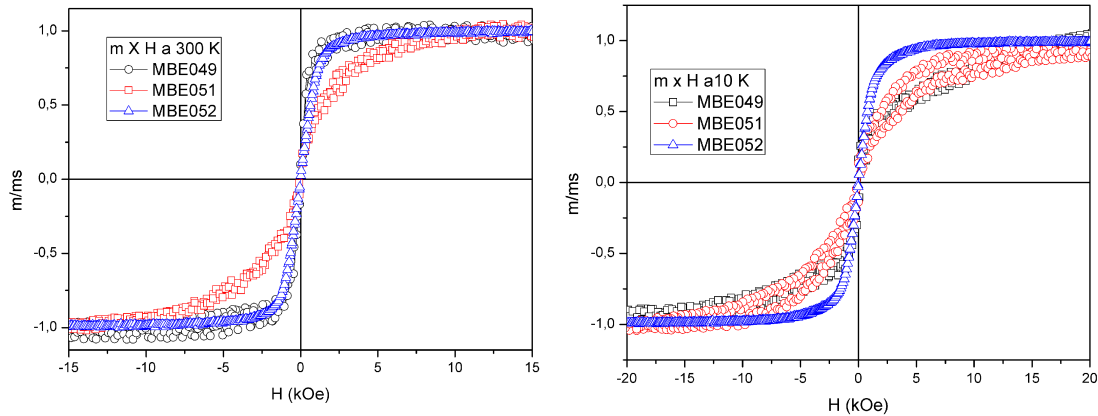


Figura 6.7: Curvas de magnetização relativa das amostras MBE049, 051 e 052 obtidas em 300 e 10 K. As curvas em preto referem-se às medidas da amostra MBE049, as em vermelho referem-se às medidas da MBE051 e as curvas em azul às da amostra MBE052.

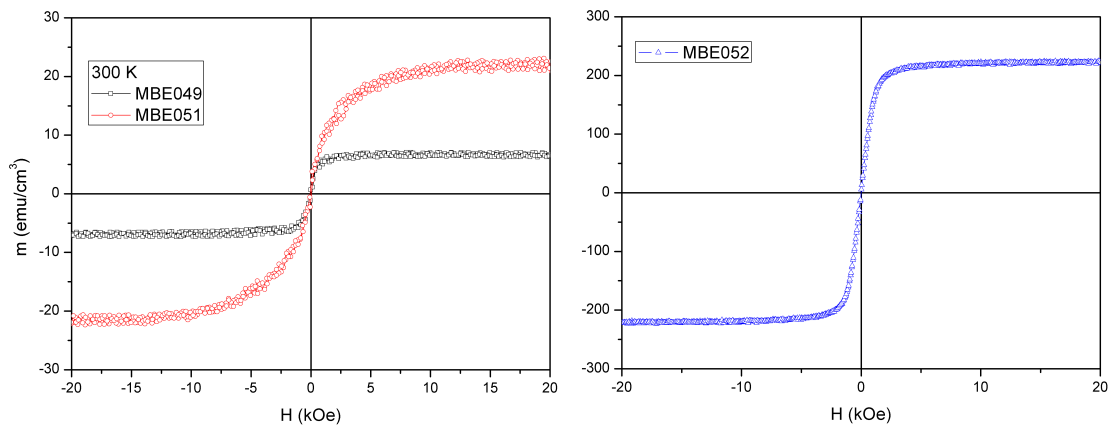


Figura 6.8: Curvas de magnetização das amostras MBE049, 051 e 052 obtidas em 300 K. A curva em preto refere-se à medida da amostra MBE049, as em vermelho refere-se à medida da MBE051 e a curva em azul à da amostra MBE052.

netização remanente relativa ($M_r(\%)$) e campo coercivo (H_c), para medidas a 300 e 10 K, das amostras MBE049, 051 e 052 estão relacionados na Tabela 6.5.

De acordo com os gráficos da Figura 6.7 e os valores apresentados na Tabela 6.5, observa-se que a amostra MBE052 possui os menores valores de H_c e m_r (%). Entretanto sua magnetização de saturação é uma ordem que grandeza maior que as demais amostras. De acordo com as medidas de DRX, a amostra MBE052 apresenta compostos referentes às ligas de MnSi e MnO. Porém seu ciclo de magnetização é característico dos compostos de MnSi [77],[80], [81] indicando, portanto, que os demais compostos identificados nas medidas de XPS e DRX não contribuem na resposta magnética do filme. Comparando as amostras que possuem predominantemente compostos da liga Mn-Ga, vemos que o recozimento em 200 °C aplicado à amostra MBE051 não melhora as propriedades magnéticas do filme.

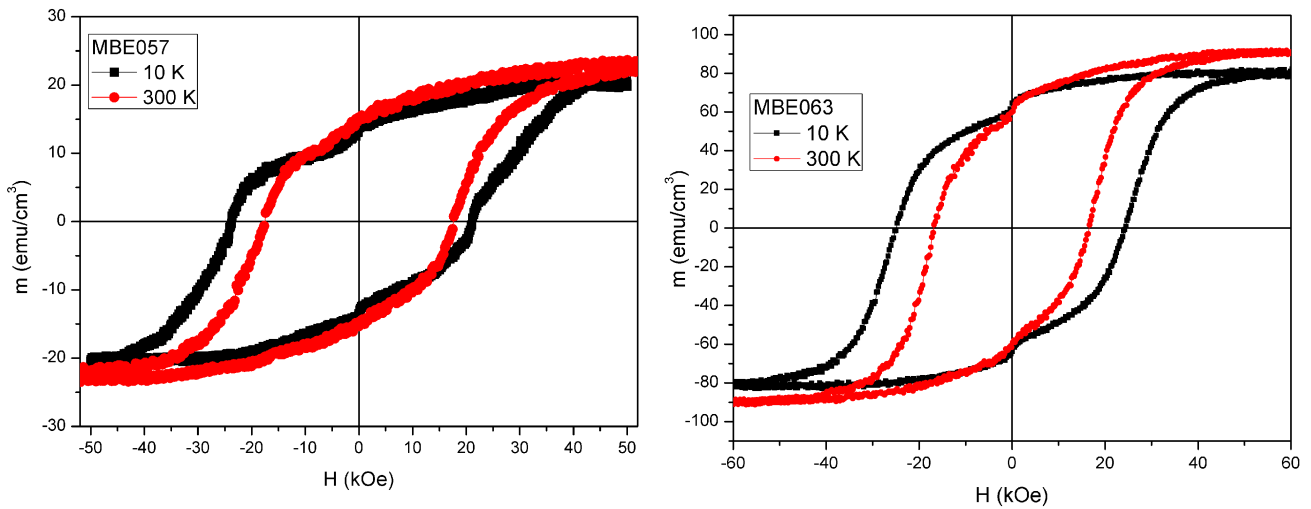


Figura 6.9: Curvas de magnetização das amostras MBE057 (esquerda) e MBE063 (direita) realizadas em 300 e 10K.

Na Figura 6.9, temos as curvas de magnetização das amostras MBE057 e 063 obtidas em 300 e 10 K, com o campo externo aplicado no plano das amostras. Ambos filmes possuem um comportamento ferromagnético duro, que se mostra isotropico no plano dos filmes. Na Figura 6.10, são apresentadas as curvas de magnetização relativas das medidas realizadas com o campo magnético aplicado no plano da amostra e nas direções paralela e perpendicular à direção (100) do substrato.

