

Itamar Tomio Neckel

Propriedades estruturais e magnéticas de
filmes finos e de nanomembranas
microfabricadas de ligas Ni-Mn-Ga

Curitiba
2016

Itamar Tomio Neckel

Propriedades estruturais e magnéticas de
filmes finos e de nanomembranas
microfabricadas de ligas Ni-Mn-Ga

Tese apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, como pré-requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Dante H. Mosca

Curitiba
2016

Neckel, Itamar Tomio

Propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos e de nanomembranas microfabricadas de ligas Ni-Mn-Ga / Itamar Tomio Neckel. – Curitiba, 2016.

139 f. : il.; tabs..

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Dante H. Mosca

1. Filmes finos. 2. Ligas com efeito de forma. 3. Nanotecnologia.
I. Mosca, Dante H. II. Título.

CDD 530.413



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
Código CAPES: 40001016033P9

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE TESE PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

No dia vinte e nove de Julho de dois mil e dezesseis às 14:00 horas, na sala , UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, do Setor de TECNOLOGIA da Universidade Federal do Paraná, foram instalados os trabalhos de arguição do doutorando **ITAMAR TOMIO NECKEL** para a Defesa Pública de sua Tese intitulada: "**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE FILMES FINOS E DE NANOMEMBRANAS MICROFABRICADAS DE LIGAS N- iMn-Ga** ". A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR (UFPR), ANDRE AVELINO PASA (UFSC), ANDREA PAESANO JUNIOR (UEM), CARLOS MAURICIO LEPIENSKI (UFPR), CÉSAR AUGUSTO DARTORA (UFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra ao discente, para que o mesmo expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. O aluno respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e o doutorando deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela aprovação do aluno. O doutorando foi convidado a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 29 de Julho de 2016.

Prof DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

Prof CARLOS MAURICIO LEPIENSKI
Avaliador Interno (UFPR)

Prof CÉSAR AUGUSTO DARTORA
Avaliador Interno (UFPR)

Prof ANDREA PAESANO JUNIOR
Avaliador Externo (UEM)

Prof ANDRE AVELINO PASA
Avaliador Externo (UFSC)

PROF DR. CÉSAR A. DARTORA
VICE-COORDENADOR DO PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - PIPE
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

Agradecimentos

Sempre que um trabalho/projeto chega ao fim, é inegável que houve a participação de várias pessoas. Peculiarmente, cada um deu sua contribuição. Durante os quatro anos de doutorado, este trabalho contou com a participação de professores, amigos, cônjuge e familiares no geral, não necessariamente na ordem citada. Obviamente, a primeira pessoa a participar desse trabalho foi meu orientador, o Prof. Dr. Dante H. Mosca, que além de depositar confiança no meu trabalho, desde a primeira amostra (NiGa), contribuiu muito para que o projeto mantivesse a "linha" e se demonstrou acessível durante todos esses anos, possibilitando várias horas de conversa, ideias e muitos cafés (momento para resolver alguns problemas). Outro professor fundamental para o sucesso deste projeto foi o Prof. Dr. Wido H. Schreiner, que dedicou seu tempo as medidas de XPS, transferências de amostras e ao monta/desmonta e *baking* das câmaras, é, e com frequências isso ocorreu aos sábados e domingos!. Tenho que agradecer também ao Dr. Christian Muller (TU-Chemnitz), pelo apoio durante o período que estive na Alemanha, o que foi fundamental para finalizar esta tese. Além disso, agradeço a Sara Golin, minha namorada⁺, pelo esforço para mudar-se a Chemnitz e me acompanhar nesta etapa, e também por tentar aprender alemão. Ademais, agradeço ao Prof. Dr. Alex B. Cezar pelas peças de torno e ajuda na parte mecânica. Também agradeço aos colegas dos laboratórios Lansen e LSI, Prof. Dr. Ismael L. Graff, Prof. Dr. José Varalda e as alunas de doutorado Ana Paula e Daiene Schaefer pelas discussões e inúmeros cafés. Por fim, obrigado a todos que, de certa forma, estiveram presentes durante o período do meu doutorado.

Resumo

Neste trabalho são descritos diversos tipos de análises morfológicas, composicionais, estruturais e magnéticas de filmes finos de espessura nanométrica de ligas Ni-Mn-Ga ferromagnéticas preparadas pela técnica de epitaxia de feixe molecular sobre substratos comerciais de GaAs(111)B e InAlAs/AlAs/GaAs(001), além de nanomembranas desses filmes obtidas por processos de microfabricação usando técnicas de litografia. As ligas Ni-Mn-Ga estudadas possuem estequiometrias onde as proporções Ni:Mn:Ga foram mantidas próximas de 2:1:1 e 1:1:1. A análise composicional dos filmes finos e o monitoramento da evolução da morfologia foi realizada *in situ* por espectroscopia de fotoelétrons e de difração de elétrons de alta energia refletidos, respectivamente. Em casos específicos a análise composicional foi realizada *ex situ*. A investigação da estrutura cristalina foi realizada *ex situ* por difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. A morfologia dos filmes foi estudada por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura. Sobre os substratos de GaAs(111) foram estudados filmes finos com três estequiometrias. A primeira delas é a liga $(Ni,Mn)_2Ga$ com espessura estimada em 10 nm. Esses filmes apresentam estrutura cristalina hexagonal com razão $c/a = 1,27$. As relações de epitaxia entre a liga e o GaAs (111) encontradas no plano e fora do plano dos filmes foram $(1\bar{1}0)(Ni,Mn)_2Ga(1\bar{1}0)GaAs$ e $(0002)(Ni,Mn)_2Ga(0002)GaAs$. A temperatura ambiente, os filmes são ferromagnéticos com alta anisotropia de magnetização de saturação M_s abaixo de 50 K. A segunda composição sobre GaAs(111) é a liga $Ni_{1,92}Mn_{1,16}Ga_{0,92}$, que apresenta estrutura cristalina cúbica com parâmetro de rede $a=5,88 \text{ \AA}$ e são altamente texturizada na direção [110], satisfazendo assim a relação $(110)Ni_{1,92}Mn_{1,16}Ga_{0,92} \parallel (110)GaAs$. Esses filmes finos são ferromagnéticos a temperatura ambiente com $T_C \sim 450K$ e transformação martensítica $T_M \sim 180K$, sendo também observada anomalia na magnetização nas medidas $M \times T$ o que sugere a transformação pré-martensítica com $T_P \sim 285K$. Filmes finos da liga $Ni_{2,8}Mn_{0,6}Ga_{0,6}$ com 40 nm foram crescidos sobre GaAs (111) e GaAs (001). Esses filmes apresentam estrutura cristalina tetragonal e caráter policristalino com razão c/a igual a 1,90 e 2,01 para os substratos de GaAs (111) e GaAs (001), respectivamente. A temperatura ambiente os filmes finos apresentam fraco comportamento ferromagnético com temperatura de Curie T_C em torno de 320 K. Foi observado que a temperatura de transição martensítica T_M coincide com a temperatura de Curie e a anisotropia magnetocristalina é forte à 10 K. Os filmes crescidos sobre InAlAs/AlAs/GaAs(001) com 30 nm de espessura foram submetidos ao processo de litografia e remoção seletiva da camada de sacrifício de AlAs, obtendo-se assim membranas com espessura nanométrica que se enrolam conforme o grau de tensão mecânica residual, formando rolos com diâmetro de $5 \mu m$ e comprimento de alguns milímetros (limitado apenas pelo tamanho da amostra). A caracterização estrutural por microscopia eletrônica de transmissão mostrou que após a formação das membranas ocorre a relaxação da estrutura cristalina ocasionando a diminuição dos parâmetros de rede. A caracterização magnética das nanomembranas mostrou que a anisotropia magnetocristalina, antes forte nos filmes finos, desaparece devido ao efeito de relaxação da tensão residual dos filmes. Além do interesse científico das propriedades e comportamentos físicos dessas ligas ferromagnéticas na escala nanométrica, os resultados obtidos estabelecem bases concretas para o desenvolvimento de nanodispositivos sensores e atuadores com funcionalidades termomagnéticas e magnetomecânicos com geometria bi e tridimensional

Abstract

In this thesis we studied thin films of Ni-Mn-Ga based alloys in three different compositions grown on GaAs(111) and InAlAs/AlAs/GaAs(001) substrates by molecular beam epitaxy. Moreover, rolled-up nanomembranes of Ni-Mn-Ga thin films were microfabricated on GaAs(001) using lithograph methods and subsequently released by etching. Standard *ex situ* investigations for both, thin films and rolled-up structures, were performed by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, atomic force microscopy and vibrating sample magnetometer. *In situ* characterization was carried out by reflection high-energy electron diffraction during the substrate preparation and thin films growth and post-growth by X-ray photoelectron spectroscopy. The first alloy studied was $(Ni,Mn)_2Ga$ /GaAs(111) 10 nm film thickness. Structural characterization show hexagonal crystalline structure and c/a ratio of 1,27. Beside that, in-plane and out-of-plane epitaxial relationship are $(1\bar{1}0)(Ni,Mn)_2Ga(1\bar{1}0)GaAs$ and $(0002)(Ni,Mn)_2Ga(0002)GaAs$, respectively. Thin films are ferromagnetic at room temperature, exhibiting anomalous saturation magnetization below 50 K. Increasing Ni concentration, the second composition examined was $Ni_{1,9}Mn_{1,2}Ga_{0,9}$. Structural investigations show high (110)-textured thin films with martensite structure ($L2_1$) at room temperature and lattice constant $a = 5.88 \text{ \AA}$. In addition, epitaxial relationship out-of-plane it is $(110)Ni_{1,9}Mn_{1,2}Ga_{0,9} // (110)GaAs$. Magnetic characterization shows weak magnetic behavior at room temperature and Curie temperature of 450 K, suggesting martensitic transformation at $\sim 180 \text{ K}$, which were estimated from FC-ZFC magnetization. Ni rich $Ni_{2,8}Mn_{0,6}Ga_{0,6}$ thin films were grown on GaAs(111) and GaAs(100) with thickness of 40 nm. X-ray diffraction and transmission electron microscopy reveal polycrystalline thin films indicating c/a ratio of 1.90 and 2.01 for films grown on both substrates, e.g GaAs (111) and GaAs(001), respectively. At room temperature thin films exhibit weak hysteresis loops with Curie temperature of $\sim 320 \text{ K}$. An interesting result is simultaneous occurrence of first-order martensite transformation and paramagnetic/ferromagnetic transition ($\sim 320 \text{ K}$). In the last chapter is shown the rolled-up structures prepared on InAlAs/AlAs/GaAs(001) from ferromagnetic thin films with 30 nm of thickness. Morphological analysis show rolled-up structures with a typical diameter of $5 \mu m$. After roll-up compressive relaxation takes place decreasing the lattice parameters a and c . Magnetic behavior it is drastically affected by crystalline structure evolution. The hysteresis loops in-plane fit with the out-of-plane loop showing low magnetocrystalline anisotropy after the nanomembranes roll-up into tubular geometry.

Lista de Figuras

1.1	Principais áreas e dispositivos que operam com base em ligas de Ni-Mn-Ga com memória de forma. Os dispositivos funcionam à temperatura ambiente.	14
1.2	Diagrama de fase mostrando a dependência das temperaturas de transformação martensítica, pré-martensítica e temperatura de Curie com a quantidade de Ni e a razão e/a . Retirado da referência [16].	16
1.3	Diagrama de fase retirado da referência [16] mostrando a forte dependência das temperaturas de transformação martensítica, pré-martensítica e a baixa variação da temperatura de Curie a medida que a quantidade de Mn na liga varia.	17
1.4	Evolução dos trabalho entre os anos de 2012 e 2016, mostrando as diferentes amostras produzidas sobre GaAs (111) e GaAs (001) e a composição escolhida para a produção das nanomembranas (<i>rolled-up structures</i>).	21
2.1	(a) Estrutura cristalina do composto Heusler Ni_2MnGa (b) Estrutura cristalina na fase $B2$ formada acima de $800^{\circ}C$ com os átomos de Mn e Ga ocupando posições randômicas na rede (c) representação de um composto <i>half-heusler</i> $NiMnGa$. As estruturas cristalinas foram geradas no programa VESTA.	23
2.2	(a) transformação de Bain ao longo da direção cristalográfica [110] (b) estrutura cristalina tetragonal $L1_0$ resultante da transformação martensítica.	25
2.3	(a) Padrão de difração de raios X para uma superestrutura com modulação $7M$ (b) simulação de TEM mostrando a sequências de empilhamento e deslocamento dos planos atômicos (c) difração de elétrons SAED para uma estrutura modulada. Figuras retiradas das referências[33,36]	27
2.4	(a) Estrutura cristalina após a transformação martensítica com a formação dos <i>twins</i> (b) Deslocamento da fronteira devido a tensão cisalhante povocada pelo campo H , provocando redução das dimensões por uma quantidade ϵ	30
3.1	(a) Foto que mostra a distribuição das células das efusão na câmara MBE/RIBER utilizada neste trabalho. (b) diagrama do dispositivo RHEED (c) posicionamento da amostra dentro da câmara MBE.	33
3.2	(a) Diagrama esquemático que mostra a esfera de Ewald cortando pontos interiores da rede recíproca levando ao padrão de difração. b) Vista superior 2D, da geometria mostrando que os pontos da rede recíproca, na direção perpendicular ao feixe, estão dentro da esfera de Ewald. Retirado da referência[56].	34
3.3	Análise da difração de elétrons considerando os elementos geométricos do dispositivo RHEED.	35
3.4	Representação esquemática da difração de raios X por um cristal com estrutura bem definida de acordo com visão de Bragg.	38

3.5	Difratograma de raios X para um monocristal de GaAs e representação do plano cristalográfico com indicação dos respectivos índices de Miller, associados aos picos de difração de raios X.	39
3.6	Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (a) foto de um microscópio eletrônico de transmissão (b) esquemático da coluna do microscópio mostrando a ótica eletromagnética usada para focalizar o feixe de elétrons (c) micrografia obtidas no modo difração (SAED) para uma amostra policristalina de Ni-Mn-Ga (d) imagem obtida para um filme fino de Ni-Mn-Ga em seção transversal.	41
3.7	Esquema de um magnetômetro de amostra vibrante VSM. Retirado do manual do PPMS/Quantum Design-VSM.	43
3.8	Espectro de XPS obtido na faixa de energia de 0 a 1200 eV para uma liga de <i>Ni-Mn-Ga</i>	45
3.9	Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica. Figura adaptada da referência [63].	46
4.1	(a) Estrutura cristalina do substrato de GaAs. São indicadas nessa estrutura duas direções que fazem parte do plano (111). (b) superfície com simetria hexagonal formada quando o substrato possui orientação (111) perpendicular ao plano. A estrutura cristalina foi gerada no programa VESTA.	48
4.2	Vista 3D da superfície (111) do GaAs mostrando a terminação em Ga. A saturação de ligações pendentes nos átomos de As pode levar a reconstrução da superfícies. A estrutura cristalina foi gerada no programa VESTA.	49
4.3	Padrões de RHEED mostrando as raiais de difração para o substrato de GaAs(111) à temperatura de 580 °C, com o feixe de elétrons incidindo ao longo dos azimutes $[0\bar{1}1]$ e $[2\bar{1}\bar{1}]$. Observa-se a reconstrução de superfície $(1 \times 1)_{HT}$ que ocorre a altas temperaturas.	51
4.4	Calibração das taxas de evaporação das células de Ni e Ga através da quantificação da estequiometria de superfícies usando análises de XPS. É possível observar a dependência do percentual de Ni na liga NiGa com a temperatura. O comportamento não linear é o esperado, devido à dependência da forma $A.e^{(B/T)}$ para a pressão de vapor.	54
4.5	(a) e (b) Padrões de RHEED do substrato tipo epi-ready de GaAs(111)B após a dessorção da camada de óxido, obtidos com o feixe incidente ao longo dos azimutes $[0\bar{1}1]$ e $[2\bar{1}\bar{1}]$ a temperatura ambiente. (c) e (d) Padrões de RHEED da liga <i>Ni - Ga</i> obtidos após 20 minutos de crescimento à temperatura de 200 °C, nos mesmos azimutes do GaAs (111). (e) Perfil de intensidade das raiais da imagem de RHEED utilizado para calcular as distâncias interplanares <i>d</i> da liga <i>Ni-Ga</i> ao longo do Azimute $[0\bar{1}1]$	56
4.6	(a) Difratograma de raios X com as reflexões devidamente identificadas, evidenciando a formação da liga hexagonal <i>Ni₂Ga₃</i> . (b) Ilustração da superfície [111] do substrato de GaAs e sobreposta a ela a superfície [111] da liga.	59
4.7	Espectro de XPS dos níveis atômicos mais internos, conhecidos como <i>core level</i> para (a) Ni 2p e (b) Ga 2p.	61
4.8	Padrões de RHEED (a) e (b) do substrato de GaAs (111), (c) e (d) <i>Ni₂Ga₃/GaAs(111)</i> , (e) e (f) <i>(Ni,Mn)₂Ga/GaAs(111)</i> ao longo dos azimutes $[0\bar{1}1]$ e $[2\bar{1}\bar{1}]$ do GaAs(111).	64
4.9	(a) Difratograma das ligas <i>Ni₂Ga₃</i> , <i>Ni₃₈Mn₂₈Ga₃₄</i> e do substrato de GaAs. Os dados foram transladados na vertical para melhor observação das reflexões de Bragg. (b) representação da superfície formada pelos planos (111) da liga <i>(Ni,Mn)₂Ga</i> em comparação com o substrato de GaAs(111)	66