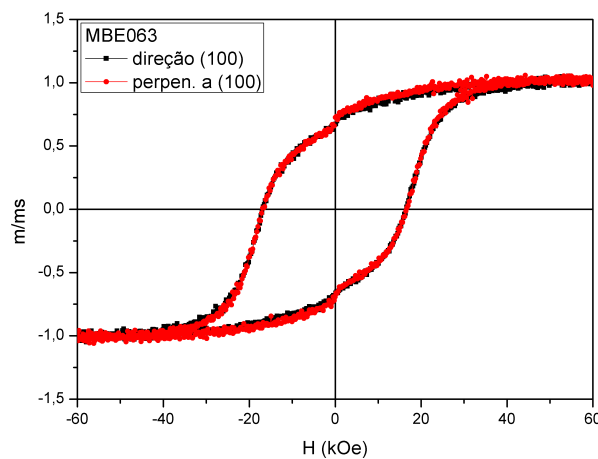


Figura 6.10: Curvas de magnetização relativa da amostra MBE063 com o campo aplicado na direção do plano paralelo e perpendicular à direção (100) do substrato.

Os valores de M_s , M_r , M_r (%) e H_c obtidos das medidas realizadas a 10 e 300 K apresentados na Tabela 6.6.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 6.6, vemos que a amostra MBE063

Tabela 6.6: Valores obtidos das curvas de histereses das amostras MBE057 e 063, para magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r), magnetização remanente relativa ($M_r(\%)$) e campo coercivo (H_c), onde as medidas foram realizadas com o campo no paralelo e perpendicular ao plano da amostra.

Amostra	Temp. (K)	M_s (emu/cm ³)	M_r (emu/cm ³)	M_r (%)	H_c (kOe)
MBE057	300	23,001	15,248	64,64	17
	10	20,183	13,669	67,27	22
MBE063	300	89,9	60,42	67	16
	10	87,581	70,689	80,17	24

apresenta maiores valores de saturação, remanência e campo coercivo que a amostra MBE057. A única exceção é o valor do campo coercivo em 300 K. A magnetização de saturação é de 23 emu/cm³ e 89,9 emu/cm³, a 300 K, para a amostra MBE057 e 063, respectivamente.

6.4 Microscopia de força atômica

Medidas de microscopia de força atômica foram realizadas para identificar a morfologia da superfície das amostras. Na Figura 6.11 estão apresentadas as imagens de AFM de todas as amostras para uma área de varredura de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$.

De acordo com a Figura 6.11, todas as amostras, exceto a MBE052, possuem um fundo homogêneo com saliências distribuídas aleatoriamente sobre a superfície do filme. A amostra MBE052, de acordo com a imagem de AFM, possui um padrão que, aparentemente, se repete em toda a superfície da amostra e esse padrão pode estar relacionado com a oxidação da superfície, uma vez que a medida de XPS encontrou uma quantidade significativa de oxigênio na superfície da amostra.

Na Figura 6.12, temos as imagens de AFM das amostras (a) MBE049, (b) MBE051 e (c) MBE063, que possuem o mesmo composto (de acordo com os resultados de difração de raios-X) para uma área de varredura $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

Vemos que as amostras MBE049 e MBE051 são formadas em sua maioria por partículas uniformes com diâmetros de aproximadamente 62,5 nm e 46,88 nm, as rugosidades obtidas para as amostras são: 1,176 nm e 0,997 nm, respectivamente. Os precipitados que possuem uma forma não uniforme estão relacionados, provavelmente, a pontos de oxidação dos filmes. Cabe lembrar que essas medidas foram realizadas aproximadamente três meses após a exposição das amostras à atmosfera. Podemos verificar que o filme da amostra MBE063 apresentou maior coalescência. Essa diferença de morfologia pode explicar o

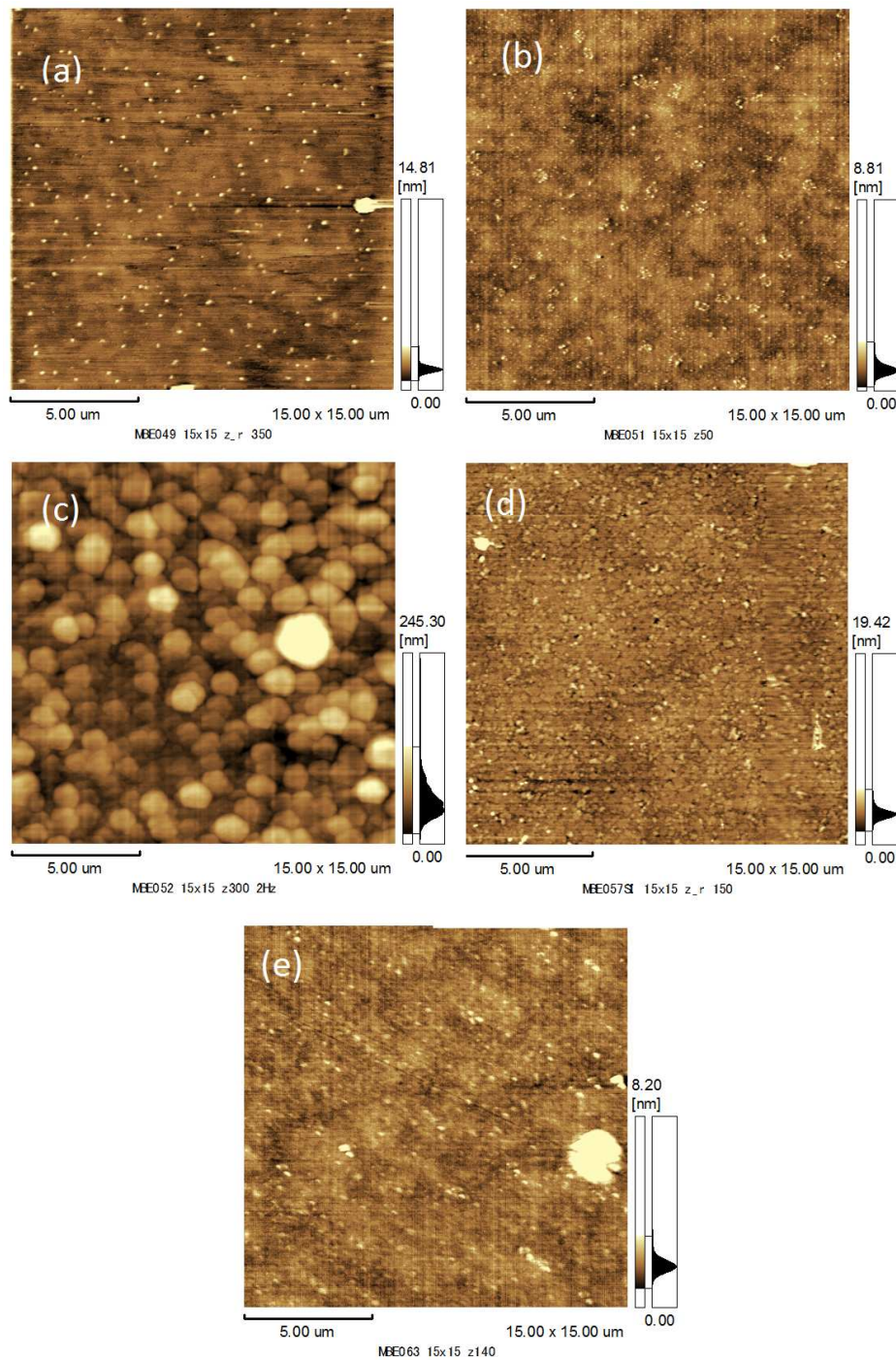


Figura 6.11: Imagens de AFM obtidas para as amostras (a) MBE049; (b) MBE051; (c) MBE052; (d) MBE057 e (e) MBE063, para uma área de varredura de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$.

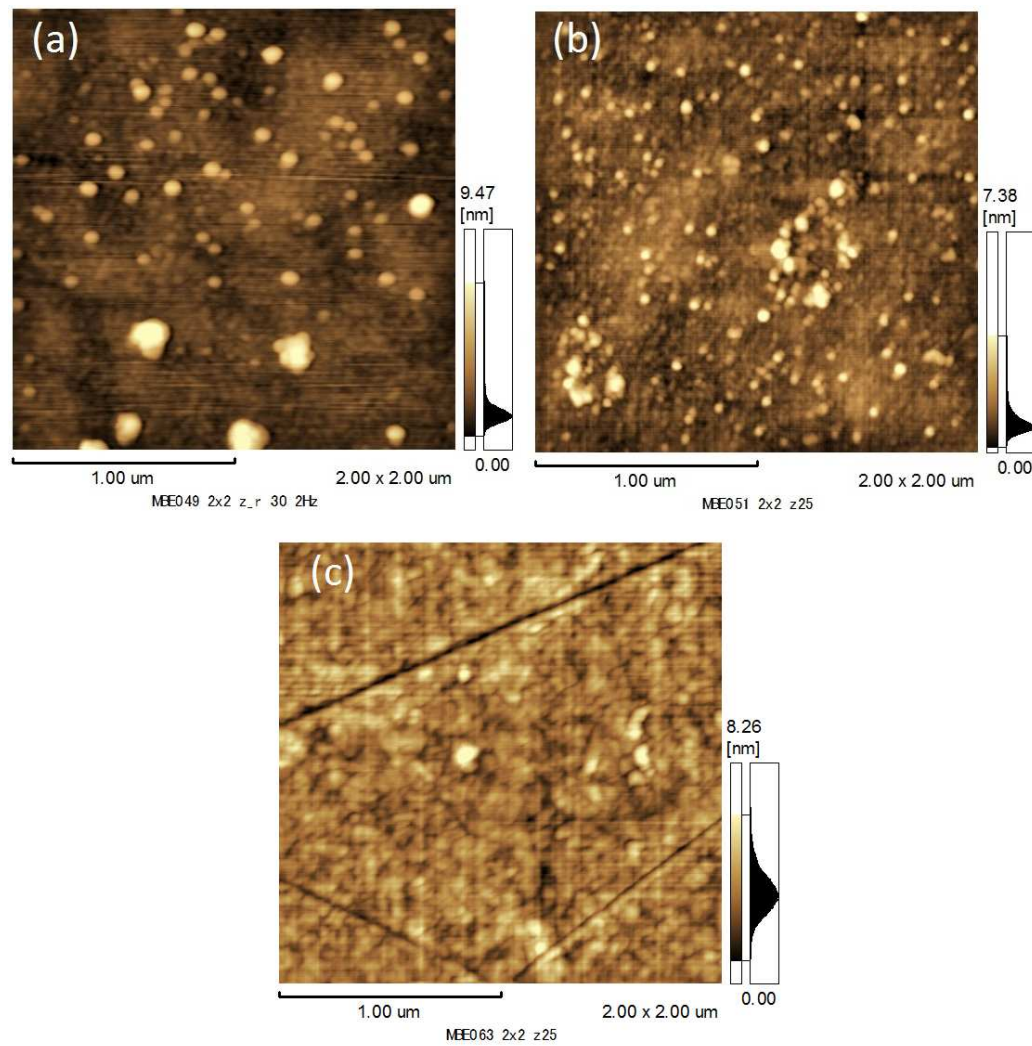


Figura 6.12: Imagens de AFM obtidas para as amostras (a) MBE049, (b) MBE051 e (c) MBE063, para uma área de varredura de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

fato das amostras MBE049 e 051 apresentarem um ferromagnetismo fraco, possivelmente devido à inibição de interação magnética de longo alcance.

Na Figura 6.13, temos uma comparação das imagens $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ das amostras MBE057 e 063.

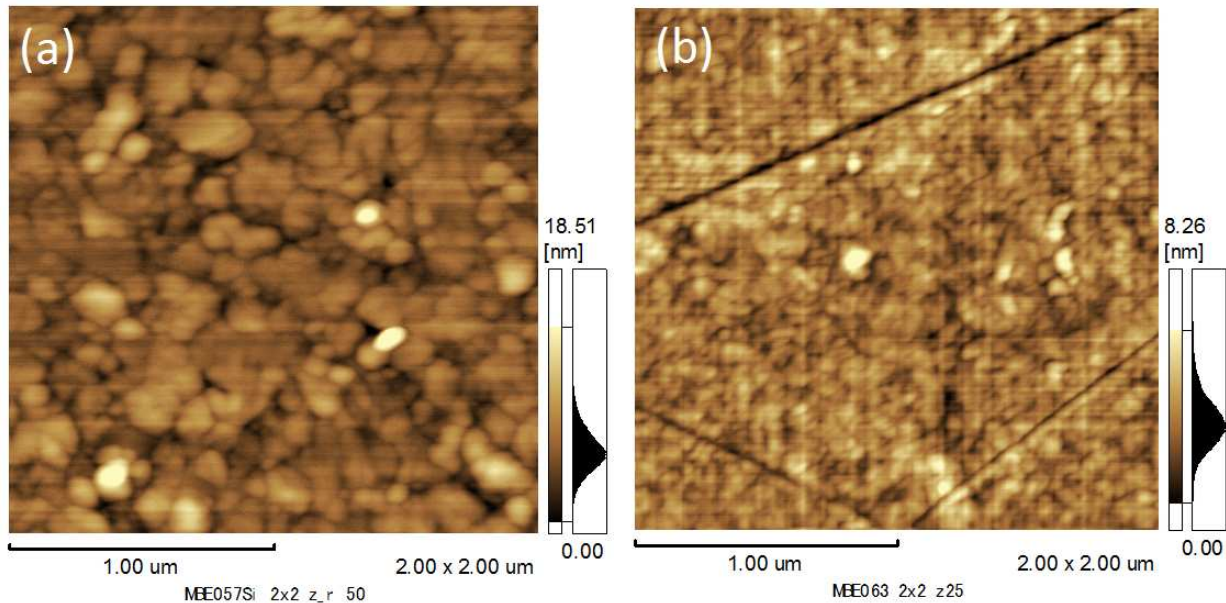


Figura 6.13: Imagem de AFM das amostras: (a) MBE057 e (b) MBE063, para uma área de varredura $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

A morfologia das duas amostras é parecida, mas é evidente que na amostra MBE057 o tamanho do particulado é maior. A rugosidade medida é de 2,330 nm para amostra MBE057 e 1,192 nm para a amostra MBE063. A partir das medidas AFM e VSM vemos, claramente, que o carácter magnético das amostras depende da morfologia dos filmes, que por sua vez estão relacionados com a temperatura e o tempo de recozimento.

6.5 Caracterização magnética perpendicular ao plano dos filmes

As amostras MBE057 e 063 possuem carácter ferromagnético duro no plano dos filmes, pois possuem altos campos coercivos. Devido a essas características, foram realizadas medidas de magnetização com o campo externo aplicado perpendicular ao plano das amostras, em 300 e 10 K, para verificar a existência de anisotropia perpendicular. As magnetizações relativas são visualizados na Figura 6.14.