4.10	(a) Imagem de AFM mostrando a morfologia da superfície da liga ternária $Ni_{38}Mn_{28}Ga_{34}$, (b) morfologia da superfície mostrada no detalhe e (c) perfil de rugosidade ao longo da linha AB	68
4.11	Ciclos de histerese magnética para filme fino da liga $Ni_{38}Mn_{28}Ga_{34}$ medidas à 10 K com o campo magnético aplicado das direções cristalográficas [110], [112] e [111] do GaAs (b) dependência da magnetização com a temperatura para um campo aplicado de 40 kOe ao longo dos eixos cristalográficos do GaAs.	71
4.12	Ciclos de magnetização sob protocolos FC e ZFC para um campo magnético de 1 kOe. O detalhe na figura mostra um ciclo de histerese magnética à temperatura de 300 K, com o campo aplicado no plano do filme	72
4.13	Dependência da coercividade (H_c) e da razão entre a magnetização de remanência e a de saturação ($\frac{M_r}{M_s}$). As medidas foram realizadas com a aplicação do campo magnético ao longo da direção $[0\bar{1}1]$ do GaAs	73
4.14	Padrões de RHEED do GaAs(111)B após a dessorção da camada de óxido obtidos com o feixe de elétrons incidindo longo do azimute (a) $[0\bar{1}1]$ e (b) $[2\bar{1}\bar{1}]$ (c) e (d) imagens obtidas para a liga $Ni_{1,9}Mn_{1,2}Ga_{0,9}$ após 50 min de crescimento nos mesmos azimutes do GaAs(111)	77
4.15	(a) Caracterização estrutural por XRD de um filme fino da liga $Ni_{1,9}Mn_{1,2}Ga_{0,9}$ com aproximadamente 55 nm de espessura crescido diretamente sobre GaAs(111)(b) si- mulação da difração de raios X para uma amostra policristalina de Ni_2MnGa sem desordem química e com parâmetro de rede $a = 5,88 \text{ \AA}$	80
4.16	Caracterização por TEM (a) micrografia da interface $Ni-Mn-Ga/GaAs(111)$ para um filme com espessura de 50 nm (b) difração em área selecionada a partir de (a) mostrando a presença de anéis de difração, o que evidencia o caráter policristalino da camada. . .	82
4.17	Micrografia de HRTEM, obtida em seção transversal, mostrando a relação de orienta- ção do filme com o substrato. A imagem mostra que o filme fino cresce com a orienta- ção preferencial [110].	83
4.18	Caracterização magnética da liga $Ni_{1,9}Mn_{1,2}Ga_{0,9}$ (a) ciclos de histerese magnética com p campo magnético aplicado no plano do filme (b) ciclos de histerese magnética medidos com o campo magnético aplicado no plano e fora do plano do filme ao longo das direções [110] e [111] do GaAs, respectivamente.	85
4.19	Medidas da dependência da magnetização com a temperatura nos protocolos FC e ZFC entre 400 e 10 K para um campo aplicado de 1 kOe	87
4.20	Padrões de RHEED do GaAs(111)B após a dessorção da camada de óxido, obtidos ao com o feixe incidente longo do azimute (a) $[0\bar{1}1]$ e (b) $[2\bar{1}\bar{1}]$ à temperatura ambi- ente. (b) e (c) Evolução dos respectivos padrões de RHEED da superfície da liga $Ni_{2,8}Mn_{0,6}Ga_{0,6}$ após 15 minutos de crescimento (e) e (f) padrões de RHEED obti- dos após 40 min de crescimento com o substrato à temperatura de 150 °C.	91
4.21	(a) Difratoograma de raios X com varredura θ - 2θ para um filme da liga $Ni_{2,8}Mn_{0,6}Ga_{0,6}$ espessura estimada em 40 nm, crescido sobre GaAs(111)B. Observa-se a reflexão (222) do substrato e as reflexões (110), (112), (200) e (220) características de filme policris- talino (b) simulação do difratograma de raios X para uma amostra policristalina mos- trando que a reflexão mais intensa é a correspondente aos planos (112).	94

4.22	(a) Imagem de AFM mostrando a morfologia da superfície da liga ternária $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$ para uma área de $15 \times 15 \mu\text{m}$ e (b) para uma área de $5 \times 5 \mu\text{m}$ selecionada a partir de (a) mostrando com mais detalhe o caráter granular dos filme. A rugosidade RMS calculada vale 10 nm	95
4.23	(a) Ciclos de histerese magnética para o filme fino da liga $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$ sobre GaAs(111) medidas à temperatura de 10 K com o campo magnético aplicado no plano do filme (b) dependência da magnetização de saturação com a temperatura.	98
4.24	Dependência da magnetização com a temperatura para a liga rica em Ni mostrando a coincidência da transição paramagnética-ferromagnética acoplada a transformação estrutural ($T_M = T_C$).	99
5.1	Procedimento para a produção de nanomembranas enroladas de $Ni-Mn-Ga$ (a) estrutura formada após o crescimento na câmara MBE (b) superfície das amostras após o processo de litografia (c) remoção das camadas com a solução aquosa de ácido fosfórico+peróxido de hidrogênio (d) remoção da camada de sacrifício $AlAs$ permitindo a obtenção da estrutura de bicamada enrolada $InAlAs/Ni-Mn-Ga$	103
5.2	Caracterização estrutural da liga $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$ (a) difratograma de raios X a temperatura ambiente (b) difração de elétrons em área selecionada (SAED) (c) imagem da seção transversal do filme policristalino (d) estrutura de <i>nano-twins</i> presente em um grão.	106
5.3	(a) e (b) Imagens de AFM que mostram o caráter granular da morfologia de superfície da liga ternária $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$ que será submetida ao procedimento para a produção de nanomembranas. A rugosidade (RMS) superficial é 3 nm.	107
5.4	(a) Ciclos de histerese magnética da camadas $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$ sobre GaAs(001) medidas entre com o campo magnético aplicado no pano do filme (b) dependência da magnetização de saturação com a temperatura (c) ciclos de histerese medidos à 10 k em diferentes orientações (d) medida da magnetização em função da temperatura no protocolo FC.	110
5.5	(a) Imagem da área de uma amostra de $Ni-Mn-Ga$ após o processo de litografia (b)-(d) imagens obtidas em diferentes magnificações após o processo de remoção da camadas de sacrifício $AlAs$ mostrando as nanomembranas com espessura de 40 nm parcialmente enroladas.	113
5.6	(a) difratograma de raios X do substrato de GaAs (001) e da liga $Ni_{2.75}Mn_{0.7}Ga_{0.55}$ (b) difração de elétrons em área selecionada (SAED) para a camada policristalina (c) imagem de TEM em seção transversal mostrando que espessura da camada $Ni-Mn-Ga$ é 30 nm.	115
5.7	Caracterização magnética do filme fino da liga $Ni_{2.75}Mn_{0.7}Ga_{0.55}$ com 40 nm de espessura. (a) ciclos de histerese magnética medidos com o campo \mathbf{H} aplicado no plano do filme (b) dependência da magnetização de saturação com a temperatura (c) ciclos de histerese magnética com o campo magnético \mathbf{H} aplicado ao longo das direções [100] e [001] do substrato (d) dependência da magnetização com a temperatura medida no protocolo FC.	117
5.8	(a) e (b) Imagens de microscópio ótico das amostras de $Ni-Mn-Ga$ após o processo de litografia e remoção seletiva das camadas. As imagens foram obtidas em diferentes magnificações e mostram a formação das nanomembranas totalmente enroladas. . . .	118

5.9	(a) micrografia de SEM mostrando uma visão geral da amostra com nanomembranas enroladas (b) e (d) imagem em seção transversal dos rolos (d) padrão de difração SAED na área selecionada em (c) somente da camada Ni-Mn-Ga.	120
5.10	(a) Ciclos de histerese magnética em diferentes orientações dos nanomembrana enrolada (b) medidas da dependência da magnetização com a temperatura nos protocolos FC-ZFC a um campo aplicado de 500 oe.	122

Lista de Tabelas

4.1	Principais características das ligas estudadas no capítulo 4	101
-----	--	-----

Lista de Abreviaturas e Siglas

AFM	Atomic Force Microscopy
BCT	Body-Centered-Tetragonal
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
FCC	Face-Centered-Cubic
FCT	Face-Centered-Tetragonal
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MIR	Magnetically Induced Reorientation
MSM	Magnetic Shape Memory
MSMA	Magnetic Shape Memory Alloys
PPMS	Physical Properties Measurement System
RHEED	Reflection High-Energy Electron Diffraction
SAED	Selected Area Electron Diffraction
SEM	Survey Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscope
TEM	Transmission Electron Microscopy
u.a	unidade arbitrária
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

Sumário

1	Introdução	11
1.1	Materiais multifuncionais	11
1.2	Aplicações Tecnológicas das ligas de Ni-Mn-Ga	14
1.3	Influência da composição nas propriedades das ligas de Ni-Mn-Ga	15
1.4	Objetivos e escopo geral da tese	19
1.5	Estrutura organizacional desta tese	20
2	Fundamentação teórica	22
2.1	Estrutura Cristalina das ligas Ni-Mn-Ga	22
2.2	Transformações Estruturais	24
2.3	Efeito de Memória de Forma em ligas Heusler Ni-Mn-Ga	28
3	Técnicas Experimentais	31
3.1	Epitaxia por Feixe Molecular	31
3.2	Difração de Elétrons de Alta Energia Refletidos	34
3.3	Difração de Raios x	37
3.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão	40
3.5	Magnetômetro de Amostra Vibrante	42
3.6	Espectroscopia de Fotoelétrons	44
3.7	Microscopia de Força Atômica	46
4	Resultados e discussão - Crescimento e caracterização de filmes finos de ligas Ni-Mn-Ga	47
4.1	Preparação dos Substratos e reconstruções da superfície	48
4.2	Crescimento dos filmes finos da liga $NiGa$	53
4.3	Caracterização dos filmes finos de $NiGa/GaAs(111)$	55
4.3.1	Caracterização Estrutural	55
4.3.2	Caracterização composicional da Liga $NiGa$	60
4.4	Crescimento de Filmes Finos de $(Ni,Mn)_2Ga$	62
4.5	Caracterização dos filmes de $(Ni,Mn)_2Ga/GaAs(111)$	63
4.5.1	Caracterização Estrutural	63
4.5.2	Morfologia de Superfície	67
4.5.3	Caracterização Magnética	69
4.6	Crescimento de Filmes finos de $Ni_{1,9}Mn_{1,2}Ga_{0,9}$	75
4.7	Caracterização dos filmes de $Ni_{1,9}Mn_{1,2}Ga_{0,9}/GaAs(111)$	76
4.7.1	Caracterização Estrutural	76
4.7.2	Caracterização Magnética	84

4.8	Crescimento de Filmes finos da liga $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$	89
4.9	Caracterização dos filmes finos de $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}/GaAs(111)$	90
4.9.1	Caracterização Estrutural	90
4.9.2	Morfologia de Superfície	95
4.9.3	Caracterização Magnética	96
4.10	Síntese dos resultados obtidos para ligas Ni-Ga e ligas Ni-Mn-Ga	100
5	Resultados e discussões - Microfabricação de nanomembranas de $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$	102
5.1	Procedimento experimental para fabricação das nanomembranas	102
5.2	Crescimento dos Filmes finos de $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$	104
5.2.1	Caracterização Estrutural e morfológica - XRD, TEM e AFM	104
5.2.2	Caracterização Magnética	108
5.3	Fabricação das nanomembranas de $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$	112
6	Conclusões e Perspectivas Futuras	124
6.1	Perspectivas de trabalhos futuros	128
6.2	Lista de publicações	129
6.2.1	Artigos submetidos	129
6.2.2	Artigos em preparação	129
	Referências Bibliográficas	130

Capítulo 1

Introdução

1.1 Materiais multifuncionais

O surgimento de novas tecnologias depende da pesquisa e desenvolvimento de novos materiais multifuncionais. Estes são também chamados de *smart materials* e são caracterizados por possuírem propriedades mecânicas, elétricas ou magnéticas distintas, que podem ser significativamente alteradas e controladas por um agente externo. O mecanismo de controle pode ser a aplicação de um ciclo térmico adequado, tensão mecânica, campo elétrico ou campo magnético. A associação de diferentes propriedades físicas pode levar a um aumento das características funcionais desses materiais. Como exemplo de material multifuncional temos o composto Ni_2MnGa , que possui como característica principal o acoplamento entre as propriedades magnéticas e a ordem estrutural. Para determinadas composições e estrutura cristalina, quando monocristais desses compostos são submetidos a um campo magnético externo é possível obter grandes deformações.

Como a forma macroscópica de uma amostra desse material pode ser alterada por um campo magnético externo, esse fenômeno foi denominado "memória de forma magnética" ou *magnetic shape memory* (MSM effect). Este efeito foi observado pela primeira vez por Ullakko et al em 1996. Na ocasião, foi reportado 0,2 - 0,3 % de deformação induzida por campo magnético para uma amostra próxima da estequiometria Ni_2MnGa [1]. Com o passar dos anos e os esforços

no sentido de melhorar as propriedades desses materiais, as deformações aumentaram consideravelmente. Três anos mais tarde, em 1999, uma deformação de 5 % foi observada para a liga $Ni_{48}Mn_{31}Ga_{21}$ [2]. O maior valor alcançado até o momento foi obtido para $Ni_{49}Mn_{30}Ga_{21}$ e está em torno de 10 % de deformação [3].

Esta grande magnetostricção é causada pela redistribuição das variantes cristalográficas do material. Esse termo é usado para descrever as orientações finais originadas de uma orientação inicial após a transformação de fase estrutural em que a fase de alta simetria transforma-se em uma fase de baixa simetria. Através da anisotropia magnetocristalina campos externos produzem tensões internas que reorientam as variantes. Campos magnéticos moderados podem ser aplicados ($H < 1$ T) para induzir o movimentos das variantes cristalográficas o que muda a distribuição dos domínios cristalográficos. Estas mudanças microscópicas na estrutura cristalina levam a deformação macroscópica da amostra.

Materiais com MSM, ou MSMA (Magnetic Shape Memory Alloys), como também são conhecidos, reúnem propriedades únicas quando comparados aos materiais convencionais com memória de forma, pois para as MSMA não há transformação de fase durante o ciclo magnético e o ciclo térmico pode ser omitido. Assim, o tempo de resposta dos materiais com MSM, quando comparado aos de materiais interessantes, como o Terfenol-D, Galfenol e as cerâmicas piezoelétricas, excede em mais de uma ordem de grandeza com valores na ordem de milissegundos. A combinação de alta velocidade de resposta e grandes deformações torna o composto Ni_2MnGa grande favorito a aplicações em atuadores magnetomecânicos e sensores [4]. Como as deformações nesses materiais são devido a um mecanismo intrínseco os componentes com MSM podem ser incluídos em dispositivos de pequenas dimensões. Aplicando esses componentes em microeletrônica a integração de filmes finos torna-se atrativa e compatível com a tecnologia de semicondutores e microfabricação.

Atualmente, são estudados dezenas de compostos candidatos a formar ligas ternárias com memória de forma magnética. Como exemplo é possível citar Fe-Pd, Fe-Pt, Ni-Mn-Z (Z=In, Sn, Sb, Ga) ou Co-Ni-Al. Tais ligas são investigadas experimentalmente e teoricamente (propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais). Esses estudos são importantes porque existem parâmetros

decisivos que determinam as condições de operação, dentre os quais pode-se citar a temperatura de Curie e a temperatura da transformação de fase, que podem ser alterados drasticamente com uma pequena variação na estequiometria das ligas [5–7], o que causa um grande impacto na estrutura cristalina da fase martensítica ativa nos compostos Ni-Mn-Ga.

O primeiro sucesso no crescimento epitaxial de filmes finos de ligas de Ni-Mn-Ga foi obtido por Dong *et al* [8]. Usando a técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE), o composto Ni_2MnGa foi epitaxiado sobre substratos de GaAs(001), usando uma camada de acomodação de $Sc_{0.3}Er_{0.7}As$, cuja função é a relaxação das tensões mecânicas induzidas pelo substrato e a inibição da reatividade química entre filme e substrato. Com essa integração foi possível fabricar atuadores magnetomecânicos e *cantilevers* após um complexo processo de litografia, sendo demonstrado que o efeito MSM existe à temperatura de 135 K [9]. Em outro trabalho, Dong *et al* mostram que é possível epitaxiar os filmes de Ni_2MnGa , usando como camada de acomodação a liga $NiGa$ [8].

Uma visão geral sobre vários tipos de compostos Ni-Mn-Ga foi publicada por Dunand *et al* [10]. Diversos tipos de integração para materiais com memória de forma foram desenvolvidos ao longo dos últimos anos, tais como fibras [11], espumas [12] e compósitos [13, 14]. Dentre estes, um dos mais promissores é o crescimento de filmes finos e sua, de certa forma, fácil integração à grande variedade de substratos. Estes substratos podem ser óxidos, sais (NaCl) (SiO_2 , MgO), mica (silicatos), metais, semicondutores (GaAs, Si), vidros, e até mesmo polímero (PVA) facilmente encontrados comercialmente [15–18].

Resumidamente, nas ligas Heusler com efeito de memória de forma magnética ocorre uma transformação estrutural termoelástica a partir de uma fase cúbica, formada à alta temperatura (austenita) para uma fase tetragonal(martensita), com propriedades ferromagnéticas. As transformações estruturais nestes materiais podem ser controladas por um campo magnético externo que pode induzir deformações de até 10 %. Na próxima seção será feita uma breve apresentação das principais aplicações tecnológicas para ligas Heusler Ni-Mn-Ga com diferentes composições derivadas de Ni_2MnGa . Como exemplo, pode-se citar a liga $Ni_{50}Mn_{28}Ga_{22}$. Essa condição é conhecida como *off-stoichiometric*.

1.2 Aplicações Tecnológicas das ligas de Ni-Mn-Ga

A possibilidade de controle das dimensões de um objeto macroscópico por meio de uma grandeza física facilmente controlada externamente, permite a aplicação imediata desse tipo de material. Em 1996 após a verificação experimental do efeito de MSM e a perspectiva de aplicação imediata, Ullakko [1] foi co-fundador da empresa AdaptaMat, pioneira na produção e desenvolvimento de uma série de dispositivos que tem como principal efeito o MSM. A Figura 1.1 resume as principais áreas e os tipos de dispositivos que já integram a tecnologia de MSMA e são encontrados comercialmente.



Figura 1.1: Principais áreas e dispositivos que operam com base em ligas de Ni-Mn-Ga com memória de forma. Os dispositivos funcionam à temperatura ambiente.

Outras áreas também podem receber aplicações diretas de MSM, como exemplo pode-se citar a refrigeração magnética, uma vez que as ligas Ni-Mn-Ga apresentam efeito magneto-calórico. Na área de aplicações em medicina, essas ligas podem ser integradas à robótica, melhorando o desempenho e controle de robôs. Todas as aplicações apresentadas confirmam o caráter multifuncional desses compostos. Na próxima seção será feita uma revisão sobre a influência da composição química das ligas nas propriedades físicas desses materiais.

1.3 Influência da composição nas propriedades das ligas de Ni-Mn-Ga

Os compostos de Ni-Mn-Ga têm suas propriedades físicas facilmente alteradas com a variação da composição, sendo amplamente investigadas as ligas com excesso de Ni, Mn, e Ga. Nos próximos parágrafos será feita uma breve descrição sobre mudanças nas propriedades físicas dessas ligas, à medida que o percentual atômico de cada elemento químico é alterado. O fato interessante nessas mudanças de composição é que transformações magnéticas e estruturais podem coexistir em uma faixa ampla de composições, dando origem a transições magneto-estruturais de primeira ordem [19–21].

No caso dos compostos com excesso de Ni é possível representar a liga como $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$. Verificou-se que as regras de Hume-Rothery, há muito conhecidas, são úteis quando se discute mudanças nas propriedades físicas em termos da concentração média de elétrons por átomo, ou seja, a razão e/a . No trabalho de Chernenko [22] foi estabelecida a dependência empírica da temperatura de transição martensítica (T_M) com a concentração de elétrons e/a assumindo Ni [$3d^84s^2$], Mn [$3d^54s^2$] e Ga [$4s^24p^1$], assim o número de elétrons por átomo na banda de valência é 10, 7, 3 para Ni, Mn, e Ga, respectivamente.

Deste modo, a razão e/a pode ser escrita como $e/a = \frac{10.\%Ni+7.\%Mn+3.\%Ga}{(\%Ni+\%Mn+\%Ga)}$. A medida que a quantidade de Ni aumenta, a razão e/a também aumenta, em comparação com a fase estequiométrica, fazendo a temperatura de transição martensítica aumentar substancialmente. Na composição Ni_2MnGa tem-se $T_M = 200K$ e para 4 % de excesso de Ni a temperatura passa a valer 600 K. A temperatura de Curie diminui significativamente com o aumento de Ni e e/a . Todas essas alterações nas propriedades físicas dessas ligas para pequenas flutuações de Ni tornam o estudo desses compostos algo complexo. A Figura 1.2 mostra o diagrama de fase para a liga Ni_2MnGa com alterações na composição de Ni [23].