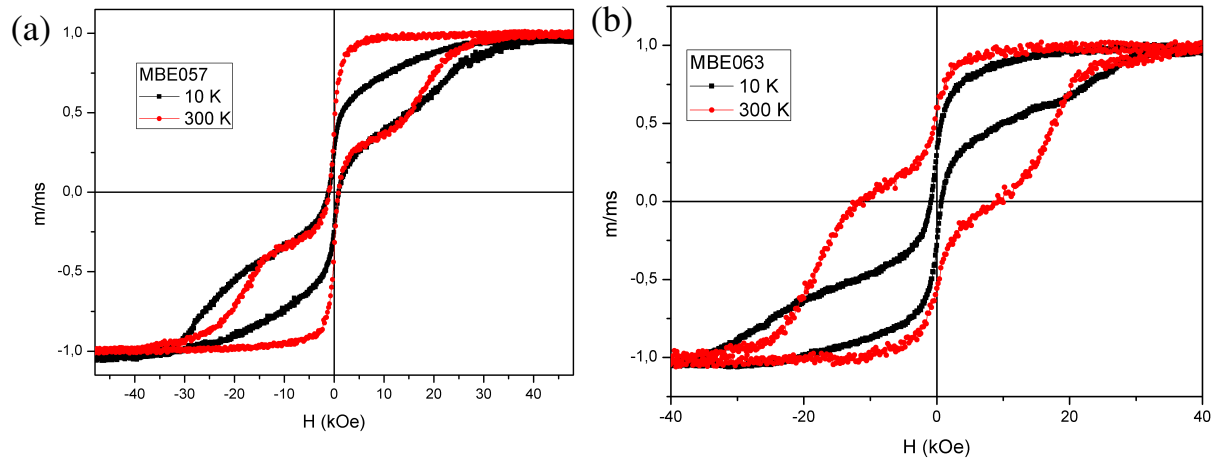


Figura 6.14: Curvas de histereses relativas das amostras MBE057 e 063 com o campo externo aplicado perpendicularmente ao plano do filme, para as temperaturas 10 (preto) e 300 K (vermelho).

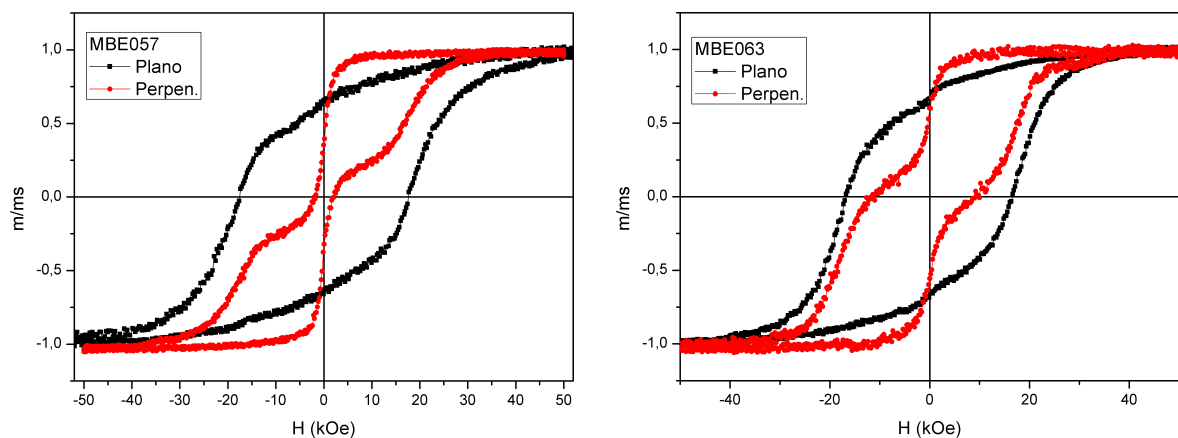


Figura 6.15: Curvas de magnetização relativa das amostras MBE057 e 063, para medidas realizadas em 300 K com o campo paralelo e perpendicular ao plano da amostra.

De acordo com a Figura 6.14, vemos que curvas de magnetização possuem um comportamento bem diferente das curvas características de um material ferromagnético, como as curvas apresentadas na Figura 6.9.

A Figura 6.15 apresenta um comparativo das curvas de magnetização relativa das amostras MBE057 e MBE063, para as medidas realizadas em 300 K com o campo magnético externo aplicado paralelo e perpendicularmente ao plano dos filmes. Observa-se que as amostras apresentam componentes de anisotropia paralela e perpendicular ao plano dos filmes.

A primeira hipótese a ser levantada para descrever o comportamento magnético dos filmes de Mn-Ga é a da mistura de fases estruturais com propriedades magnéticas distintas. O Mn_8Ga_5 é um composto intermetálico cúbico que pode ser ferromagnético na fase ζ , com T_C em 210 K[12]. No entanto, nossas caracterizações por DRX indicam que somente a amostra MBE057 apresenta tal mistura de fases. Além disso, o comportamento anômalo é observado similarmente em 10 e 300 K. Contudo, não há influência do composto ζ - Mn_8Ga_5 na medida a 300 K, devido ao seu baixo T_C , e ele tem pouca influência a baixa temperatura.

Outra hipótese para o comportamento magnético global observado estaria relacionada a um comportamento conhecido como magnetismo de vórtices. O magnetismo de vórtices é normalmente observado em espécies ferromagnéticas sub-micrométricas [82], geralmente em estruturas nanocirculares como pontos, discos, tubos e esferas [82–85]. É um estado de magnetização não-homogêneo com duas propriedades: uma caracterizada pela magnetização circular no plano (quiralidade) e outra pela magnetização fora do plano (polarização) no centro das estruturas magnéticas circulares (vórtices) [86–88]. Tais magnetizações são esquematizadas na Figura 6.16.

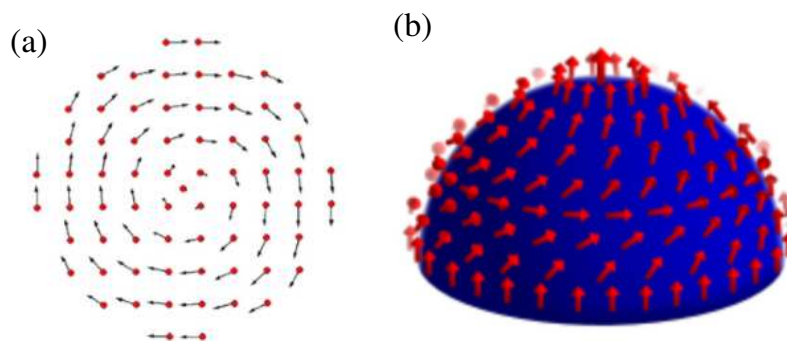


Figura 6.16: Diagrama da (a) magnetização circular no plano [89] e (b) polarização de uma nanoesfera [85].

A quiralidade pode ser horária ou anti-horária e a polarização ± 1 , positiva ou negativa

[88]. Vórtices podem ser energeticamente favoráveis porque a configuração de vórtices não cria um campo de desmagnetização, exceto em uma pequena região no centro do vórtice [90]. Quando excitado por um campo magnético os vórtices rotacionam em torno de sua posição de equilíbrio com uma frequência específica [86, 87]. Na Figura 6.17 é possível visualizar imagens obtidas por MFM (*Magnetic Force Microscopy*) que demonstram o estado de vórtices contidos em elipsoides de *permalloy*. O sentido da rotação no plano magnetizado é independente da direção da componente fora do plano [91]. Entretanto, durante o movimento do núcleo do vórtice, este pode reverter sua polarização quando atinge certo limiar de velocidade [86]. A estrutura de vórtice pode ser usada em dispositivos como memórias magnéticas de acesso aleatório (MRAM) e eletrodos para o transporte polarizado em spin [91].