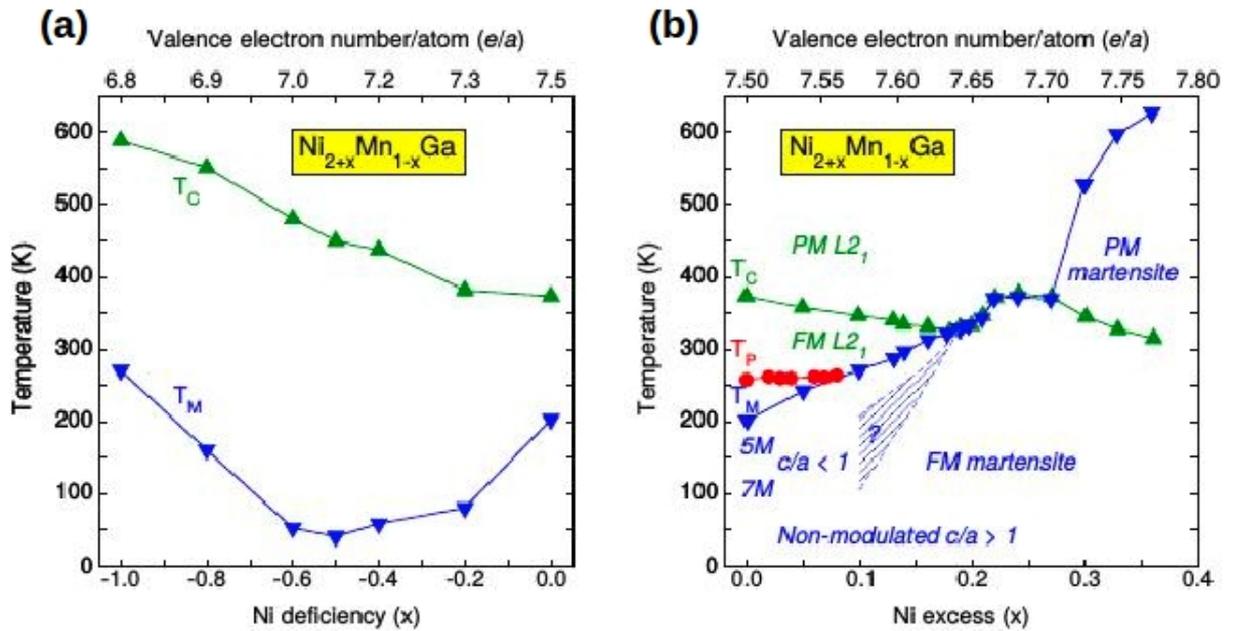


Figura 1.2: Diagrama de fase mostrando a dependência das temperaturas de transformação martensítica, pré-martensítica e temperatura de Curie com a quantidade de Ni e a razão e/a . Retirado da referência [16].

Na Figura 1.2 (a) é mostrado o diagrama de fase para $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ com deficiência de Ni. Com $x=-1$ a composição é Mn_2NiGa enquanto que para $x=0$ tem-se Ni_2MnGa , de tal forma que os diagramas se unem à medida que a quantidade de Ni aumenta. A Figura 1.2 (b) o diagrama de fase para Ni em excesso evidenciando as regiões ferromagnéticas (FM) e paramagnéticas (PM) para a fase austenítica entre T_c . Evidências experimentais mostram que a fase martensita modulada é separada da fase fase tetragonal não modulada por uma região de transição (região hachurada com símbolo de interrogação), que não é muito bem conhecida. Nota-se que transformação pré-martensítica (T_P) está presente em ligas $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ para pequenas variações de Ni e com temperatura de transformação martensítica menor que 270 K. Com base no trabalho de diversos autores [24–27] foi obtida curva que fornece a dependência de T_P com a fração de Ni e a razão e/a mostrada na Figura 1.2 (b).

Quando há excesso de manganês nas ligas o Mn substitui o Ga. Neste caso, a dependência de T_M , T_C , T_P em ligas Ni-Mn-Ga com excesso de manganês $Ni_2Mn_{1+x}Ga_{1-x}$ difere um pouco das ligas com excesso de Ni. Como pode ser observado na Figura 1.3, à tempera-

tura T_C permanece praticamente invariante havendo uma queda abrupta em T_M para $x=-0,1$, ou seja, pequena deficiência de Mn, voltando a aumentar a medida que a concentração de Mn aumenta [28]. Além disso, nota-se que a transformação pré-martensítica está presente para a deficiência ou excesso de Mn. Os dados mostrados na Figura 1.3 foram retirados de trabalhos de diversos autores [24–27], com os quais foi construído o diagrama de fase para liga com excesso de Mn.

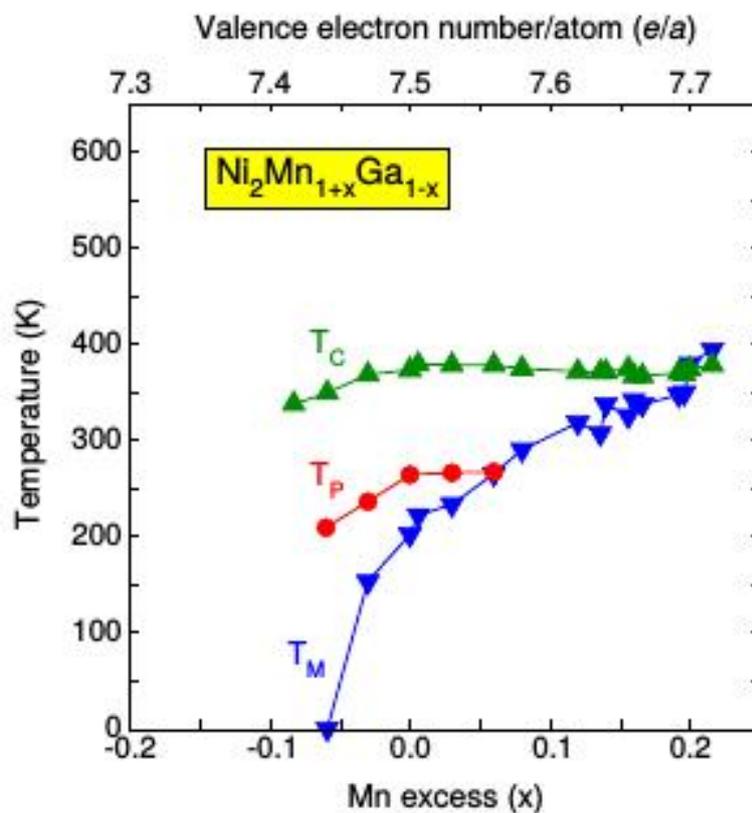


Figura 1.3: Diagrama de fase retirado da referência [16] mostrando a forte dependência das temperaturas de transformação martensítica, pré-martensítica e a baixa variação da temperatura de Curie a medida que a quantidade de Mn na liga varia.

Da mesma forma que para as ligas com excesso de Ni e Mn, as ligas Ni-Mn-Ga ricas em Ga, $Ni_{2-x}MnGa_{1+x}$, também são estudadas na busca de se compreender melhor o comportamento desses, uma vez que há alto grau de complexidade e controvérsias em relação a contribuição do Ga nas propriedades físicas dessas ligas. É relatado que ligas de Ni_2MnAl , Ni_2MnIn

e Ni_2MnSn massivas não apresentam transformação martensítica [29]. Isto significa que, aparentemente, o Ga desempenha um papel fundamental na estabilidade da estrutura cristalina [30]. O que também pode ser encontrado no trabalho de Zayak *et al.* [31], que estudou o papel dos Ga 4p na estabilidade das ligas de Ni_2MnGa na fase martensítica. De acordo com o trabalho de Barman [30] as ligas com excesso de Ga são ferromagnéticas com $T_M \sim 780K$ e apresenta $T_C \sim 330K$. Singh *et al* [32] mostrou que quando há excesso de Ga a temperatura T_M aumenta e ocorre variações significativas na magnetização de saturação.

É amplamente reconhecido que Ni-Mn-Ga estabilizado como filmes finos podem ser uma grande promessa no que diz respeito à obtenção de um efeito de memória de forma com alto desempenho a baixos campos. Estudos recentes foram publicados para filmes produzidos por uma variedade grande de técnicas, incluindo epitaxia por feixe molecular [8], ablação a laser [33] e *sputtering* [34]. No entanto, a reorientação de variantes cristalográficas em filmes finos ainda é um assunto menos explorado em relação a amostras massivas. Os resultados disponíveis mostram filmes finos com propriedades de memória de forma magnéticas à temperatura de 135 K, livres do substrato, que é uma condição conhecida como *free standing* [9]. No trabalho de Henckzo *et al* foi verificada a propriedade de memória de forma magnética à temperatura ambiente para um filme tensionado no substrato. [35].

Deste modo, a possibilidade de maximizar o efeito de memória de forma magnética em filmes finos, compreendendo melhor a origem e os efeitos é condição suficiente para o desenvolvimento e pesquisa de compostos de Ni-Mn-Ga, no sentido de melhorar a cristalinidade e a microestrutura desses materiais. No próximo capítulo será apresentada a fundamentação teórica para a compreensão das propriedades magnetoestruturais das ligas Heusler. Serão mostrados mais detalhes sobre a estrutura cristalina e as variantes cristalográficas, sendo discutido também a origem do magnetismo nessas ligas.

1.4 Objetivos e escopo geral da tese

O objetivo deste trabalho é realizar estudos da integração de compostos Heusler Ni_2MnGa e ligas desordenadas Ni-Mn-Ga com substratos monocristalinos comerciais de GaAs. Busca-se ligas com altas temperaturas de Curie, alto momento magnético e com efeito de memória de forma magnética à temperatura ambiente. Além da epitaxia, serão fabricadas nanomembranas (*rolled-up structures*) a partir dos filmes finos de Ni-Mn-Ga. Essa proposta demonstra-se viável com a infraestrutura de pesquisa disponível no Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LANSEN) e no laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI), ambos na Universidade Federal do Paraná(UFPR). O processo de litografia e produção das nanomenbranas/nanotubos será realizado na Technische Universität (TU) Chemnitz - Alemanha.

As aplicações tecnológicas concentram-se na área de dispositivos eletrônicos híbridos operacionais à temperatura ambiente. Dentre os quais, temos sensores magnetorresistivos para uso na indústria de gravação magnética de ultra-alta densidade e junções híbridas ferromagneto // semicondutor com eficiente injeção de spin para uso em spin-FETs, além de dispositivos de caráter multifuncional usando princípios de transdutores magneto-mecânicos e sensores magnetoelétricos.

A novidade deste trabalho é que os filmes finos de Ni-Mn-Ga serão crescidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular sobre substratos de GaAs (111) e GaAs (001). No caso das ligas crescidas sobre GaAs(111), ainda não há relatos na literatura, o que torna o trabalho inovador. Os substratos de GaAs (001) serão utilizados para a produção de nanomembranas por litrografia e desbaste químico, a partir dos filmes finos de Ni-Mn-Ga. Até o momento não foram encontrados relatos da produção dessas estruturas. Os filmes finos e as nanomembranas terão suas propriedades estruturais e magnéticas estudada investigadas por diversas técnicas de caracterização, ou seja, será analisada a composição química por meio de espectroscopia de fotoelétrons (XPS) e espectroscopia de energia dispersiva (EDX). O estudo da estrutura cristalina será feito pelas técnicas de difração de elétrons de alta energia refletidos (RHEED), difração de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de Transmissão (TEM). A morfologia de superfície será analisada pela técnica de microscopia de força atômica (AFM), e por fim, a caracterização

magnética por magnetometria de amostra vibrante (VSM).

1.5 Estrutura organizacional desta tese

Nos capítulos 1 e 2 é apresentada uma visão geral sobre os compostos Heusler e suas propriedades físicas, em particular para o sistema Ni-Mn-Ga, e uma rápida descrição dos sistemas Ni-Ga e sua função como camada de acomodação para os compostos Ni-Mn-Ga. O método de fabricação das amostras é apresentado no capítulo 3, bem como as técnicas usadas na caracterização das amostras. Nos capítulos 4 e 5 são apresentados os resultados do crescimento das ligas de NiGa e Ni-Mn-Ga. No capítulo 4 são mostrados os resultados do crescimento de compostos Ni-Mn-Ga em três composições, com diferentes percentuais de Ni nas amostras. Nesta etapa, o substrato utilizado é o GaAs(111). Finalmente, no capítulo 5 são apresentados os resultados da produção de nanomembranas a partir dos filmes finos de Ni-Mn-Ga crescidos sobre GaAs(001) em composição previamente selecionada. Por fim, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões, perspectivas de trabalhos futuros e a lista de publicações desta tese. A Figura 1.4 mostra um resumo do que será apresentado nos capítulos 4 e 5, bem como a evolução do projeto ao longo dos quatro anos de trabalho.

Os três primeiros anos da tese foram desenvolvidos na UFPR, entretanto, no último ano foi realizado um estágio de doutorado em Chemnitz na Alemanha, em parceria com o Prof. Dr. Christian Muller. Nesse estágio, realizado com o apoio do Programa PVE/CAPES/CNPq, foram desenvolvidas atividades de microfabricação de nanomembranas enroladas de filmes finos de ligas Ni-Mn-Ga, sendo que todas as amostras foram preparadas no laboratório LSI/LANSEN/UFPR.

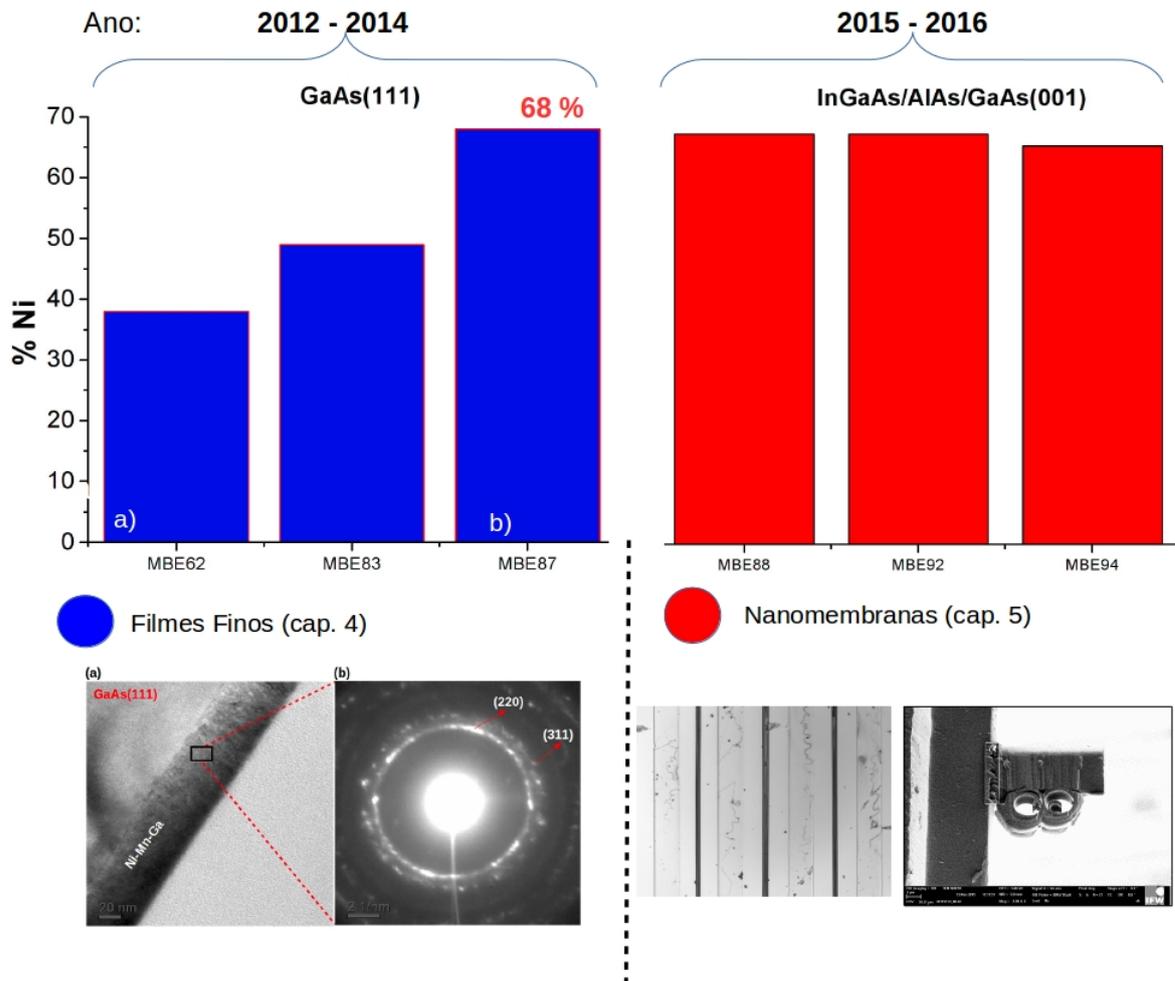


Figura 1.4: Evolução dos trabalho entre os anos de 2012 e 2016, mostrando as diferentes amostras produzidas sobre GaAs (111) e GaAs (001) e a composição escolhida para a produção das nanomembranas (*rolled-up structures*).

Capítulo 2

Fundamentação teórica

2.1 Estrutura Cristalina das ligas Ni-Mn-Ga

O primeiro composto Heusler foi descoberto em 1903 pelo químico Friedrich Heusler [36]. Trata-se da liga Cu_2MnAl . Ligas Heusler são sistemas ternários semi-metálicos ferromagnéticos, mesmo com seus elementos não apresentando essas propriedades à temperatura ambiente. Todavia, somente nos últimos 30 anos esses materiais começaram a chamar a atenção de pesquisadores no mundo todo, que intensivamente investigam esses materiais do ponto de vista teórico e experimental. Este fato é atribuído à descoberta de Webster *et al* [19] em 1984, que mostrou a existência de transformação estrutural abaixo da temperatura de Curie.

Esses compostos possuem estruturas cristalinas cúbica e podem ser representados pela fórmula genérica X_2YZ . Nesta equação, X é geralmente um metal de transição, tal como Co, Cu, Ni, Fe ou Pt; Y é geralmente Mn e Z podem ser Ge, Si, Ga, Sn, Sb, Al, In, etc [37]. As ligas *Ni-Mn-Ga* são conhecidas como ligas Heusler em fase estequiométrica quando apresentam a composição X_2YZ e ordem química $L2_1$. Neste caso, são pertencentes ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (número 225) com parâmetro de rede $a = 5,82 \text{ \AA}$ e volume de célula unitária de 198 \AA^3 . A célula unitária da liga Ni_2MnGa , mostrada na Figura 2.1 (a), é formada por quatro sub-redes cúbicas de face centrada (FCC) interpenetradas, com os átomos de Ga, Mn, Ni e Ni nas posições $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ e $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, respectivamente [37]. A estrutura $L2_1$ é for-

mada a partir da fase de alta temperatura, com ordem B_2 , pertencente ao grupo de simetria $Pm\bar{3}m$. A transformação $B_2 \rightarrow L2_1$ ocorre tipicamente entre 800 K e 1000 K. Acima dessas temperaturas, os átomos de Ga e Mn ocupam randomicamente as posições na célula mostrada na Figura 2.1 (b). No entanto, há, ainda, um conjunto de compostos que preservam a simetria cúbica mas com vacância nos sítios de Ni. A fórmula geral para esses compostos é XYZ , com ordem química tipo CB_1 . Esses compostos são conhecidos como *Half-Heusler* e a estrutura cristalina é mostrada na Figura 2.1 (c).

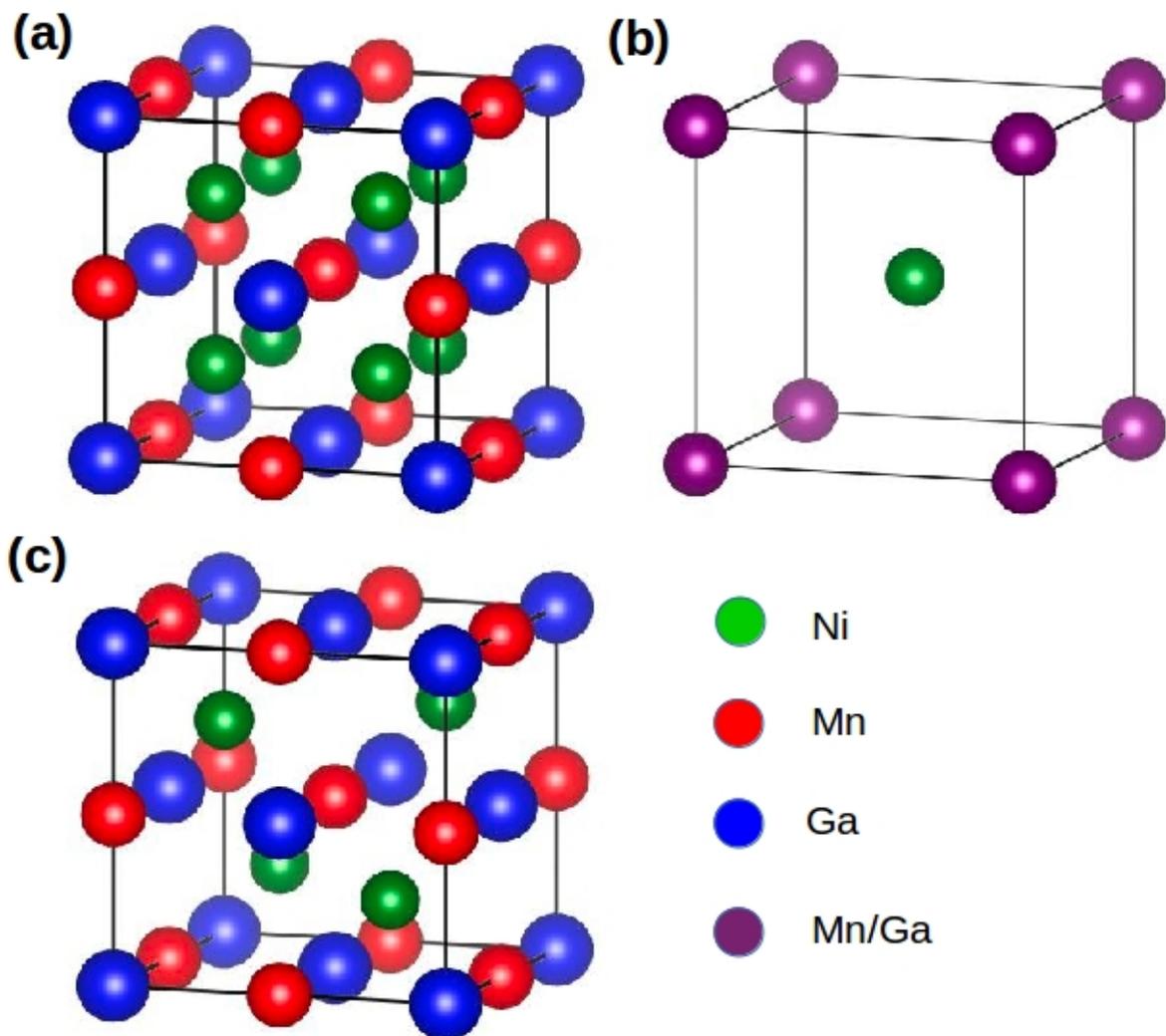


Figura 2.1: (a) Estrutura cristalina do composto Heusler Ni_2MnGa (b) Estrutura cristalina na fase B_2 formada acima de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ com os átomos de Mn e Ga ocupando posições randômicas na rede (c) representação de um composto *half-heusler* $NiMnGa$. As estruturas cristalinas foram geradas no programa VESTA.

2.2 Transformações Estruturais

Quando a liga apresenta estrutura cúbica ($L2_1$) e a temperatura é reduzida ocorre uma segunda transformação de fase conhecida como transformação martensítica, pois a nova fase nucleada é chamada de martensita. Essa transformação estrutural ocorre à uma temperatura específica chamada de temperatura de transformação martensítica (T_M), levando à redução da simetria da estrutura cúbica ($Fm\bar{3}m$) para a tetragonal ($I4/mmm$).

Usualmente, a fase martensítica é descrita como uma estrutura cristalina tetragonal de face centrada (BCT), tipo $L1_0$, e está diretamente relacionada com a fase cúbica (FCC). A explicação para a transformação estrutural $FCC \leftrightarrow BCT$ foi proposta por Bain em 1924 e pode ser entendida como uma simples e homogênea deformação como ilustrado na Figura 2.2. Comumente, essa mudança de estrutura cristalina é descrita em função das direções cristalográficas da fase cúbica. O parâmetro de rede da fase tetragonal a' é obtido ao longo da direção cristalográfica $[110]$ e corresponde a $a' = a_0/\sqrt{2}$ quando comparado ao parâmetro a_0 da fase austenítica, isso representa a compressão unidirecional do parâmetro de rede no plano. A expressão obtida para a' mostra que a fase produto apresenta razão $c/a' > 1$. Porém, a fase martensítica também pode ser representada como uma tetragonal de face centrada com a compressão ao longo do eixo c formando uma estrutura com razão $c/a < 1$. Além dessa informação, é possível obter da transformação estrutural mostrada na Figura 2.2 as relações entre as direções cristalográficas da célula FCC com a BCT, ou seja, $[111]_{fcc} \parallel [011]_{bct}$, $[\bar{1} 01]_{fcc} \parallel [100]_{bct}$ e $[112]_{fcc} \parallel [01 \bar{1}]_{bct}$.

Para ligas estequiométricas Ni_2MnGa a transformação martensítica ocorre à temperatura T_M em torno de 200 K, mas pode variar muito caso haja alguma flutuação estequiométrica como foi mostrado na seção 1.3. As alterações estequiométricas nessas ligas também são responsáveis pela diversidade de parâmetros de rede possíveis para a fase martensítica, ou seja, é possível encontrar ligas com razão c/a que varia de 0,80 a 2,0 [24, 26, 38, 39]. No caso das estruturas com $c/a < 1$ a deformação máxima é obtida facilmente da tetragonalidade e definida como

$$\epsilon = 1 - \frac{c}{a} \quad (2.1)$$

À medida que a desordem química aumenta, diferentes estruturas cristalinas podem se formar e, além da estrutura tetragonal, diversos trabalhos mostram a formação de estruturas ortorrômbricas. Neste caso a razão c/b é utilizada para calcular a deformação máxima. Essas mudanças estruturais são acompanhadas de mudança na temperatura T_M o que possibilita a obtenção de ligas em determinadas composições que apresentam T_M próxima à temperatura ambiente.

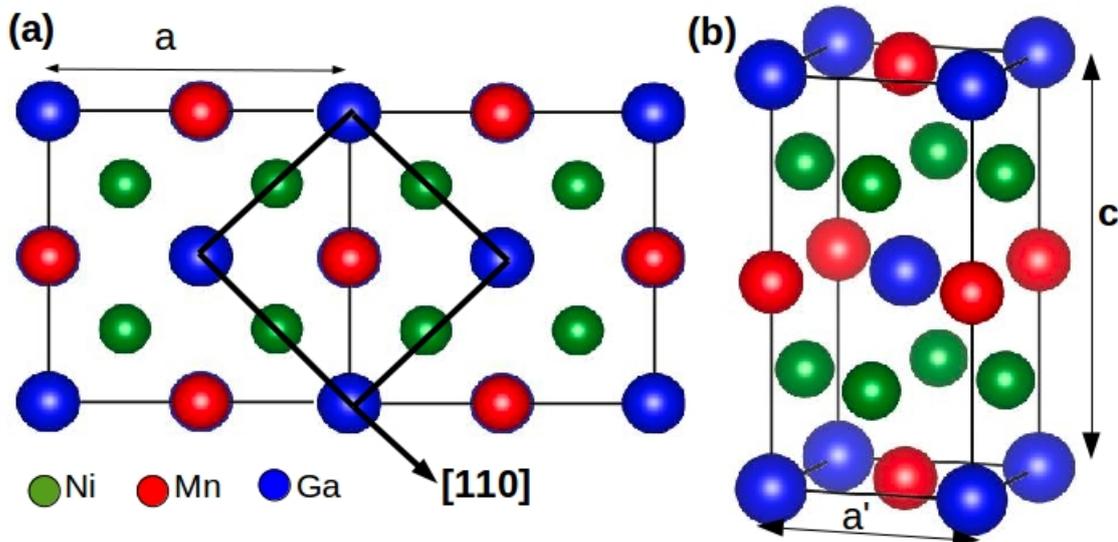


Figura 2.2: (a) transformação de Bain ao longo da direção cristalográfica [110] (b) estrutura cristalina tetragonal $L1_0$ resultante da transformação martensítica.

Quando a composição das ligas *Ni-Mn-Ga* difere de Ni_2MnGa a situação torna-se mais complicada e a transformação estrutural para a ser descrita não somente pela deformação tetragonal (uma única fase) sendo introduzido o conceito das superestruturas moduladas, ou seja, à medida que a composição da liga varia diferentes estruturas se formam. Estas podem ser descritas como um sistema tetragonal (5M ou 10M), monoclinico (7M ou 14M) e ortorrômbrico (7M ou 14M) e também o não modulado tetragonal (NM ou T). A representação das superestruturas como XM (X=N,5,7) é usada para descrever o empilhamento de planos atômicos ou camadas completas. No caso da estrutura tipo 5M ocorre o empilhamento periódico de 5 camadas completas ou 10 planos atômicos com variações nas posições atômicas ao longo do empilhamento [40, 41]. Um modelo proposto por Martynov [42] explica as reflexões extras

observadas experimentalmente por difração de raios X (XRD), os deslocamentos atômicos observados em imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM) e as reflexões extras na difração de elétrons em área selecionada (SAED) para as ligas *Ni-Mn-Ga* após a transformação martensítica. A descrição de Martynov parte da transformação tetragonal da fase cúbica na direção [110], que produz uma estrutura tetragonal (BCT), com os planos atômicos apresentando deslocamento Δ_j modulado na direção $[1\bar{1}0]$, sendo j o índice associado a cada plano atômico ($\Delta_0=0$).

A Figura 2.3 (a) mostra as reflexões de Bragg extras em uma típica caracterização por XRD para a liga *Ni-Mn-Ga* policristalina com modulação 7M. Nota-se claramente que as reflexões extras são satélites da reflexão mais intensa característica da fase não modulada. A Figura 2.3 (b) mostra a simulação de uma imagem de HRTEM para a liga *Ni-Mn-Ga* com modulação 7M descrita, com o sentido do deslocamento dos planos atômicos (Δ_j) é indicado na base imagem. A linha vermelha vertical serve de guia na visualização do período de modulação que vale 14 planos atômicos (7M). Na Figura 2.3 (c) fica evidente as reflexões extras presentes nos padrões SAED. [40, 43]. Assim, o deslocamento periódico dos planos atômicos pode ser descrito por uma série de Fourier dada por:

$$\Delta_j = A \sin\left(\frac{2\pi j}{L}\right) + B \sin\left(\frac{4\pi j}{L}\right) + C \sin\left(\frac{6\pi j}{L}\right). \quad (2.2)$$

Nesta equação Δ_j é o deslocamento dos planos atômicos e L o período de modulação.

Outra maneira de obter informações sobre a modulação da estrutura cristalina é com a seleção de uma área específica nas imagens de HRTEM e então obter a FFT (*Fast Fourier Transformation*) [44]. Quando há modulação, satélites também são observados entre os máximos de intensidade característicos das reflexões principais. Basicamente, XRD, SAED, imagens de HRTEM e FFT são os quatro métodos utilizados para observar modulações em ligas *Ni-Mn-Ga*.

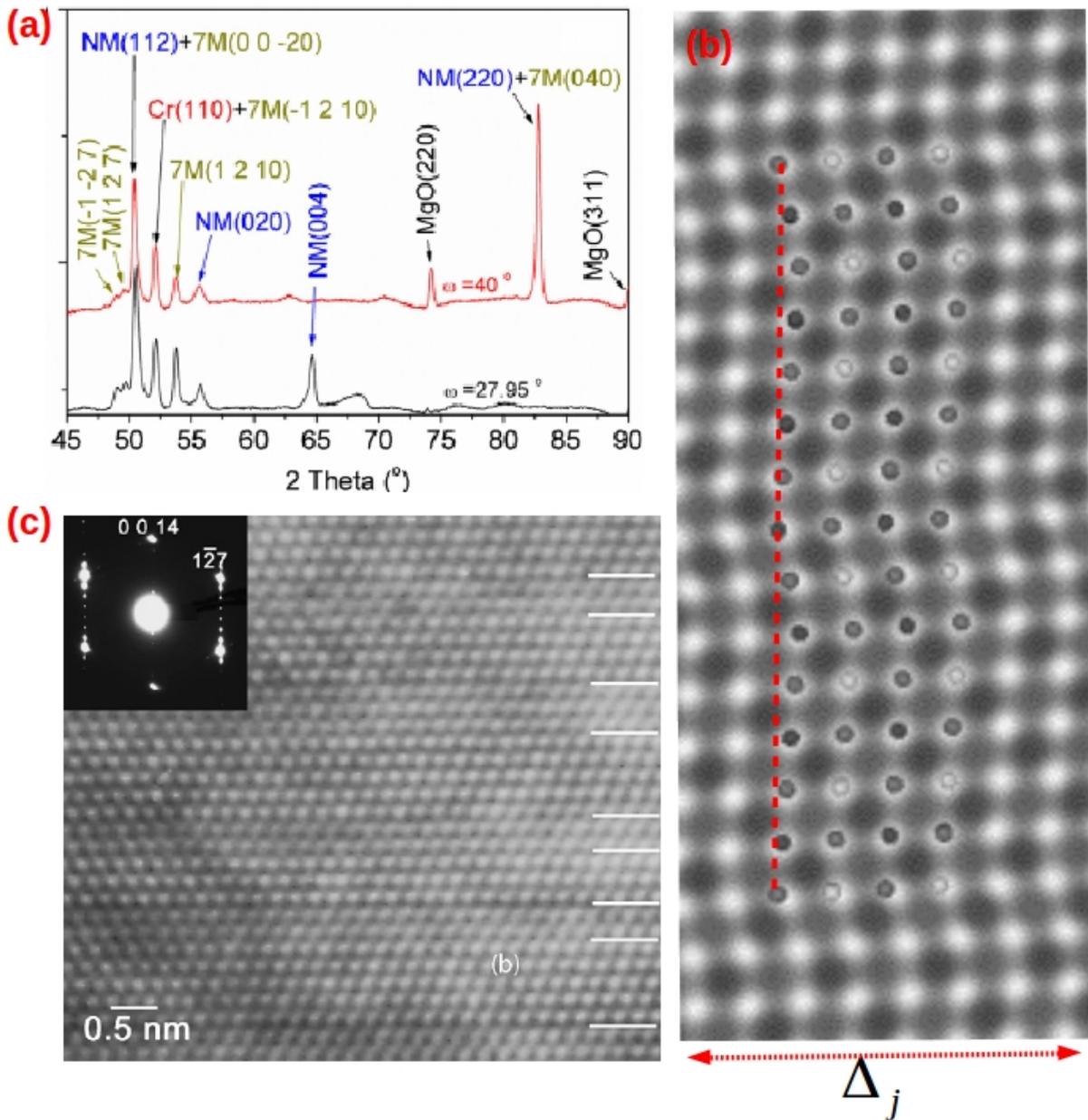


Figura 2.3: (a) Padrão de difração de raios X para uma superestrutura com modulação 7M (b) simulação de TEM mostrando a sequências de empilhamento e deslocamento dos planos atômicos (c) difração de elétrons SAED para uma estrutura modulada. Figuras retiradas das referências[33,36]

2.3 Efeito de Memória de Forma em ligas Heusler Ni-Mn-Ga

A origem do efeito MSM em ligas Heusler está na transformação martensítica. Abaixo da temperatura T_M a mudança de estrutura é acompanhada de grandes deformações e tensões. As distorções na estrutura cristalina após a transformação tetragonal ocorrem pelo mecanismo de cisalhamento sem difusão o que causa a formação de estruturas tetragonais com diferentes orientações (variantes cristalográficas), também conhecidas como *twins*. A Figura 2.4 (a) mostra uma estrutura formada por duas variantes com célula unitária tetragonal. Para a estrutura tetragonal é possível a formação de até três tipos de variantes cristalográficas.

Em um material com memória de forma magnética, como por exemplo as ligas Ni-Mn-Ga, as altas deformações são causadas pela reorientação das variantes cristalográficas induzidas pelo campo magnético aplicado [45, 46], esse efeito é comumente chamado de MIR (*Magnetically Induced Reorientation*). Essa redistribuição causa o movimento da fronteira entre as variantes e, durante a reorientação, o movimento da fronteira leva as variantes a terem um pequeno ângulo entre o eixo de fácil magnetização e o campo magnético aplicado.

Para que haja a mobilidade dos *twins* a tensão não pode exceder 2 MPa, caso isso ocorra, o campo magnético será incapaz de promover a reorientação das variantes. Outra característica importante nesses sistemas é a anisotropia magnetocristalina (K_u), pois com o movimento da fronteira é ativado pelo campo magnético. Torna-se necessário conhecer o eixo de fácil magnetização associado as variantes, sendo fundamental o material apresentar alta constante K_u [3, 47, 48]. Basicamente os pré-requisitos para que um material apresente memória de forma magnética por ser escrito como :

$$K_u > M_s H > \sigma_{ex} \varepsilon > \sigma_0 \varepsilon \quad (2.3)$$

Na Equação 2.3 K_u , como já mencionado, é a constante de anisotropia, $M_s H$ é a energia magnética fornecida pelo campo magnético, $\sigma_{ex} \varepsilon$ é a energia fornecida pela aplicação de uma tensão externa e $\sigma_0 \varepsilon$ é a energia necessária para mover os *twins* (ε é a deformação máxima).

Os sistemas *Ni-Mn-Ga* são caracterizados por possuírem alta constante de anisotropia

magnetocristalina, com o momento magnético orientando-se na direção do eixo mais curto (eixo c) para ligas com $c/a < 1$, o mesmo indicado na Figura 2.4 (a) [49].

Quando um cristal com estrutura de *twins* é colocado na presença de um campo magnético e esse campo tem a direção do eixo de fácil magnetização de umas das variantes, a reorientação das variantes ocorre para minimizar a energia do sistema, favorecendo a formação da variante inicialmente orientada com o campo \mathbf{H} .