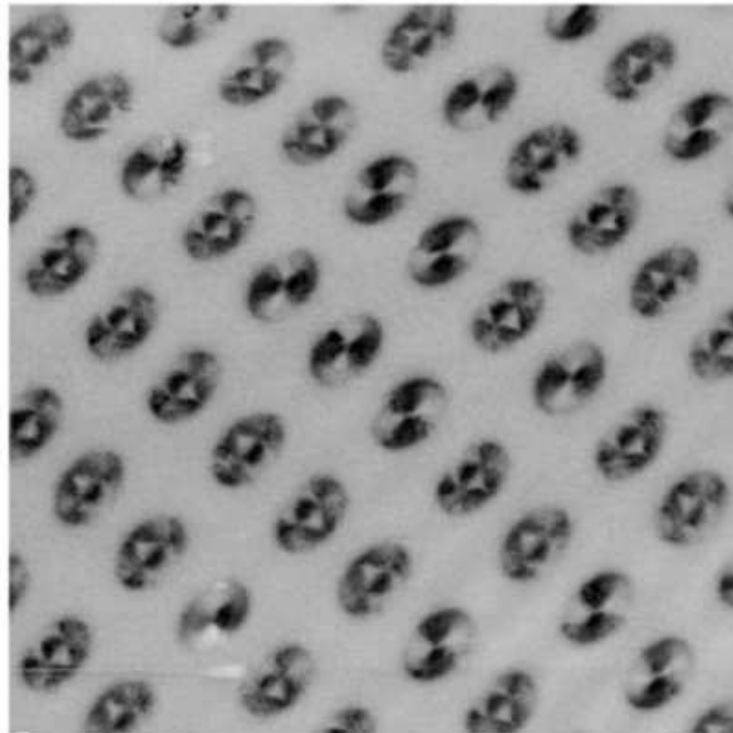


Figura 6.17: Imagens de MFM de elipsoides de *permalloy* [87].

Quando o campo magnético é aplicado no plano dos nossos filmes, as amostras apresentam um comportamento ferromagnético duro e isotrópico. Zha *et al.* [36] estudaram o magnetismo de filmes de ligas Mn-Ga crescidos sobre substratos de SiO₂. Em seus estudos, Zha *et al.* observaram altos campos coercivos (até 28 kOe) não esperados para o sistema MnGa. Tal fenômeno foi relacionado com a nanomorfologia dos filmes e sua influência na determinação da estrutura de domínios magnéticos e maior ou menor dificuldade de propagação destes domínios em função do campo aplicado. Isto se deve a mecanismos de pinning induzidos por mistura de fases fracamente ou não magnéticas,

bem como a separação física entre ilhas de MnGa. Entretanto, Zha *et al.* não observaram anisotropia magnética entre as caracterizações dentro e fora do plano de seus filmes, fato que foi associado à variedade de orientações cristalográficas observadas.

Para a situação na qual o campo magnético é aplicado na direção perpendicular das nossas amostras, histereses características do magnetismo de vórtices podem ser observadas. Diferentemente de Zha *et al.*, nossas amostras apresentam-se texturizadas com os planos $\{112\}$ do Mn_2Ga (MBE057 e 063) e planos $\{001\}$ do Mn_5Ga_5 (MBE 057) paralelos aos planos $\{100\}$ do Si. É conhecido na literatura [92] que os compostos de ligas Mn-Ga apresentam o eixo de fácil anisotropia magnética paralelo ao eixo $[001]$ das suas células unitárias. A textura cristalográfica apresentada por nossas amostras (Figura 6.6) impõe uma condição de anisotropia que favorece o magnetismo de vórtices como ilustrado na Figura 6.18. O ângulo de 35.3° entre a superfície do substrato e os planos $\{112\}$ do Mn_2Ga faz com que existam componentes de anisotropia magnética em ambas orientações, no plano (componente maior) e fora do plano dos filmes (componente menor), de acordo com a Figura 6.18a. Na Figura 6.18b vemos esquematizado, de forma simples, como pode ocorrer a magnetização em forma de vórtice no plano de um grão da amostra (componentes vermelhas), uma vez que o eixo de anisotropia $[001]$ (componentes pretas) pode se orientar de forma aleatória dependendo da texturização das células contidas nesse grão.

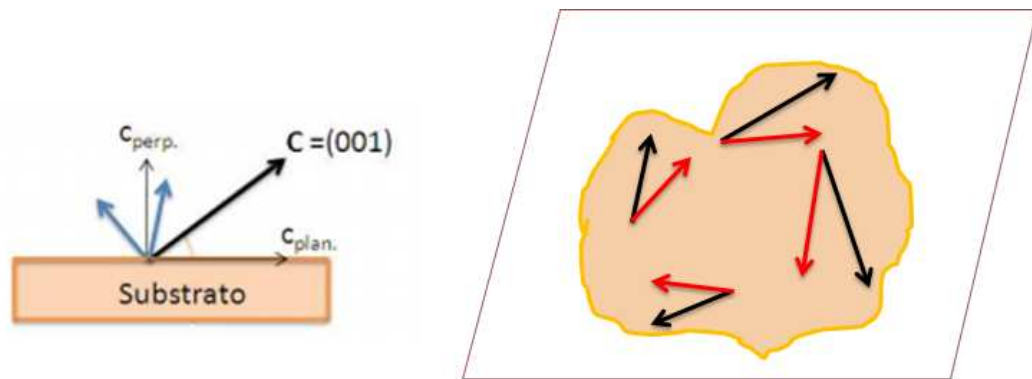


Figura 6.18: Diagrama das componentes paralela e perpendicular da direção de anisotropia $[100]$.

Um esquema ilustrativo com a curva de histerese obtida para a amostra MBE057 a 300 K e os estados do magnetismo de vórtices está apresentado na Figura 6.19. Em (a) temos a amostra saturada e todos os momentos estão na direção do campo magnético externo. Trocando o sentido do campo e quando o campo atinge um valor de aproximadamente 2 kOe, os momentos sofrem uma mudança abrupta e se magnetizam circularmente no plano, tomando o estado de vórtice quando o campo é igual a zero (b). Ao passo que o módulo

do campo vai aumentando positivamente, as paredes de domínio se deslocam, diminuindo os vórtices no plano (c). Novamente, em (d) temos a amostra magnetizada na direção do campo.

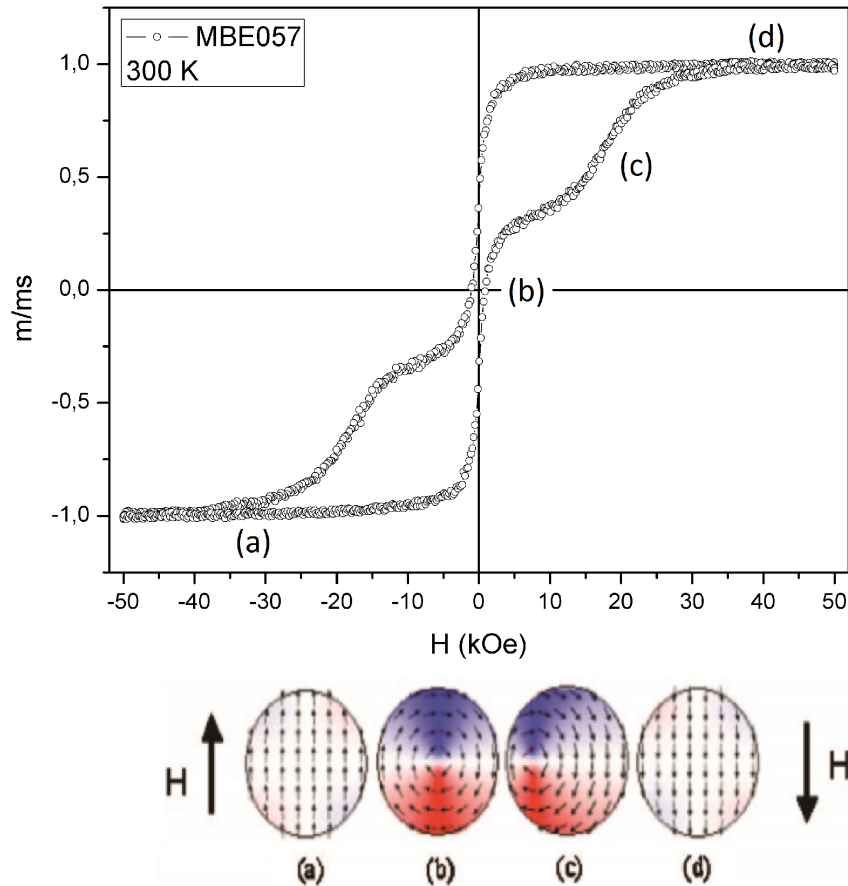


Figura 6.19: Diagrama das direções de magnetização para a amostra MBE057 a 300 K. Adaptado de [88]