Esse processo é ilustrado na Figura 2.4 (b). A variante 1 apresenta o eixo de fácil magnetização paralelo a \mathbf{H} mas a variante 2 não. À medida que o campo \mathbf{H} aumenta, a tensão cisalhante sobre a variante 2 também aumenta. O limite é o campo de anisotropia H_k , pois esse valor é suficientemente grande para rotacionar a magnetização da variante 2 alinhando-a com o campo \mathbf{H} aplicado, o que promove a nucleação da variante 1. Esse deslocamento ocorre porque o campo aplicado produz torque nos átomos da variante não alinhados igual a $\mathbf{M} \times \mathbf{H}$, produzindo tensão cisalhante ao longo da fronteira indicada na Figura 2.4 suficiente para mover os átomos de uma posição de equilíbrio para outra, como mostrado na Figura 2.4 (b).

O movimento dos átomos se propaga com o deslocamento da fronteira entre os *twins* reduzindo a energia de Zeeman ($\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$) e impedindo o aumento da anisotropia magnetocristalina, mantendo a magnetização ao longo do eixo c . Observa-se na Figura 2.4 (b) que efeito é a nucleação da variante 1 com uma deformação compressiva representada por uma quantidade ϵ como indicado. A escolha do sentido do campo, acoplada às características do material, permite escolher se a tensão de saída será compressiva ou expansiva.

Em uma série de trabalhos é possível encontrar os valores da constante de anisotropia para diferentes composições estequiométricas das ligas Ni-Mn-Ga. No trabalho de Tickle [50] foram realizadas medidas de magnetização em diferentes temperaturas e os resultados mostram que a direção [100] é a de fácil magnetização com constante de anisotropia magnética da ordem de $10^5 J/m^3$ [50]. Para amostras próximas da estequiometria Ni_2MnGa o valor de $2,45 \cdot 10^5 J/m^3$ foi encontrado para a constante K_u à temperatura de 256 K. No trabalho de Straka [51] foram calculados os termos da anisotropia magnética à temperatura ambiente para a fase martensítica modulada 5M e 7M. No caso da 5M o valor de $K_1 = 1,65 \cdot 10^5 J/m^3$ (K_2 não é relevante),

para a 7M $K_1 = 1,7 \cdot 10^5 J/m^3$ e $K_2 = 0,9 \cdot 10^5 J/m^3$ referentes ao eixo fácil e para o eixo intermediário da magnetização. No caso da martensita não modulada $K_1 = -2,3 \cdot 10^5 J/m^3$ e $K_2 = 0,55 \cdot 10^5 J/m^3$.

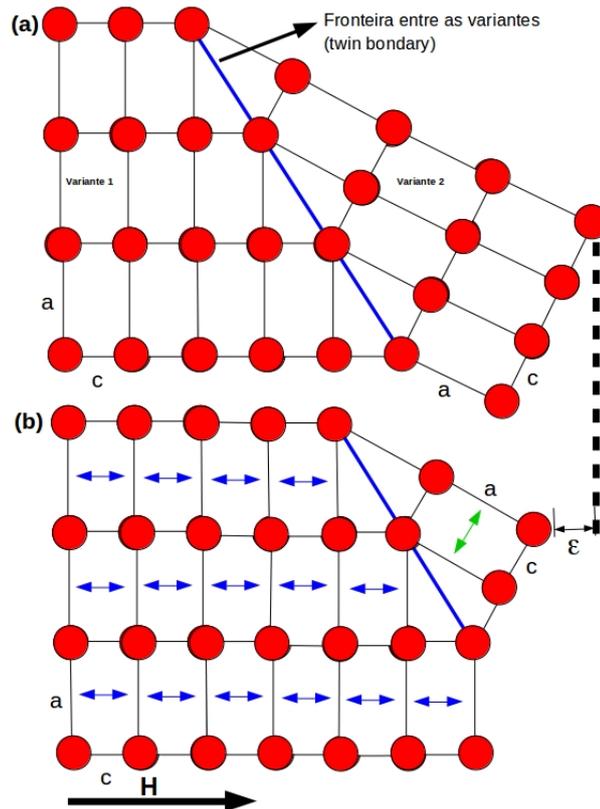


Figura 2.4: (a) Estrutura cristalina após a transformação martensítica com a formação dos *twins* (b) Deslocamento da fronteira devido a tensão cisalhante provocada pelo campo H , provocando redução das dimensões por uma quantidade ε .

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

Neste capítulo são apresentados os conceitos básicos relativos ao crescimento de filmes finos pela técnica de epitaxia por feixe molecular e também uma breve abordagem das técnicas de caracterização utilizadas no trabalho de um modo geral. As ligas produzidas tiveram suas propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e eletrônicas estudadas pelas técnicas de difração de elétrons de alta energia refletidos (RHEED), difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia de força atômica (AFM), magnetometria de amostra vibrante (VSM) e espectroscopia de fotoelétrons (XPS).

3.1 Epitaxia por Feixe Molecular

A epitaxia por feixe molecular-MBE é uma técnica avançada que opera em ultra-alto-vácuo (UHV) com pressões da ordem de 10^{-13} bar. Isto permite que filmes cristalinos sejam produzidos com excelente precisão (0,1 a 0,001 nm por minuto) e alto grau de pureza (> 99.9999). Esses materiais, quando crescidos sobre substratos apropriados, podem levar ao desenvolvimento de inúmeros dispositivos eletrônicos.

A Figura 3.1 (a) mostra uma foto da câmara MBE utilizada neste trabalho. Trata-se da câmara de crescimento MBE/UHV, marca RIBER, equipada com três células de evaporação tipo Knudsen com volume de $12,5 \text{ cm}^3$, uma com Manganês (Mn), uma com Gálio (Ga) e outra com Níquel (Ni). Esta câmara também é equipada como o dispositivo de difração de elétrons de alta

energia refletidos (RHEED) com o esquema mostrado na Figura 3.1 (b). Cada uma das células possui um cadinho em contato com um resistor de tântalo conectado a fonte de alimentação de potência. O monitoramento da temperatura é feito por um termopar que está posicionado bem próximo do cadinho da célula de efusão. O painel que contém as células é refrigerado com Nitrogênio líquido durante todo o experimento.

O aquecimento das células associado ao fato do sistema estar em UHV, permite que o livre caminho médio do átomos que deixam as células seja elevado e alcance o substrato sem sofrerem colisões. Esse livre caminho médio é muito superior as dimensões da MBE. Visto que as células de efusão são dispostas radialmente em relação ao substrato, os fluxos gerados pelo aquecimento se interceptam na superfície da amostra, onde, conseqüentemente, os elementos evaporados são condensados. Na Figura 3.1 (c) é mostrado o posicionamento da amostra que está em frente as células de efusão.

Os elementos que compõem o feixe molecular incidente possuem energia térmica correspondente à temperatura da célula de evaporação, pois praticamente não ocorre dissipação de energia devido o sistema operar em UHV. Este feixe incidente encontra um substrato com uma determinada temperatura que é normalmente menor que a temperatura da célula de efusão. Assim, os átomos incidentes podem ser reevaporados ou incorporados ao substrato. A adsorção de partículas ao substrato pode ocorrer por adsorção física ou por adsorção química. Na adsorção física a partícula incidente é agregada ao substrato por forças tipo van der Waals sem perder a sua identidade química. Na adsorção química ocorre a ligação química (normalmente covalente) entre o adsorvido e o adsorvente [52].

Para que haja fluxo suficiente de material é necessário operar a célula à uma temperatura que esteja dentro da faixa de crescimento de filmes finos/camadas, ou seja, a pressão de vapor devido a sublimação dos elementos deve ser o suficiente para promover o crescimento de uma camada. Caso a temperatura escolhida esteja na faixa em que o fluxo atômico é muito baixo (faixa de dopagem), poderá ocorrer problemas na reprodutibilidade das características estequiométricas, estruturais e magnéticas das ligas produzidas [53–55].

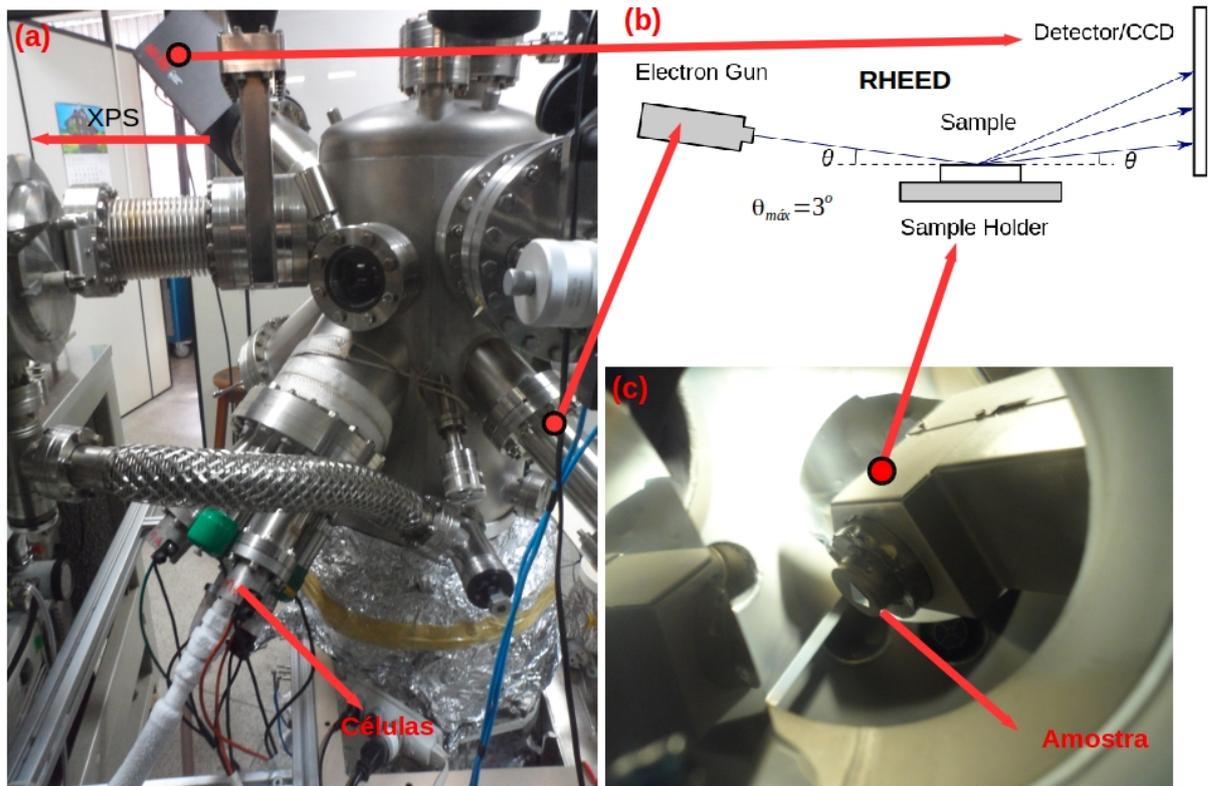


Figura 3.1: (a) Foto que mostra a distribuição das células das efusão na câmara MBE/RIBER utilizada neste trabalho. (b) diagrama do dispositivo RHEED (c) posicionamento da amostra dentro da câmara MBE.

3.2 Difração de Elétrons de Alta Energia Refletidos

A Difração de elétrons de alta energia refletidos-RHEED é uma técnica de análise de superfícies muito utilizada em crescimento de filmes cristalinos. Especialmente em MBE, esta técnica é utilizada para ajudar determinar morfologia de superfície, reconstruções de superfície e na obtenção de modelos estruturais, enquanto a análise das oscilações da reflexão especular auxilia na determinação das taxas de crescimento. Nesta técnica um feixe de elétrons com energia entre 5 e 50 keV incide no substrato com um ângulo θ inferior a 3° gerando um padrão de difração devido a interação dos elétrons com a superfície da amostra. O padrão é projetado em uma tela de fosforescente, conforme o esquema mostrado na Figura 3.2 (a) [56]. Cada imagem do padrão RHEED é subsequentemente digitalizada através de uma câmara CCD [57].

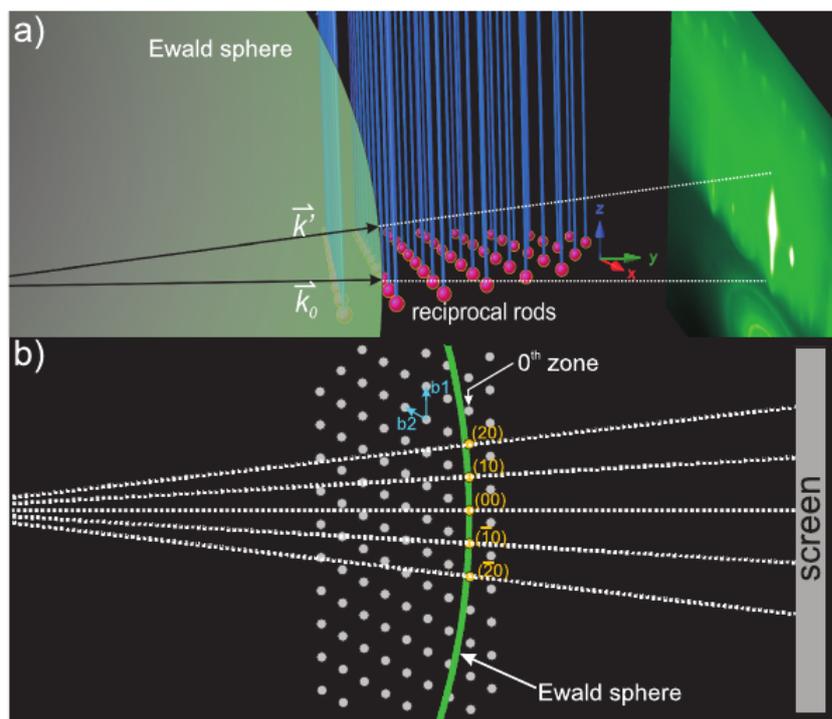


Figura 3.2: (a) Diagrama esquemático que mostra a esfera de Ewald cortando pontos interiores da rede recíproca levando ao padrão de difração. b) Vista superior 2D, da geometria mostrando que os pontos da rede recíproca, na direção perpendicular ao feixe, estão dentro da esfera de Ewald. Retirado da referência[56].

Para que haja espalhamento elástico dos elétrons incidentes os vetores de onda incidente k_0 e difratado k' tem que ser iguais em módulo. A esfera imaginária que passa pelo arco formado pelos vetores k_i e k' é denominada esfera de Ewald. A Figura 3.3 apresenta os principais elementos geométricos do experimento necessários para correlacionar o padrão de difração RHEED, obtido na tela de fosforescente, com a estrutura da rede cristalina da amostra. A distância lateral entre as raias de difração produzidas está diretamente relacionada com a separação lateral dos pontos da rede recíproca (d), como é mostrado na Figura 3.3. As raias mostradas no padrão RHEED originam dos planos paralelos ao feixe de elétrons.

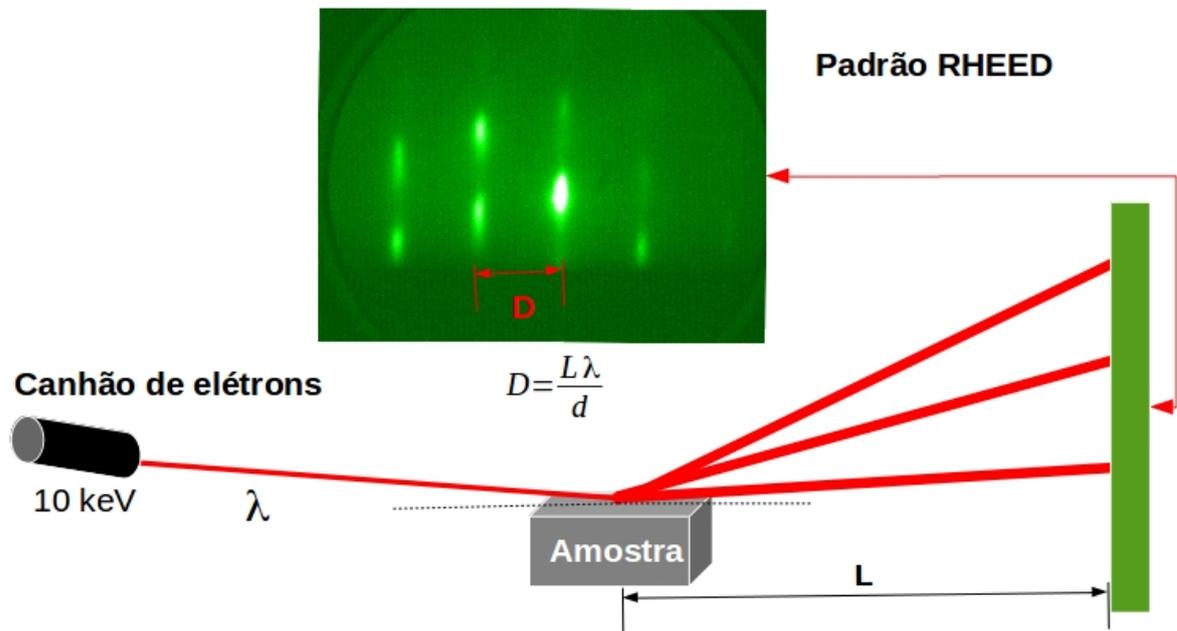


Figura 3.3: Análise da difração de elétrons considerando os elementos geométricos do dispositivo RHEED.

A distância entre uma linha de difração e o centro do padrão de difração (D) e a distância entre a tela e a amostra (L) são geometricamente relacionados por

$$D = L \cdot \tan(2\theta) \quad (3.1)$$

A condição para interferência construtiva, segundo a Lei de Bragg, é dada por

$$2.d.\text{sen}\theta = n\lambda \quad (3.2)$$

onde d é a distância entre planos atômicos paralelos ao feixe de elétrons e λ é o comprimento de onda do elétron. Como o ângulo 2θ é muito pequeno podemos obter uma expressão que relaciona a distância entre planos atômicos com a distância entre as linhas de difração no padrão de difração.

$$d = \frac{L.\lambda}{D} \quad (3.3)$$

Com o auxílio de um software adequado, neste trabalho escolhemos o **ImageJ**, é possível traçar o perfil de intensidade pela posição em pixels nas imagens de RHEED e determinar a distância entre as raias de difração (D). Assim, sabendo o valor da constante de câmara, é possível determinar facilmente os valores das distâncias interplanares (d).

3.3 Difração de Raios x

A técnica de difratometria de raios X-XRD é muito importante quando se deseja a caracterização estrutural e composicional dos sólidos, embora não seja composicional quantitativa. Basicamente, a fonte de raios-x funciona gerando radiação por meio da colisão de elétrons com um alvo metálico de alta pureza. Esta colisão faz com que os elétrons mais internos (camada K) sejam arrancados do átomo; por consequência, elétrons de camadas mais próximas decaem emitindo radiação eletromagnética chamada de raios-x. É comum utilizar um alvo de cobre como fonte de raios X. Quando o alvo é bombardeado por elétrons com energia de 40 keV, devido ao fato do *Cu* possuir uma forte linha de emissão $Cu - K_{\alpha}$, a radiação gerada pela colisão tem um comprimento de onda de $\lambda = 0,15406$ nm. Em um sólido as distâncias interplanares são da ordem de 10^{-10} m o que permite que os raios X sejam usados como sonda eletromagnética da estrutura cristalina [58]. Quando o feixe de raios X penetra em um cristal, ocorre a difração e os elétrons deste sólido são forçados a vibrar devido à oscilação dos campos do feixe incidente. Isso faz com que seja emitida radiação em todas as direções formando um campo de ondas na amostra. Em certas direções, as ondas espalhadas que estão em fase sofrem interferência construtiva, e em outras, interferência destrutiva. Quando ocorre a interferência construtiva do feixe difratado é possível obter informações sobre a estrutura cristalina do material analisado.

Há dois modos de visualizar o espalhamento de raios X por uma estrutura cristalina perfeita, os modelos de Bragg e von Laue. Essas duas maneiras são amplamente utilizadas. Na abordagem de Bragg os planos refletem os raios X de maneira especular e para que haja a difração os raios devem interferir construtivamente. A teoria de von Laue explora a rede recíproca no espaço do vetor de onda \mathbf{K} . A Figura 3.4 mostra esquematicamente o modelo de espalhamento de raios X de Bragg [59].

De acordo com o modelo proposto por Bragg, a condição para que ocorra a interferência construtiva, e por consequência a difração dos raios X pelo cristal, depende da diferença de caminho do raio X incidente e do difratado. Essa diferença de caminho é dada pela lei de Bragg (eq. 3.4) e se for de um número inteiro de comprimento de onda ocorre o fenômeno da difração

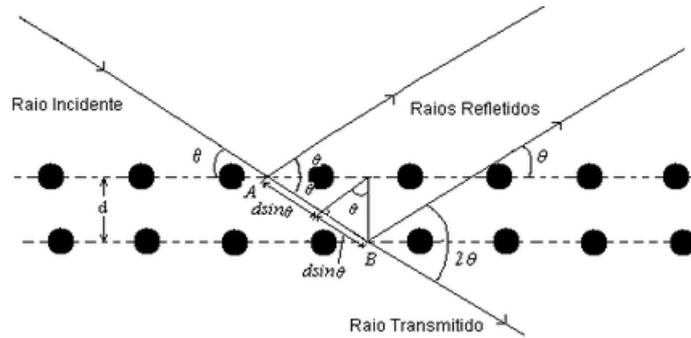


Figura 3.4: Representação esquemática da difração de raios X por um cristal com estrutura bem definida de acordo com a visão de Bragg.

pelo cristal. Desta forma, é possível escrever

$$2.d.\text{sen}\theta = n\lambda \quad (3.4)$$

em que d é a distância entre os planos cristalinos com o empilhamento mostrado na Figura 3.5. Na formulação de von Laue é possível obter a relação entre a rede recíproca e a rede direta para um sólido com estrutura bem definida. Essa relação é dada pelos índices de Miller, frequentemente designados de hkl . Nas equações abaixo é mostrada a relação entre a rede direta e a rede recíproca para três estruturas cristalinas básicas: Cúbica, Tetragonal e a Hexagonal, respectivamente. A partir dessas equações é possível identificar a família de planos cristalinos que difratam a radiação incidente.

$$d = \frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} \quad (3.5)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + h.k + l^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.7)$$

Após a obtenção de um difratograma é imprescindível que este seja indexado, ou seja, os planos cristalinos que estão difratando devem corretamente identificados. Todas as possibilidades devem ser verificadas pois diferentes materiais podem ter mesmas distâncias interplanares embora a família de planos difratantes podem ser diferentes. Figura 3.5 mostra um esquema ilustrativo de um difratograma indexado para um monocristal de GaAs com orientação (111). Como o difratograma foi transladado na vertical a unidade de intensidade é arbitrária (u.a).

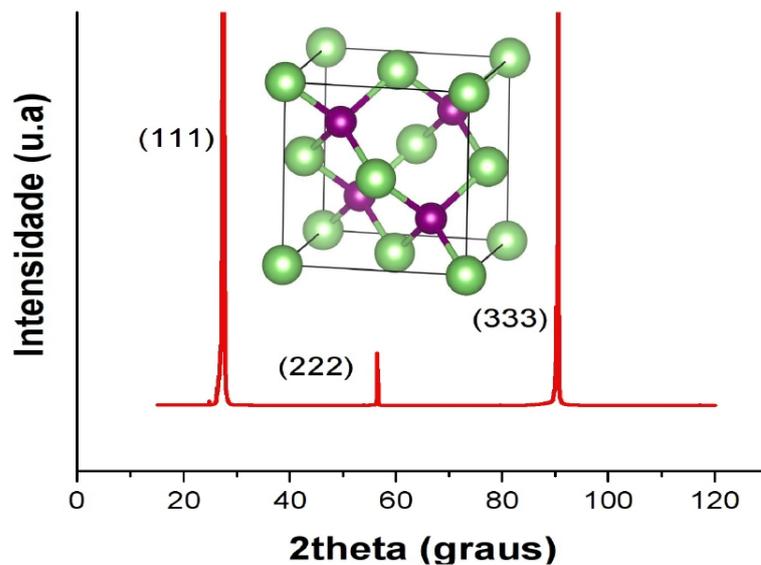


Figura 3.5: Difratograma de raios X para um monocristal de GaAs e representação do plano cristalográfico com indicação dos respectivos índices de Miller, associados aos picos de difração de raios X.

A técnica de XRD também permite estimar a espessura de um filme fino. Para isso, usa-se o método de Scherrer, que permite o cálculo direto da média do comprimento de coerência (L) do cristal (região cristalina livres de defeitos). Esse comprimento é dado por

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos(\theta)}, \quad (3.8)$$

onde nessa equação β é a largura de meia altura da reflexão de posição 2θ , e deve ser considerado em radianos. Para amostras policristalinas, cujo tamanho de grão é muito pequeno, é razoável correlacionar o comprimento de coerência com o tamanho de grão desde que β exceda a divergência instrumental.

3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Microscopia Eletrônica de transmissão-TEM é uma técnica que se baseia na interação de um feixe de elétrons com o material a ser analisado. Basicamente o feixe de elétrons atravessa a amostra difratando na estrutura cristalina e formando um padrão capturado por uma tela ou câmera. É necessário que a amostra tenha espessura da ordem de poucos nanômetros para que o feixe de elétrons a atravesse. No caso de amostras mais espessas é necessário reduzir a espessura para que seja possível a caracterização por TEM. O procedimento inicial é o polimento mecânico e em seguida o desbaste da superfície pela técnica de *ion milling* até que a camada apresente poucos nanômetros de espessura.

Para se obter uma micrografia por TEM, ao emergir da amostra, o feixe passa por uma abertura, na qual somente o feixe transmitido passará pelas outras lentes, cuja função é ampliar a imagem. No modo difração de elétrons (SAED), a corrente da lente objetiva é alterada deslocando o plano focal da imagem para a posição do plano imagem do imagem. Assim, não é utilizada a abertura como feito no modo imagem, sendo gerada a imagem do plano focal no local onde era formada a imagem pela lente objetiva, a qual é amplificada pelas lentes projetoras e não utilizando a abertura, como feito no modo imagem, gerando assim a imagem do plano focal, a qual é amplificada pelas lentes projetoras. A Figura 3.6 (a) mostra um microscópio de transmissão e na Figura 3.6 (b) é mostrado o esquemático da ótica eletromagnética presente no TEM da Figura 3.6 (a) [60].

A principal informação fornecida pelas imagens de TEM são os parâmetros de rede da estrutura cristalina. A análise das micrografias de amostras policristalinas consiste basicamente em determinar os raios dos anéis de difração mostrados na Figura 3.6 (c), pois sabe-se que $R.d = \lambda.L$, em que R é o raio do anel de difração, d é a distância interplanar e $\lambda.L$ a constante experimental, normalmente determinada com o auxílio de uma amostra padrão de ouro [61]. A determinação precisa dos raios dos anéis pode ser realizada com *softwares* específicos para tratamento de imagens. Nesta Tese utilizou-se o *ImageJ*.

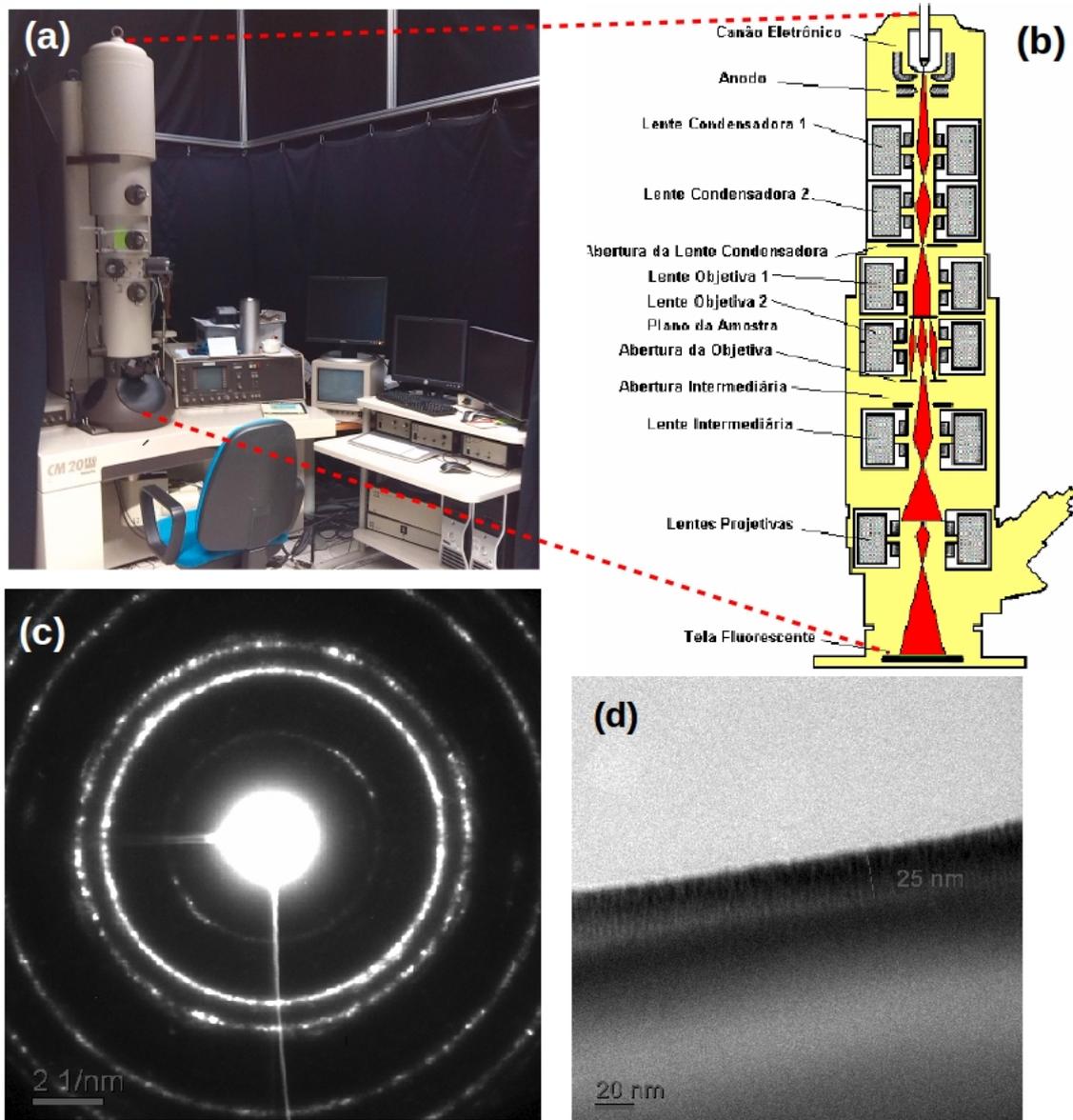


Figura 3.6: Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (a) foto de uma microscópio eletrônico de transmissão (b) esquemático da coluna do microscópio mostrando a ótica eletromagnética usada para focalizar o feixe de elétrons (c) micrografia obtidas no modo difração (SAED) para uma amostra policristalina de Ni-Mn-Ga (d) imagem obtida para um filme fino de Ni-Mn-Ga em seção transversal.

3.5 Magnetômetro de Amostra Vibrante

A caracterização magnética das amostras foi realizada utilizando o magnetômetro de amostra vibrante-VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) do sistema de medidas PPMS (*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 usado na caracterização de materiais em um amplo intervalo de temperaturas e na presença de um campo magnético aplicado. O sistema permite a realização de diferentes tipos de medidas, sendo possível investigar várias propriedades físicas como, por exemplo, resistividade, calor específico e magnetização. O princípio consiste em colocar um material dentro de um campo magnético uniforme \mathbf{H} , assim um momento magnético m será induzido na amostra. Em um sistema VSM, a amostra é colocada dentro de bobinas de detecção, e uma vibração periódica é aplicada. O resultado é a alteração de fluxo magnético o que induz uma tensão nas bobinas, variação essa que é proporcional ao momento magnético da amostra, conforme a equação abaixo.

$$V_{bobina} = \frac{d\phi}{dt} = \frac{d\phi}{dZ} \cdot \frac{dZ}{dt} \quad (3.9)$$

Na Equação 3.8 ϕ é o fluxo envolvido pelas bobinas de detecção, Z é a posição vertical da amostra em relação a bobina e t é o tempo. Para um sinal senoidal imposto à amostra, a tensão induzida na bobina é dada pela equação

$$V_{bobina} = 2\pi f C m A \sin(2\pi f t) \quad (3.10)$$

Na Equação 3.9, C é a constante de acoplamento entre as bobinas, m é o momento magnético DC da amostra, A é a amplitude de vibração e f a frequência de vibração. O campo magnético pode ser gerado por um eletroímã ou um supercondutor que pode gerar altos campos magnéticos. O módulo suporte das bobinas detectoras contém um gradiômetro de primeira ordem e um termômetro para o monitoramento da temperatura na amostra [62]. O VSM usado

neste trabalho tem uma sensibilidade da ordem de 10^{-7} emu. A Figura 3.7 mostra o esquema simplificado de um VSM [63].

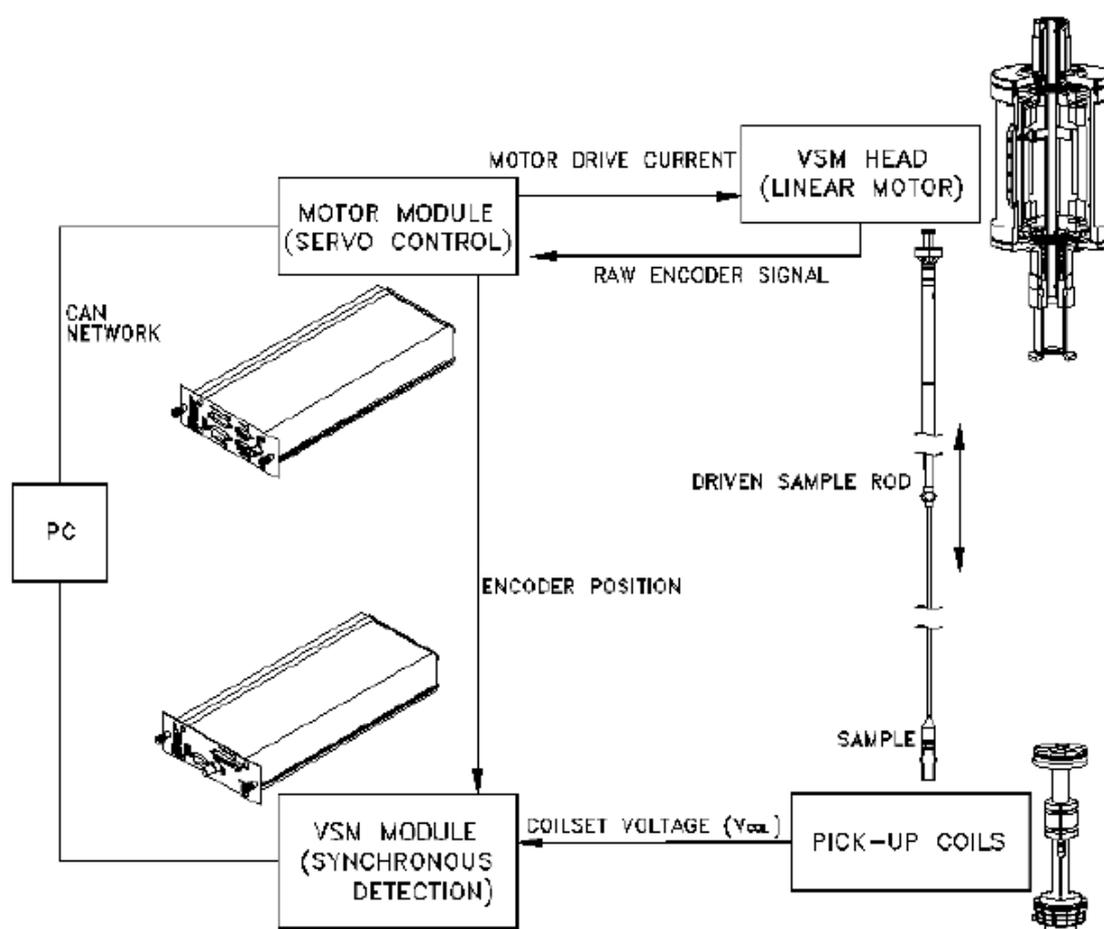


Figura 3.7: Esquema de um magnetômetro de amostra vibrante VSM. Retirado do manual do PPMS/Quantum Design-VSM.

3.6 Espectroscopia de Fotoelétrons

O princípio básico da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) consiste em incidir fótons de raios X com energia $h\nu$ na superfície de um material, de modo que parte da energia é transferida para os elétrons próximos à superfície. Esses elétrons com energias de ligação características E_B , para os diferentes níveis atômicos, são excitados, e alguns são ejetados da superfície do sólido com energia cinética dada por

$$K = h\nu - E_B - \phi \quad (3.11)$$

onde ϕ representa o custo em energia para o elétron vencer a barreira de potencial da superfície da amostra e ser detectada no espectrômetro (função trabalho do espectrômetro). Esse processo é conhecido por fotoemissão. Uma fração desses fotoelétrons é coletada através de um sistema de lentes eletrostáticas e filtros de energia, e posteriormente levadas a um detector/analizador de energia. Todo esse aparato instrumental precisa ficar num ambiente de ultra-alto vácuo para que os fotoelétrons preservem suas energias e tenham um livre caminho médio suficientemente longo para alcançar o detector. Os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética cujos valores discretos estão relacionados às suas energias de ligação nas camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. Essas energias de ligação dos diferentes níveis atômicos são características específicas de cada espécie química. Assim, a espectroscopia dos fotoelétrons fornece uma importante ferramenta para a identificação das espécies atômicas numa superfície. Além disso, uma análise mais rigorosa das intensidades relativas das linhas espectrais, levando em conta os fatores de sensibilidade atômica, permite a quantificação dessas espécies com precisão de mais de 99 %.