Para que o magnetismo de vórtices seja observado existe uma dependência entre tamanho de grão e espessura que relaciona o balanço entre as anisotropias magnetocristalina e de forma [93–95]. Estas energias definirão as orientações dos momentos magnéticos localizados nos grãos. Este balanço entre energias anisotrópicas também define a dinâmica de rotação de magnetização na presença de campo como sendo do tipo rotação coerente ou do tipo rotação por criação e aniquilação de vórtices. Para uma espessura de filme mantida fixa, o primeiro tipo de rotação ocorre para grãos menores e baixos campos, como pode ser visto na Figura 6.20, porém com remanência alta. Na Figura 6.20, vemos que a rotação por criação e aniquilação de vórtice ocorrem para grãos maiores [93]. Entretanto, é importante lembrar que as descrições do magnetismo de vórtices são feitas em sua grande maioria, tendo em vista discos e anéis praticamente perfeitos preparados por métodos litográficos. As assimetrias e distribuições de tamanhos e formas dos grãos em

nossas amostras podem levar à comportamentos magnéticos muito distintos mesmo para o caso de partículas pequenas [95].

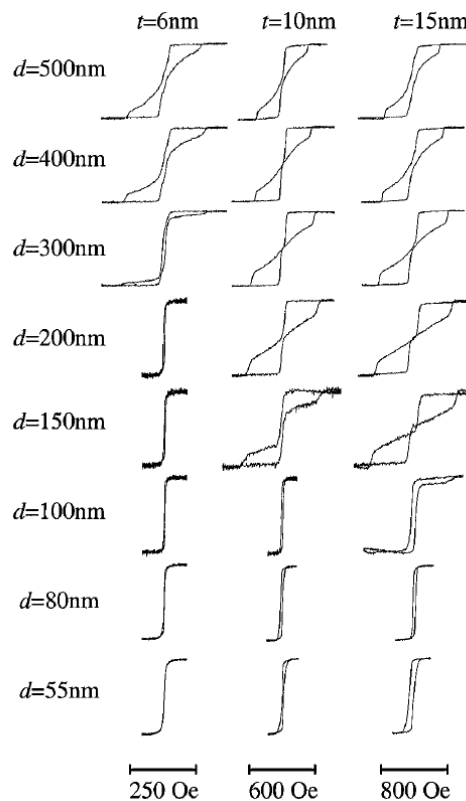


Figura 6.20: Curvas de histereses como função do diâmetro (d) e da espessura (t) para nanocírculos magnéticos [93].

O limite que define partículas pequenas ou grandes é o comprimento de interação magnética que é da ordem de nanômetros e varia para cada material [95]. A questão dos tamanhos de grãos é um assunto complexo para o qual não temos ferramentas para tratar. A comparação qualitativa entre nossos ciclos de magnetização e os apresentados por Singh *et al.* [95] indicam que as amostras MBE049 e 051 possuem tamanhos de grãos comparável com o comprimento de interação magnética apresentando rotação coerente e pouca ou nenhuma histerese. De qualquer modo, é interessante lembrar que as amostras devem apresentar sempre uma mistura dos dois casos de reversão magnética citados, visto que suas morfologias exibem grandes distribuições de tamanhos de grãos como apresentado anteriormente.

Para o caso da reversão por criação e aniquilação de vórtices, como é o caso das amostras MBE057 e 063, os campos de reversão dependem ainda dos fatores anisotrópicos magnetocristalino e de forma e da direção entre o campo magnético aplicado e o eixo de fácil magnetização assim determinado [93, 96, 97], bem como de outros fatores de pinning como aqueles indicados por Zha *et al.* [36]. A isotropia do comportamento magnético no

plano dos filmes é consequência do magnetismo de vórtices.

Considerações Finais e Perspectivas Futuras

Cinco amostras de filmes finos da liga Mn-Ga com 60 nm de espessura nominal foram crescidas em temperatura ambiente através da técnica de MBE, visando a obtenção de propriedades ferromagnéticas robustas para os compostos da liga Mn-Ga. Recozimentos nas temperaturas de 200, 300 e 400 °C foram realizados in situ após os crescimentos.

Medidas de XPS mostraram que todas as amostras possuem Manganês e Gálio em sua superfície, exceto a amostra que foi recozida em 400 °C. Esta última também apresentou uma quantidade expressiva de Oxigênio na superfície do filme. Nas medidas de DRX, essa amostra não apresenta difrações relacionadas ao sistema Mn-Ga, mas sim a fases dos sistemas binários Mn-Si e Mn-O.

Os espectros de XPS foram ajustados com as mesmas valências para as amostras sem recozimento e as que foram recozidas em 200 °C durante 30 minutos e em 300 °C por 15. A DRX dessas amostras indicou que o filme depositado é constituído do composto Mn_2Ga e cresceu texturizado na direção (112).

A amostra que foi recozida em 300 °C durante 30 min. apresentou ajustes com valências (0) e (II) para Mn e valências (I) e (III) para Ga nos espectros de XPS. A presença de dois compostos da liga Mn-Ga foram detectados na DRX. Tais compostos são Mn_2Ga e ζ - Mn_8Ga_5 .

Exceto para a amostra recozida em 400 °C, os espectros de XPS do Ga foram ajustados com uma componente centrada em uma energia de ligação 1116,1 eV, que está relacionado com a valência (I) e indica a ligação entre os átomos de Mn e Ga.

As curvas de magnetização das amostras recozidas em 200 e 400 °C durante 30 minutos e da amostra sem recozimento apresentam características de materiais ferromagnéticos moles, apresentando baixos valores de remanência e coercividade. A amostra recozida em

400 °C possui ciclo de magnetização característico de ligas do sistema binário Mn-Si.

As amostras recozidas em 300 °C apresentam comportamento ferromagnético duro. A amostra recozida durante 15 minutos (MBE063) possui maior saturação e remanência e menor coercividade que a amostra recozida por 30 min. (MBE057) para medidas realizadas em 300 K. A saturação das amostras, em 300 K, é de 89,9 e 23 emu/cm³ para a amostra MBE063 e MBE057, respectivamente. Estes valores são compatíveis com os encontrados na literatura para o composto Mn₂Ga [33, 35]. A amostra MBE063 possui uma remanência de 67 % e 16,73 kOe de coercividade em 300 K. Da mesma forma, a amostra MBE057 possui remanência de 64,6 % e 17,66 kOe de coercividade.

Medidas de AFM em conjunto com os experimentos de magnetometria de amostra vibrante mostraram que as propriedades magnéticas estão intimamente relacionadas com a morfologia das amostras, que por sua vez dependem da temperatura e do tempo de recozimento dos filmes.

As amostras que apresentam comportamento ferromagnético duro exibiram características de vórtices magnéticos. Tal comportamento diminui a remanência e a coercividade das amostras. Portanto, tais amostras apresentam componentes de anisotropia perpendicular ao plano dos filmes. A amostra MBE063 possui o comportamento de vortice menos intenso que a amostra MBE057 em 300 K.

As propriedades ferromagnéticas desejadas foram encontradas apenas nas amostras recozidas em 300 °C, sendo que tais amostras apresentaram propriedades diferenciadas quando o campo magnético é aplicado perpendicular ao plano do filme. Devido às propriedades magnéticas no plano das amostras, os filmes dos compostos obtidos possuem potencial para serem aplicados em dispositivos spintrônicos.