Juntamente com o processo de emissão de fotoelétrons, ocorrem outros fenômenos devidos à ionização do átomo (fotoionização). Um destes fenômenos ocorre quando o fotoelétron é emitido de níveis mais internos do átomo ou níveis de caroço, deixando um estado eletrônico vazio (buraco). Eventualmente, pode ocorrer o preenchimento deste buraco, por um elétron de

uma camada superior, juntamente com a emissão de um elétron. Os elétrons emitidos através deste mecanismo são chamados de elétrons Auger. A técnica de XPS é caracterizada como uma técnica de análise superficial com livre caminho médio (λ) muito pequeno. Esse livre caminho médio representa a profundidade de escape do elétron em relação à superfície da amostra (λ é < 10 nm) pois a energia dos elétrons emitidos a partir de uma profundidade t decai exponencialmente segundo a relação $e^{-\frac{t}{\lambda}}$. Para energias cinéticas maiores que 20 eV λ é 2 nm. Na Figura 3.8 é mostrado um típico espectro de XPS obtido para larga faixa de energia para a liga *Ni-Mn-Ga* com a indicação dos picos de emissão característicos do Ni, Mn e Ga.

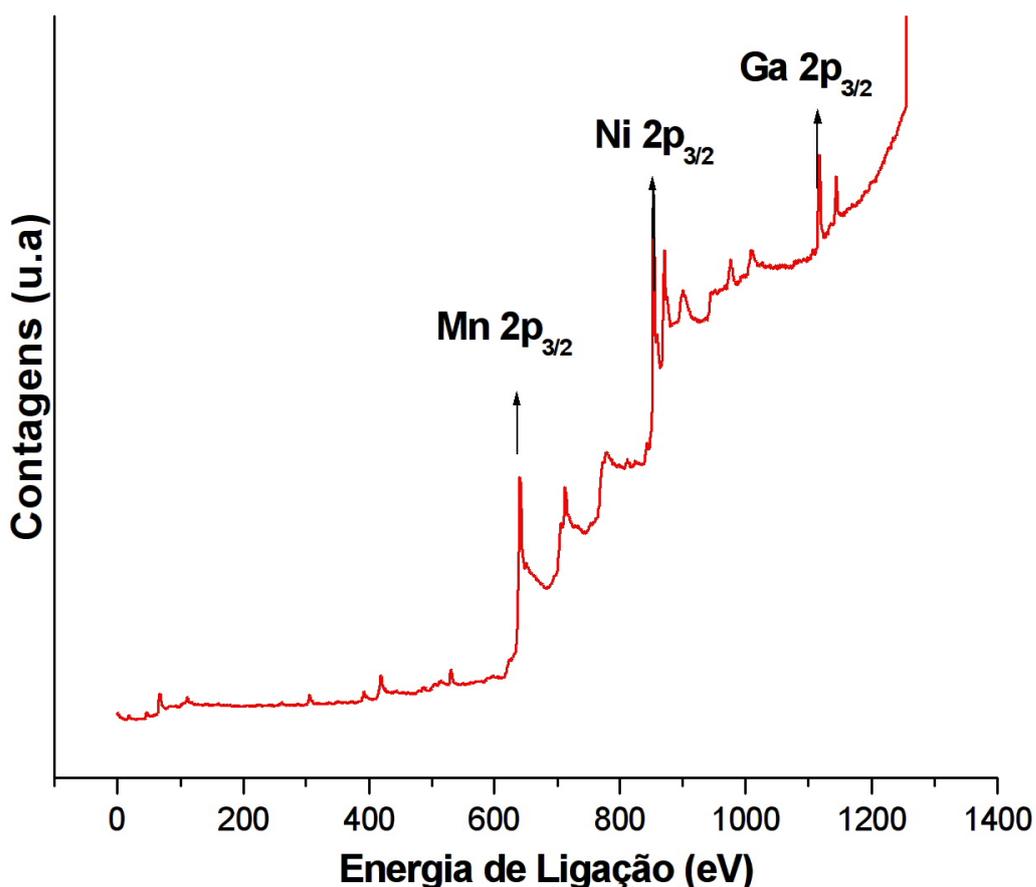


Figura 3.8: Espectro de XPS obtido na faixa de energia de 0 a 1200 eV para uma liga de *Ni-Mn-Ga*.

3.7 Microscopia de Força Atômica

A técnica microscopia de força atômica-AFM é amplamente utilizada na caracterização de morfologia de superfície. Com essa técnica é possível produzir com perspectiva 3D, em alta resolução, imagens de superfícies. O princípio básico consiste em varrer a superfície do material com uma ponta fixada na extremidade de um cantilever de ouro, extremamente flexível, a qual é constituída de poucos átomos. As deflexões da ponta devido às forças interatômicas (menores que 1 nN) entre ponta e amostra, permitem o mapeamento topográfico do material, porque as interações são registradas ponto a ponto durante a varredura lateral (xy) realizada por elementos piezelétricos. As imagens obtidas podem ter resolução em escala atômica, dependendo apenas do arranjo experimental utilizado. As deflexões são registradas pela variação da posição do laser no fotodetector e são medidas com alta precisão. O microscópio de força atômica pode ser operado no modo estático ou modo dinâmico. No modo estático, também conhecido como modo contato ou modo repulsivo, a ponta que está na extremidade do cantilever é colocada em contato com a amostra. Durante o início do contato surge entre ponta e amostra a força de repulsão devido à sobreposição dos orbitais dos átomos da ponta com a amostra [64, 65]. A Figura 3.9 mostra o esquema básico de um microscópio de força atômica.

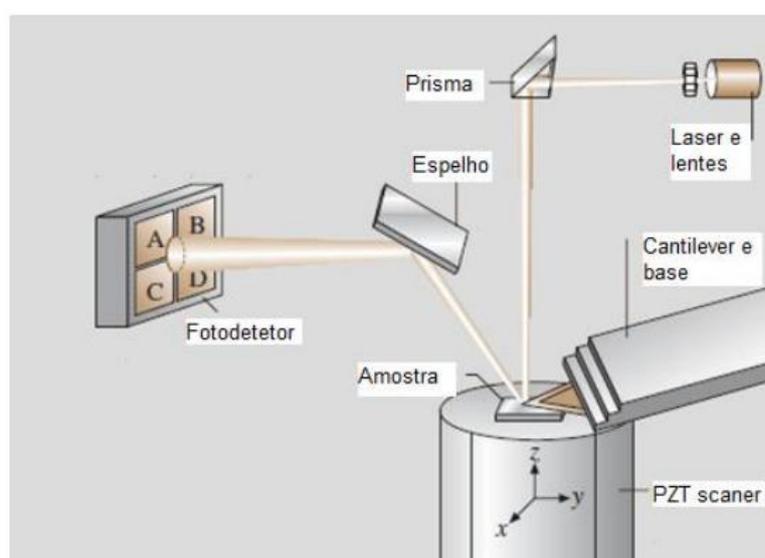


Figura 3.9: Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica. Figura adaptada da referência [63].

Capítulo 4

Resultados e discussão - Crescimento e caracterização de filmes finos de ligas

Ni-Mn-Ga

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais referentes ao crescimento de filmes finos de $NiGa$ e $Ni-Mn-Ga$ sobre GaAs(111)B. Para a liga $Ni-Mn-Ga$ foram crescidos filmes finos com diferentes concentrações de Ni . Esta parte dos resultados está organizada em três seções principais. Na primeira parte serão apresentados os resultados do crescimento de filmes finos da liga $(Ni,Mn)_2Ga$ sobre a camada de acomodação $NiGa$, bem como os resultados da caracterização da liga $NiGa$. Na segunda parte, são apresentados os resultados do crescimento da liga $Ni_{1,9}Mn_{1,2}Ga_{0,9}$. Por fim, os resultados do crescimento para a liga $Ni_{2,8}Mn_{0,6}Ga_{0,6}$. Para todas as ligas será apresentada e discutida a caracterização estrutural (RHEED e XRD), morfológica (AFM) e magnética (VSM). Em casos específicos, a caracterização complementar por TEM será apresentada.

4.1 Preparação dos Substratos e reconstruções da superfície

Antes de iniciar o crescimento das camadas é necessário a preparar o substrato. Neste trabalho foram utilizados dois tipos de substratos comerciais do tipo *epi-ready*; o GaAs(111)B e o GaAs(100). No primeiro tipo, o substrato de GaAs(111)B foi adquirido com a empresa AXT, Inc e possui forma circular, com espessura de $625 \mu m$ e resistividade nominal $\geq 1.10^7 \Omega.cm$. Denota-se por B uma superfície com terminação em átomos de As, no entanto é possível encontrar em substratos comerciais uma superfície com terminação em Ga, denominada tipo A. Além da terminação em átomos de As, o substrato tipo *epi-ready* possui as direções $[0\bar{1}1]$ e $[2\bar{1}\bar{1}]$ como referência, ou azimutes como também são conhecidas, e perpendiculares entre si. A função dos azimutes é constituir-se em uma referência de superfície nas análises de RHEED durante os crescimentos das camadas, tornando possível a orientação das amostras na câmara MBE. A Figura (a) mostra a estrutura cristalina do GaAs com duas direções cristalográficas equivalentes indicadas ($[0\bar{1}1]$).

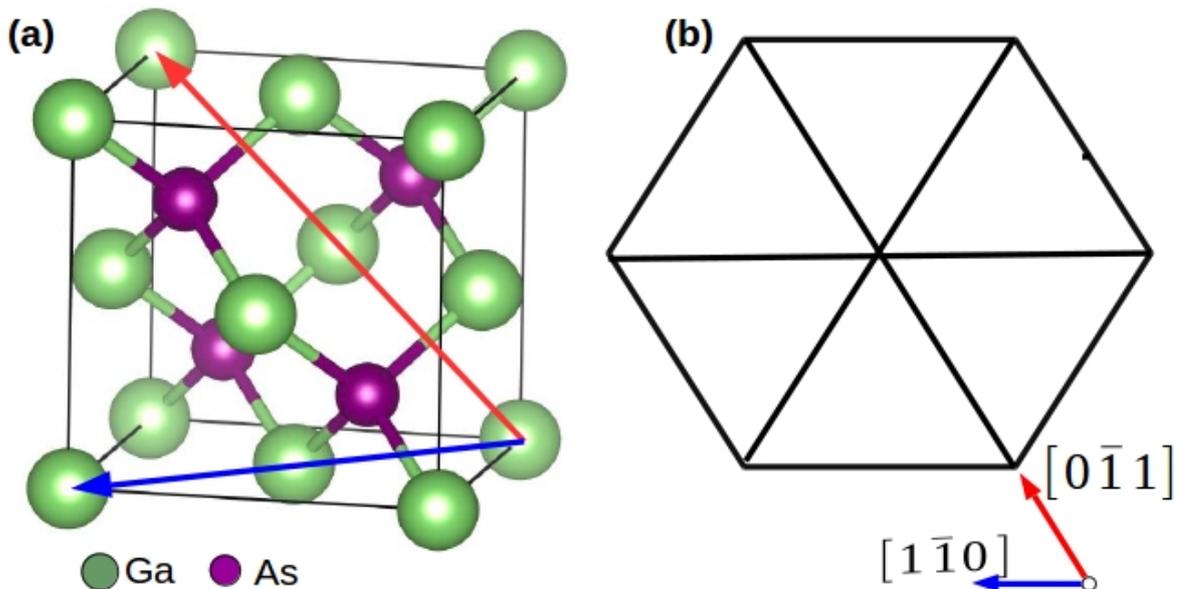


Figura 4.1: (a) Estrutura cristalina do substrato de GaAs. São indicadas nessa estrutura duas direções que fazem parte do plano (111). (b) superfície com simetria hexagonal formada quando o substrato possui orientação (111) perpendicular ao plano. A estrutura cristalina foi gerada no programa VESTA.

Na superfície de cristais cujas ligações químicas são de origem covalente, há um grande número de ligações pendentes (*dangling bonds*) devido aos átomos estarem sem vizinhos próximos, o que deixa a superfície energeticamente instável. Por conseguinte, para que haja a minimização da energia de superfícies, ocorre o preenchimento dessas ligações com átomos das camadas mais externas. No caso do GaAs, com superfície tipo B, o rearranjo ocorre devido à presença de átomos de Ga com ligações covalentes livres, e a saturação dessas ligações na superfície leva a hibridização dos orbitais ocorrendo a ligação química entre os átomos da superfície. O processo de minimização da energia de superfície leva ao que é conhecido como reconstrução, pois faz com que os átomos ocupem posições antes inexistentes [66,67]. O deslocamento atômico devido à reibridização também pode ocorrer nas superfícies em formação, ou seja, durante o crescimento das camadas. A Figura 4.2 mostra a vista 3D do corte da superfície (111) do GaAs. É indicada na figura a direção [111], bem como as direções paralelas a esse plano. A terminação em As evidencia que a superfície é do tipo B [68].

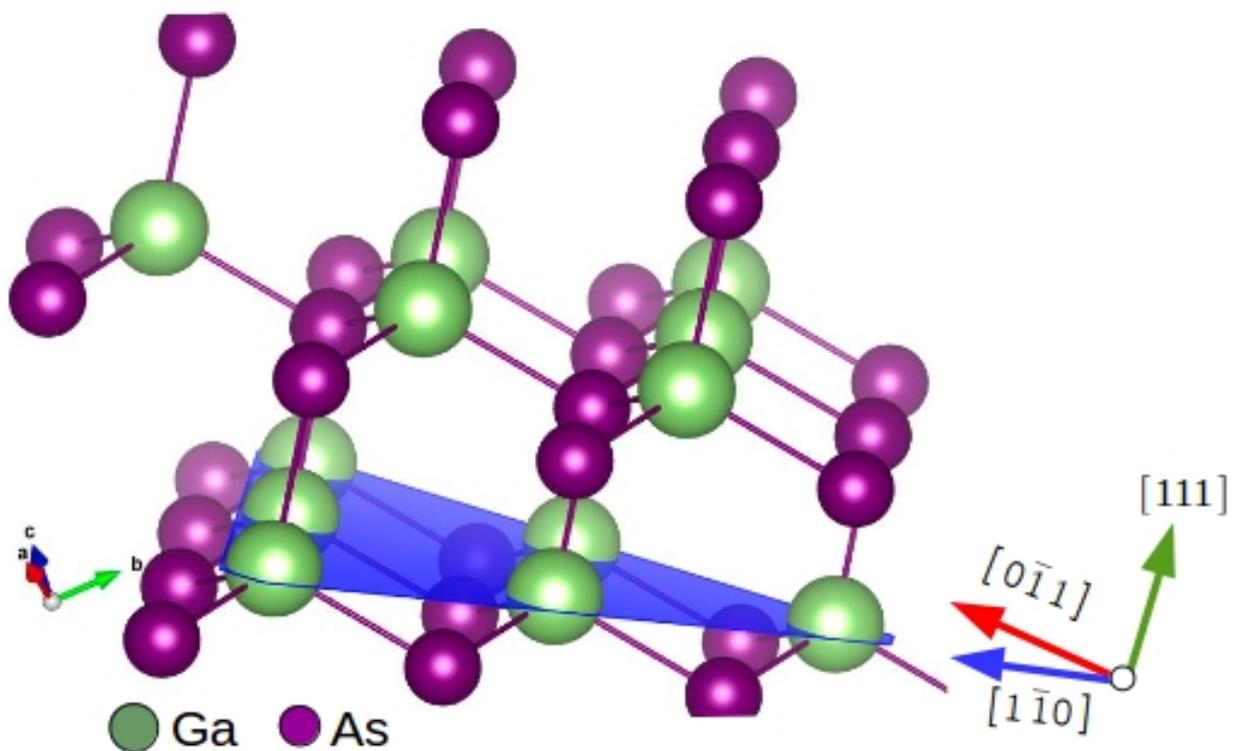
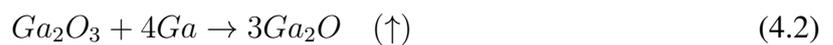


Figura 4.2: Vista 3D da superfície (111) do GaAs mostrando a terminação em Ga. A saturação de ligações pendentes nos átomos de As pode levar a reconstrução da superfícies. A estrutura cristalina foi gerada no programa VESTA.

Os substratos comerciais de GaAs são protegido por uma camada de óxidos de Ga e As (predominantemente, Ga_2O_3 e As_2O_3 e AsO), com espessura de 4nm. Antes de iniciar os crescimentos das camadas é preciso remover o óxido superficial. O procedimento adotado é a dessorção térmica na câmara MBE/UHV. Primeiramente, ocorre a sublimação dos óxidos de As presentes na superfície bem como fases mais voláteis encontrados em camadas mais internas, como por exemplo AsO . Tipicamente, a temperatura para essa primeira sublimação está em torno de 150 °C. Ao passo que a temperatura aumenta, mais reações de sublimação ocorrem, o que permite escrever para altas temperaturas as reações 4.1 e 4.2 [69]. A primeira reação ocorre em torno de 300 °C e mostra que o óxido estável de As reage com o GaAs formando óxido de Ga e sublimando As. A segunda reação mostra a formação do óxido instável Ga_2O a partir do óxido formado na primeira reação. Devido à instabilidade dessa fase, esse produto é facilmente sublimado a uma temperatura em torno de 500 °C. Nas duas reações, o símbolo \uparrow representa o produto sublimado .



Em processos de crescimento de camadas em MBE, utiliza-se a técnica de RHEED *in situ* para monitorar a completa dessorção das camadas de óxido. O procedimento consiste em aquecer o substrato até a temperatura em que seja possível ocorrer a total dessorção. De acordo com trabalhos prévios na câmara MBE utilizada nessa Tese, para os substratos de GaAs (111)B a completa sublimação das camadas de óxido ocorre a 580 °C [52]. O monitoramento *in situ* também permite analisar a condição da superfície após a dessorção dos óxidos, uma vez que a qualidade e o padrão das raias de difração infere sobre a rugosidade e as reconstruções presentes, respectivamente.

A Figura 4.3 mostra o padrão de difração RHEED para o substrato de GaAs(111)B após a completa dessorção dos óxidos à temperatura de 580 °C. As imagens foram obtidas com o feixe

de elétrons incidindo nos dois azimutes de referência do substrato. A presença de raias praticamente contínuas sugere que a rugosidade é muito baixa, o que é esperado para esse tipo de substrato monocristalino. Porém, nota-se a presença de regiões mais pontuais que são chamadas de *pits* ou poços rasos na superfícies. A origem desses poços deve-se ao processo de exposição do substrato a altas temperaturas e, conseqüentemente, as reações químicas 4.1 e 4.2 [69].

Além das informações sobre padrão de poços rasos (*pits*) e a rugosidade de superfície, as imagens de RHEED mostradas na Figura 4.3 permitem observar quais tipos de reconstruções estão presentes após a total dessorção térmica dos óxidos. As reconstruções observadas nas imagens RHEED, tem como assinatura a presença de linhas intermediárias de menor intensidade entre as raias dos máximos de difração, ou a ausência delas. De acordo com o que é mostrado na Figura 4.3 a reconstrução é do tipo $(1 \times 1)_{HT}$ e está de acordo com o que é mostrado no trabalho de Woolf *et al* [67] para uma superfície de GaAs(111)B. O subíndice *HT* faz referência a fase de alta temperatura. Entretanto, é possível que haja mais fases de reconstrução durante o aquecimento do substrato como encontrado no trabalho de vários autores [67, 70, 71]. Trabalhos anteriores de limpeza do GaAs(111)B realizados nessa mesma câmara MBE também são referências nesta Tese [52].