Por fim, o comportamento de vórtices magnéticos das amostras necessita de uma caracterização microscópica adequada utilizando microscopia de força magnética. Os resultados obtidos neste trabalho são relevantes para a comunidade científica e possuem um bom potencial para publicação em revista internacional indexada.

Referências Bibliográficas

- [1] F. Pulizzi. Spintroncs. *Nature Materials* **11**, 367 (2012).
- [2] A. Brataas, H. Kent e H. Ohno. Current-induced in magnetic materials. *Nature Materials* **11**, 372 (2012).
- [3] R. Jansen. Silicon spintronics. *Nature Materials* **11**, 400 (2012).
- [4] B. Balke e et al. Mn_3Ga a compensated ferrimagnetic with high Curie temperature and low magnetic moment for spin torque transfer applications. *Applied Physics Letters* **90**, 152504 (2007).
- [5] L. Zhu e J. Zhao. Perpendicularly magnetized Mn_xGa films: promising materials for future spintronic devices, magnetic recording and permanent magnets. *Journal Applied Physics A* **111**, 379–387 (2013).
- [6] H. Kurt e et al. High polarization in epitaxy films of ferrimagnetic Mn_3Ga . *Physical Review B* **83**, 020405 (2011).
- [7] W. Feng e et al. Epitaxy $Mn_{2.5}Ga$ thin films giant perpendicular magnetic anisotropy for spintronic devices. *Applied Physics Letters* **94**, 122503 (2009).
- [8] B. D. Cullity. *Introduction to magnetic materials* (Addison-Wesley Publishing Company, 1972).
- [9] R. Eisberg e R. Resnick. *Física quântica - átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas* (Campus, 1998).
- [10] A. H. Morrish. *The Physical Principles of Magnetism* (IEEE PRESS, 2001).
- [11] T. A. Bither e W. H. Cloud. Magnetic tetragonal δ phase in the Mn-Ga binary. *Journal of Applied Physics* **36**, 11501 (1965).

- [12] I. Tsuboya e J. Sugihar. Magnetic properties of ζ phase in Mn-Ga system. *Journal of the Physical Society Japan* **18**, 1096 (1963).
- [13] E. Wachtel e K. Nier. Magnetische untersuchung des systems mangan-gallium festen und flussigen zustand. *Metalk* **56**, 779–789 (1965).
- [14] H. Meissner e K. Schubert. Zum aufbau einiger zu T5-Ga homologer und quasi-homologer systeme. *Metalk* **56**, 523–530 (1965).
- [15] K. Minakuchi e et al. Phase equilibria in the Mn-rich portion of Mn-Ga binary system. *Journal of Alloys and Compounds* **537**, 332–337 (2012).
- [16] A. W. Arins. *Filmes finos de ligas binários Mn-Ga crescidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular sobre GaAs(111)B*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná (2013).
- [17] J. Winterlink e et al. Structural, electronic and magnetic properties of tetragonal Mn_{3-x}Ga : Experiments and first-principles calculations. *Physical Review B* **77**, 054406 (2008).
- [18] H. Niida e et al. Magnetization and coercivity of $\text{Mn}_{3-\delta}\text{Ga}$ alloys with a D_{022} -type structure. *Journal Appl. Phys.* **79**, 8 (1996).
- [19] Z. Yang e et al. Electronic structure and magnetic properties of δ -MnGa. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **182**, 369–374 (1998).
- [20] T. Massalski e et. al. *Binary alloy phase diagrams* (American Society for metals, metals park, 1990).
- [21] E. Krén e G. Kádár. Neutron diffraction study of Mn_3Ga . *Solid State Communications* **8**, 1653–1655 (1970).
- [22] S. Wurmehl e et al. Valence electron rules for prediction of half-metallic compensated-ferrimagnetic behaviour of Heusler compounds with complete spin polarization. *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, 6171–6181 (2006).
- [23] R. A. Groot e et al. New class of materials: Half-metallic ferromagnetics. *Physical Review Letters* **50**, 2024–2027 (1983).
- [24] J. M. D. Coey e M. Venkatesan. Half-metallic ferromagnetism: example of CrO_2 (invited). *Journal of Applied Physics* **91**, 8345–8350 (2002).

- [25] K. Krishnan. Ferromagnetic δ - $\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_x$ thin films with perpendicular anisotropy. *Applied Physics Letters* **61**, 2365 (1992).
- [26] T. Matsui e et al. Metastable ferromagnetic phase formation in 35-50 at. % Mn-Ga thin films. *Journal of Applied Physics* **10**, 6683 (1993).
- [27] M. Tanaka e et al. Epitaxy growth of ferromagnetic ultrathin MnGa films with perpendicular magnetization on GaAs. *Applied Physics Letters* **62**, 1565 (1993).
- [28] M. Tanaka. Epitaxy ferromagnetic thin films and superlattices of Mn-based metallic compounds on GaAs. *Materials Science and Engineering* **B31**, 117–125 (1995).
- [29] A. W. Arins e et al. Tetragonal zinc-blende MnGa ultra-thin films with high magnetization directly grown on epi-ready GaAs(111) substrates. *Applied Physics Letters* **102** (2013).
- [30] S. J. Pearton. Wide bandgap GaN-based semiconductors for spintronics. *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, R209 (2004).
- [31] M. Ishii e et al. Metalorganic vapor phase epitaxy of manganese gallide thin films and growth temperature dependence of its crystal structure. *Journal of Crystal Growth* **187**, 234–239 (1998).
- [32] K. Wang e et al. Epitaxy growth of ferromagnetic δ -phase manganese gallium on semiconductor scandium nitride (100). *Journal of Crystal Growth* **311**, 2265–2268 (2009).
- [33] W. Feng e et al. Substrate-modified ferrimagnetism in MnGa films. *Journal of Applied Physics* **108**, 113903 (2010).
- [34] R. Karsten e et al. Site-specific order and magnetism in tetragonal Mn_3Ga thin films. *Physical Review B* **87**, 184429 (2013).
- [35] C. L. Zha e et al. Pseudo spin valves using a (112)-textured D0_{22} $\text{Mn}_{2.3-2.4}\text{Ga}$ fixed layer. *IEEE Magnetics Letters* **1**, 2500104 (2010).
- [36] C. L. Zha e et al. Nanostructured MnGa films on Si/SiO₂ with 20.5 kOe room temperature coercivity. *Journal of Applied Physics* **110**, 093902 (2011).
- [37] T. J. Nummy e et al. Large coercivity in nanostructured rare-earth-free Mn_xGa films. *Applied Physics Letters* **99**, 252506 (2011).

- [38] C. Wagner, W. Riggs, L. Davis e J. Moulder. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy* (Perkin-Elmer Corporation, 1979).
- [39] S. Garrett. *Introduction to surface analysis CEM924* (Spring, 2001).
- [40] Acessado em 08 de fevereiro de 2014, URL <http://pt.wikipedia.org/wiki/XPS>.
- [41] C. Kittel. *Física do estado sólido* (Livros Técnicos e Científicos S.A., 2006).
- [42] B. Cullity e S. Stock. *Elements of X-ray diffraction* (Prentice Hall, 2001), 3 edição. New Jersey.
- [43] L. Bleicher e J. M. Sasaki. *Introdução à difração de raios-X em cristais* (Universidade Federal do Ceará, 2000).
- [44] S. Foner. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Review Scientific Instruments* **30**, 548 (1959).
- [45] Quantum design. *PPMS: Hardware e options manuals: Vibrating sample magnetometer (VSM)*.
- [46] Acessado em 11 de fevereiro de 2014, URL http://en.wikipedia.org/wiki/Vibrating_sample_magnetometer.
- [47] G. Binnig, C. Quate e G. C. Atomic force microscope. *Physical Review Letters* **56**, 930 (1986).
- [48] E. Meyer e et al. Atomic force microscopy. *Surface Science* **41**, 3 (1992).
- [49] Acessado em 11 de fevereiro de 2014, URL www.nrel.gov/pv/measurements/atomic_force.html.
- [50] M. Herman e H. Sitter. *Molecular beam epitaxy* (Spring-Verlag, 1989).
- [51] M. Herman, W. Richter e H. Sitter. *Epitaxy - Physical principles and technical implementation* (Springer, 2004).
- [52] W. Bond e W. Kaiser. Interstitial versus substitutional oxygen in silicon. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **16**, 44–45 (1960).
- [53] Acessado em 04 de dezembro de 2013., URL <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>.
- [54] D. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B* **5**, 4709 (1972).

- [55] Acessado em 04 de dezembro de 2013., URL <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>.
- [56] A. Mandale e et al. Photoelectron-spectroscopy study of nickel, manganese and cobalt selenides. *Journal of Electron Spectroscopy Related Phenomena* **33**, 61 (1984).
- [57] G. Shön. Auger and direct electron spectra in X-ray photoelectron studies of zinc, zinc oxide, gallium and gallium oxide. *Journal of Electron Spectroscopy Related Phenomena* **2**, 75 (1973).
- [58] S. Oktyabrsky e P. D. Ye, editores. *Fundamentals of III-IV semiconductor MOSFET* (Spring New York, 2010).
- [59] C. Jenks e et al. Photoelectron spectra of an $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_9$ quasicrystal and cubic alloy $\text{Al}_{60}\text{Pd}_{25}\text{Mn}_{15}$. *Physical Review B* **54**, 6301 (1996).
- [60] J. F. Moulder e et al. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy* (1992).
- [61] V. Brabers, F. Van Setten e P. Knapens. X-ray photoelectron spectroscopy study of the cation valences in nickel manganite. *Journal of Solid State Chemistry* **49**, 93 (1983).
- [62] G. Cossu e et al. XPS investigation on vacuum thermal desorption of UV/ozone treated GaAs (100) surfaces. *Applied Surface Science* **56**, 81 (1992).
- [63] M. Romand, M. Roubin e J. P. Deloume. X-ray photoelectron emission studies of mixed selenides AgGaSe_2 and AgGaSe_2 . *Journal of solid state chemistry* **25**, 59–64 (1978).
- [64] D. Schimid e et al. Photoemission studies on $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin films and related binary selenides. *Applied Surface Science* **103**, 409 (1996).
- [65] S. Chang e et al. Surface oxidation of an AlPdMn quasicrystal, characterized by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal Non-crystalline Solids* **195**, 95 (1996).
- [66] C. Shull e M. Wilkinson. Neutron diffraction studies of various transition elements. *Reviews of Modern Physics* **25**, 195 (1953).
- [67] D. Bloch e et al. Effects of hydrostatic pressure on compensation temperatures of iron garnets. *Journal of Applied Physics* **38** (1967).
- [68] J. Greedan. Structure and magnetism in $\lambda\text{-MnO}_2$. Geometric frustration in a defect spinel. *Chemistry of Materials* **10**, 3058 (1998).

- [69] Thota e et al. Formantion and magnetic behaviour of magnaese oxide nanoperticles. *Materials Science and Engineering B* **167**, 153–160 (2010).
- [70] E. Banks e E. Kostiner. Growth of crystals and magnetic properties of β - Mn_2O_3 solid solution. *Journal of Applied Physics* **37**, 1423 (1966).
- [71] Dung e et al. Strain effects in epitaxy Mn_2O_3 thin films grow on $\text{MgO}(100)$. *Journal of Applied Physics* **113**, 17A314 (2013).
- [72] S. Hirai e et al. Giant atomic displacement at a magnetic phase transition in metastable Mn_3O_4 . *Physical Review B* **87**, 014417 (2013).
- [73] J. Zhao e et al. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of α - MnO_2 nanowires. *Materials Research Bulletin* **47**, 896–900 (2012).
- [74] P. Yu e et al. One-pot hydrothermal sythesis of b- MnO_2 crystals and their magnetic properties. *Journal of Physical and Chemistry of Solids* **74**, 1626–1631 (2013).
- [75] Acessado em 04 de dezembro de 2013, URL http://www.webelements.com/manganese/atom_sizes.html.
- [76] Acessado em 04 de dezembro de 2013., URL http://www.webelements.com/silicon/crystal_structure.html.
- [77] D. Know e H. e. a. Kim. Heat treatment effect on magnetic properties of polycrystalline $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ semiconductors grow by MBE. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **282**, 240–243 (2004).
- [78] J.-E. Jorgensen e S. Rasmussen. Refinement of structure of MnSi by powder diffraction. *Powder Diffraction* **6**, 194–195 (1991). Referente a JCPDS – ficha n°: 81-0485.
- [79] B. Gillot e et al. Particle size effects on the oxidation-reduction behavior of Mn_3O_4 hausmannite. *Materials Chemistry and Physics* **70**, 54–60 (2001).
- [80] D. Know e et al. Neutron irradiation of poly- $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ semiconductors grow by MBE. *Current Applied Physics* **6**, 432–435 (2006).
- [81] H. Kim e et al. Magnetic phases in polycrystalline $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ semiconductors grown by MBE. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **282**, 244–247 (2004).
- [82] T. Hengstmann e et al. Stray-field investigation on permaloy nanodisks. *Journal of Applied Physics* **90**, 6542 (2001).

- [83] H. Niedoba e L. M. Magnetic bubbles and stripe domains in nanostructured FePd elements. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, 2178–2186 (2009).
- [84] A. Bucher e et al. Reversal mechanism of an individual Ni nanotube simultaneously studied by torque and squid magnetometry. *Physical Review B* **111**, 067202 (2013).
- [85] M. M. Soares e et al. Magnetic vortices in tridimensional nanomagnetic caps observed using transmission electron microscopy and magnetic force microscopy. *Physical Review B* **77**, 224405 (2008).
- [86] J. Moon e K. Lee. Effect of enhanced damping caused by spin-motive force on vortex dynamics. *Journal of Applied Physics* **111**, 07D120 (2012).
- [87] K. Buchana e et al. Vortex dynamics in patterned ferromagnetic ellipses. *Journal of Applied Physics* **99**, 08C707 (2006).
- [88] S. Bader. Colloquium: Opportunities in nanomagnetism. *Reviews of Modern Physics* **78** (2006).
- [89] J. Rocha e et al. Magnetic behavior of a nano-disk constrained in an antiferromagnetic substrate. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324**, 2342–2348 (2012).
- [90] B. Ivanov e et al. Non-Newtonian dynamics of the fast motion of a magnetic vortex. *JETP Letters* **91**, 178–182 (2010).
- [91] M. Rahm e et al. Vortex pinning at individual defects in magnetic nanodisks. *Journal of Applied Physics* **93**, 10 (2003).
- [92] Zhu e et al. Multifunctional $L1(0)Mn_{1.5}Ga$ films with high coercivity, giant perpendicular magnetocrystalline anisotropy and large magnetic energy product. *Advanced Materials* **24**, 4547–4551 (2012).
- [93] R. Cowburn e et al. Single-domain circular nanomagnets. *Physical Review Letters* **83**, 1042 (1999).
- [94] S. Džian e et al. Vortex ground state for small arrays of magnetic particles with dipole coupling. *Physical Review B* **87**, 184404 (2013).
- [95] D. Singh e et al. Magnetic transitions in ultra-small nanoscopic magnetic rings: Theory and experiments. *Physical Review B* **79**, 184409 (2009).
- [96] K. M. e et al. Vortex formation in narrow ferromagnetic rings. *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, R985–R1023 (2003).

-
- [97] M. Rahm e et al. Vortex nucleation in submicrometer ferromagnetic disks. *Applied Physics Letters* **82**, 4110 (2003).