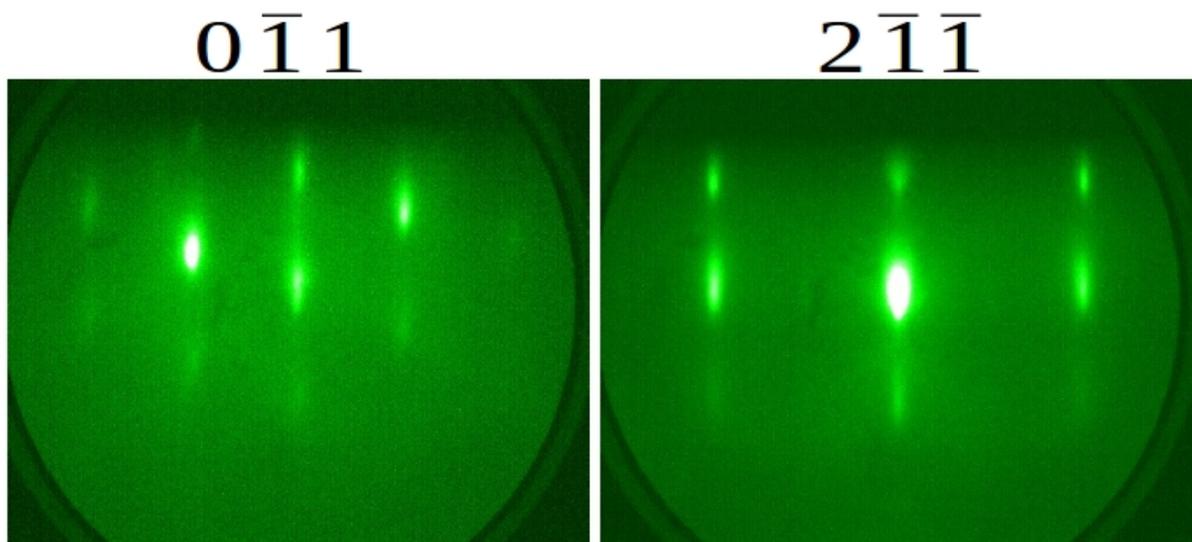


Figura 4.3: Padrões de RHEED mostrando as raias de difração para o substrato de GaAs(111) à temperatura de 580 °C, com o feixe de elétrons incidindo ao longo dos azimutes $[0\bar{1}1]$ e $[2\bar{1}\bar{1}]$. Observa-se a reconstrução de superfície $(1 \times 1)_{HT}$ que ocorre a altas temperaturas.

Para os substratos de GaAs(001)B o corte é paralelo aos planos (001). Sobre esses substratos foram previamente crescidas camadas epitaxiais de AlAs e InGaAs que serão usadas como camadas de sacrifício para a liberação dos filmes finos da liga Ni-Mn-Ga. Essas amostras foram usadas nos estudos das propriedades físicas dos filmes sem a interação com o substrato; condição conhecida com “*free-standing*”. Mais detalhes sobre essas camadas e o processo de remoção dos filmes serão apresentados no capítulo 5 na seção 5.2.

Assim, o processo de dessorção térmica dos óxidos da superfície do GaAs(111)B, observado pelo monitoramento *in situ* pela técnica de RHEED, mostrou que o substrato possui superfície de alta qualidade mesmo com a presença dos *pits*, isso devido as de raias de difração serem quase contínuas. Também observou-se que a reconstrução da superfície é $(1 \times 1)_{HT}$ não sendo observadas outras reconstruções durante o aquecimento do substrato.

Nesta tese, os substratos monocristalinos de GaAs(100) foram fornecidos pela Universidade Tecnológica de Chemnitz- Alemanha e são utilizados na produção de nanomembranas enroladas (*rolled-up structures*). Neste caso o corte para que se obtenha a orientação (001) é feito perpendicular a direção [001]. Além da mudanças na orientação esses substratos possuem epicamadas semicondutoras de InGaAs e AlAs previamente crescidas em por MBE. No caso dos substratos de GaAs (111)B a temperatura utilizada para a dessorção da camada de óxido foi de 580 °C, mas como os substratos de GaAs (001) possuem epicamadas, a temperatura máxima dos substratos, para que não haja degradação durante a dessorção do óxido presente na camada mais externa, (InAlAs) foi de 150 °C. A correta preparação dos substratos de GaAs, ou seja, a eliminação total das camadas de óxido, influencia diretamente a cristalinidade das amostras produzidas.

4.2 Crescimento dos filmes finos da liga *NiGa*

Para que seja possível o crescimento da camada de acomodação e inibidora de reatividade química *NiGa*, uma estratégia utilizada foi buscar a estequiometria de superfície na proporção Ni:Ga em 50:50 ajustando os fluxos das células. Ou seja, encontrar a temperatura de cada célula que proporcione epitaxia da liga na proporção desejada. Inicialmente, a estratégia adotada foi consultar as informações a respeito da pressão de vapor em função da temperatura fornecidas pelo fabricante para as células de efusão. Para efetuar essa calibração foram adotadas as temperaturas de partida para a célula de Níquel (T_{Ni}) e para a células de Gálio (T_{Ga}) iguais a $T_{Ni} = 1330$ °C e $T_{Ga} = 750$ °C.

O filme crescido nessas temperaturas arbitrárias de partida foi analisado *in situ* pela técnica de XPS, a fim de se determinar o percentual de cada elemento na liga. Após essa análise foi possível concluir que a temperatura da célula de Níquel deveria ser aumentada e a de Gálio mantida constante, pois o filme apresentou apenas 27% de Níquel. A partir desse ponto, várias temperaturas para a célula de Níquel foram testadas e o resultado é mostrado na Figura 4.4.

Após o ajuste dos fluxos das células foram produzidas amostras na tentativa de obter filmes finos com alta qualidade e monocristalinos. Para isto, como procedimento padrão, a temperatura do substrato (T_s), após a dessorção da camada de óxido nativo, foi mantida em 200 °C. Essa temperatura foi escolhida com base em trabalhos encontrados na literatura [72, 73]. Após o crescimento foi realizado um tratamento térmico à temperatura de 300 °C por 15 minutos com o objetivo de melhorar o ordenamento estrutural dos filmes. Todos esses procedimentos, desde a remoção da camada de óxido passando pelo crescimento e posteriormente o tratamento térmico, foram monitorados pela técnica de RHEED, *in situ* em tempo real. Assim, com base na Figura 4.4 foi possível determinar os parâmetros para o crescimento da liga *NiGa*, ou seja, as temperaturas utilizadas no crescimento foram $T_{Ga} = 750$ °C e $T_{Ni} = 1365$ °C.

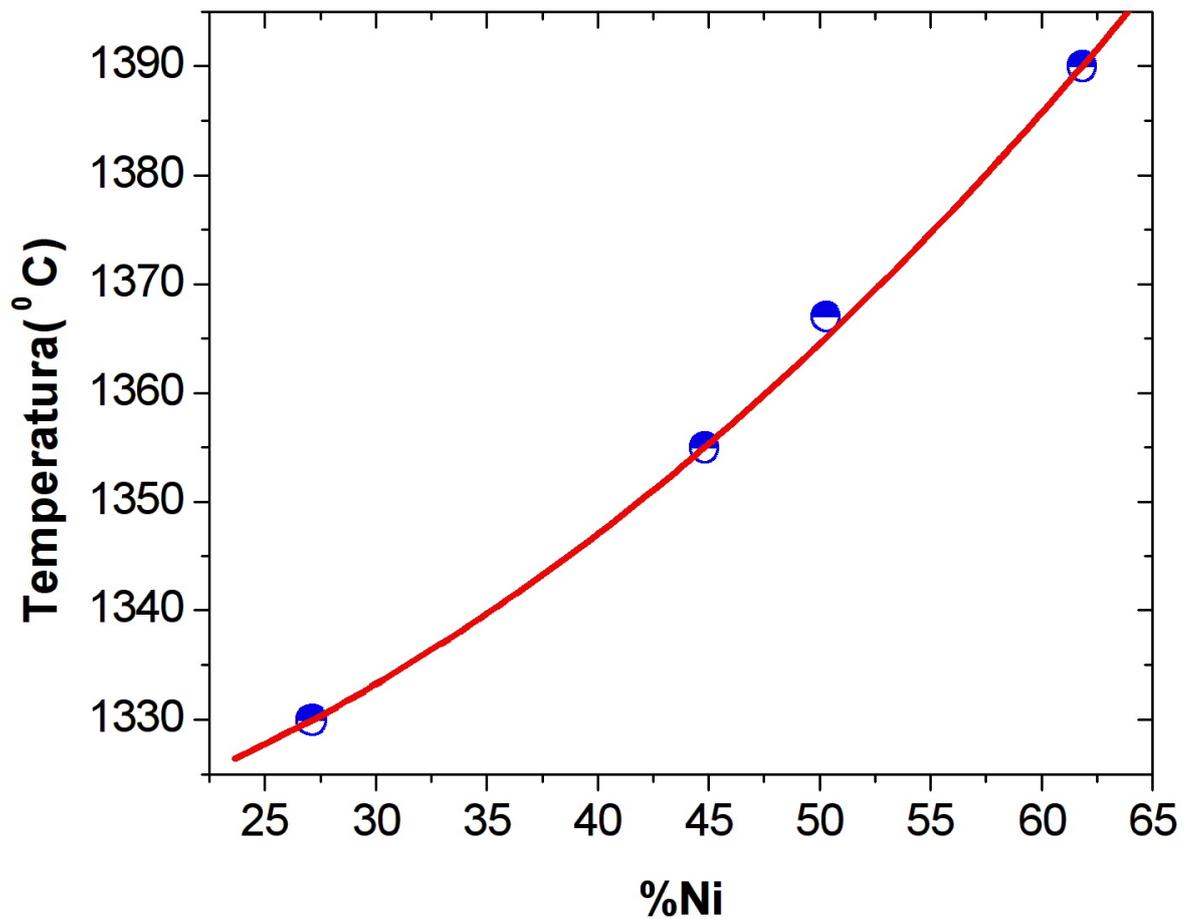


Figura 4.4: Calibração das taxas de evaporação das células de Ni e Ga através da quantificação da estequiometria de superfícies usando análises de XPS. É possível observar a dependência do percentual de Ni na liga NiGa com a temperatura. O comportamento não linear é o esperado, devido à dependência da forma $A.e^{(B/T)}$ para a pressão de vapor.

4.3 Caracterização dos filmes finos de $NiGa/GaAs(111)$

4.3.1 Caracterização Estrutural

A determinação da estrutura cristalina dos filmes produzidos foi realizada pela técnica de RHEED e XRD. Os padrões de difração de RHEED fornecem informações qualitativas sobre a morfologia da superfície e quantitativas sobre a estrutura cristalina da superfície de amostra. As características morfológicas são obtidas facilmente através da observação direta das imagens coletadas pela câmara CCD. Neste trabalho a análise estrutural foi realizada com um RHEED Sataib de 10 kV. Porém, para uma correta interpretação dos padrões RHEED, visando obter informações sobre a estrutura cristalina da amostra, é necessário estabelecer uma relação entre as distâncias entre raias de difração obtidas nas imagens dos padrões RHEED e as distâncias entre os planos atômicos da amostra.

A Figura 4.5 (a) e (b) mostra as imagens de RHEED da superfície do GaAs após a remoção da camada de óxido. Os padrões mostram claramente as linhas de difração que indica a presença do GaAs(111)-B. Caso a camada de óxido não seja totalmente removida, ou parcialmente removida, os padrões mostrados na Figura 4.5 (a) e (b) teriam fundo difuso, sem nitidez nas raias de difração. Nas imagens mostradas, o feixe de elétrons incide ao longo dos azimutes $[0\bar{1}1]$ e $[2\bar{1}1]$ respectivamente. Isto é possível porque o substrato comercial de GaAs(111) possui direções cristalográficas de referência, o que permite a orientação das amostras dentro da câmara da MBE. A partir da análise dessas imagens é possível determinar a distância interplanar d . O software *ImageJ* foi utilizado para determinar a distância entre as raias de difração dos padrões de RHEED. Assim, ao longo dos dois azimutes, $[0\bar{1}1]$ e $[2\bar{1}1]$, os espaçamentos interplanares encontrados para o GaAs são 3,43 Å e 2,02 Å. Ao comparar esses valores com os valores previstos para o GaAs nota-se que as diferenças são inferiores a 2 %. A Figura 4.5 (c) e (d) mostram as imagens de RHEED para a superfície da fase $NiGa$. Estes padrões de RHEED foram obtidos sem que houvesse necessidade de girar a amostra em relação as imagens do substrato, e o procedimento de obtenção das distâncias interplanares foi o mesmo aplicado para o GaAs. Isto fica mais claro nas Figura 4.5 (e), que evidencia que o espaçamento entre as raias do padrão de

RHEED sofre pequenas variações quando comparado ao padrão de difração do substrato.

Portanto, o fato das imagens serem obtidas na mesma posição do substrato, as variações nas distâncias interplanares e nos parâmetros de rede serem muito pequenas (1 %), sugere fortemente a epitaxia desses filmes. Isto não é uma surpresa, pois está de acordo com os resultados relatados para a epitaxia de diferentes ligas de Níquel-Gálio [73].

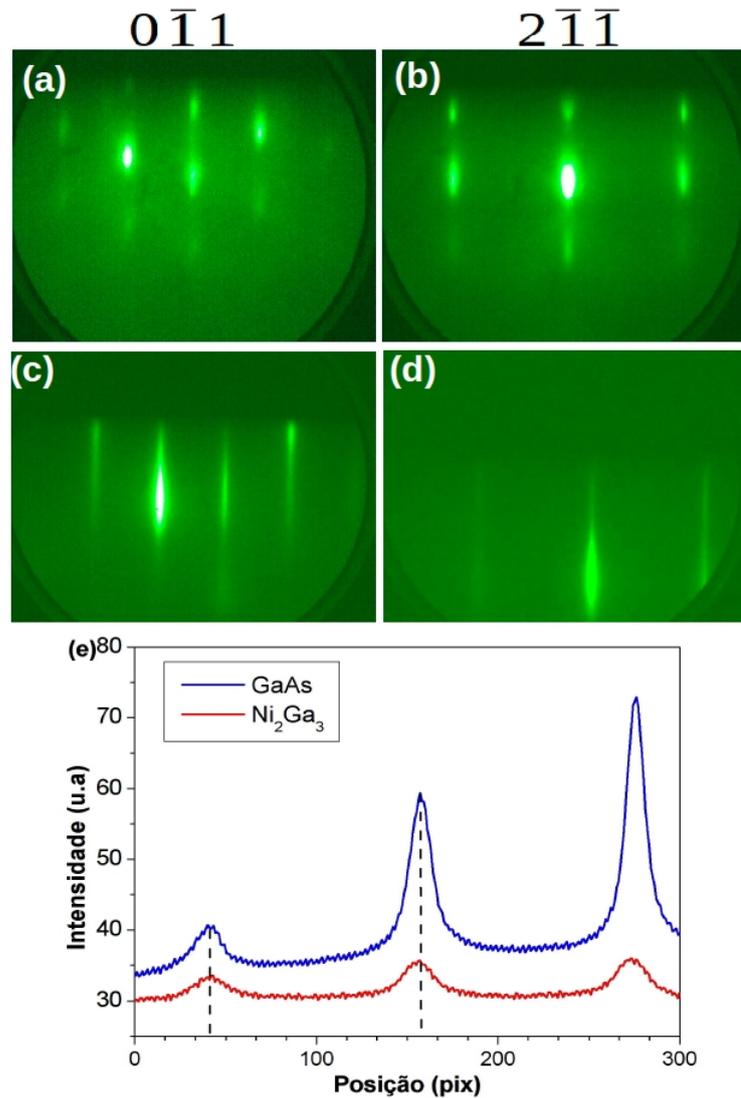


Figura 4.5: (a) e (b) Padrões de RHEED do substrato tipo epi-ready de GaAs(111)B após a dessorção da camada de óxido, obtidos com o feixe incidente ao longo dos azimutes $[0\bar{1}1]$ e $[2\bar{1}\bar{1}]$ a temperatura ambiente. (c) e (d) Padrões de RHEED da liga $Ni - Ga$ obtidos após 20 minutos de crescimento à temperatura de 200 °C, nos mesmos azimutes do GaAs (111). (e) Perfil de intensidade das raias da imagem de RHEED utilizado para calcular as distâncias interplanares d da liga $Ni-Ga$ ao longo do Azimute $[0\bar{1}1]$

Após análise dos padrões de RHEED, as amostras foram caracterizadas pela técnica de XRD como objetivo de sondar todo o volume da liga e identificar a fase estabilizada. As medidas de difratometria foram realizadas no Laboratório de Óptica de Raios-X/UFPR sendo utilizada a geometria convencional $\theta - 2\theta$ com um tubo de raios X de cobre com comprimento de onda característico de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ para a radiação K_{α} . O difratômetro foi operado a 40 kV e 30 mA, na geometria Bragg-Brentano. O intervalo angular varrido foi de 30 a 90° , para o substrato de GaAs (111). A velocidade da varredura utilizada foi de 0,5 graus/min com um tempo de contagem de 8.4 segundos por ponto.

A partir da análise do difratograma mostrado na Figura 4.6 (a), foi possível observar que está presente a reflexão do substrato correspondente ao plano (222) do GaAs, e duas reflexões da liga $NiGa$ que correspondem aos planos (0002) e (0004). Sabendo quais são os planos associados, e usando a lei de Bragg, é possível obter as distâncias interplanares para as duas reflexões mostradas. Os valores encontrados são $2,44 \text{ \AA}$ e $1,22 \text{ \AA}$. Com esses valores e o auxílio da Equação 3.4, é possível encontrar que o valor do parâmetro de rede perpendicular ao plano (111) do GaAs vale $c = 4,88 \text{ \AA}$, característico da fase Ni_2Ga_3 . Na Figura 4.6 (b) é mostrada a relação de epitaxia entre superfície do GaAs(111) e a da liga Ni_2Ga_3 . O azimute $[0\bar{1}1]$ do GaAs é a referência sendo também indicado os planos cristalinos paralelos a essa direção, que são mostrados por linhas tracejadas. Esses planos cristalinos são responsáveis pelas raias de difração observadas na Figura 4.5 (c).

Surpreendentemente o enriquecimento em Ga da camada inicial com estequiometria Ni:Ga em 50:50 ocorre somente após o recozimento em 300°C . Imediatamente após ao início do crescimento da camada o padrão de RHEED do GaAs começa a desaparecer. O recozimento a 300°C realizado após o crescimento recupera o padrão mostrado na Figura 4.5 (c) e (d). Deste modo, o enriquecimento em Ga é determinado pela interação entre a camada e a superfície de GaAs. Não trataremos nesse trabalho da interação entre o GaAs e camadas $NiGa$, mas salientamos a existência de bibliografia sobre o crescimento de nanofios de GaAs sobre camadas de Ni_xGa_y cristalinas em temperaturas levemente superiores a temperatura ambiente [74].

Em resumo, essa caracterização estrutural mostrou que a fase estabilizada tem estrutura cris-

talina hexagonal, monocristalina e com o eixo c do hexágono perpendicular ao plano do filme. A relação de pode ser escrita como (0001)/(111)GaAs com desajuste muito pequeno em relação ao substrato (1%). Esse resultado está em acordo com a literatura pois havia sido reportado no artigo de Guivarc *et al* [72] e mostra que a liga Ni_2Ga_3 pode ser usada como camada de acomodação em substratos de GaAs(111). Estes resultados comprovam nossas hipóteses iniciais para esta etapa do trabalho. Na próxima seção será apresentada a caracterização composicional do filme fino epitaxiado.

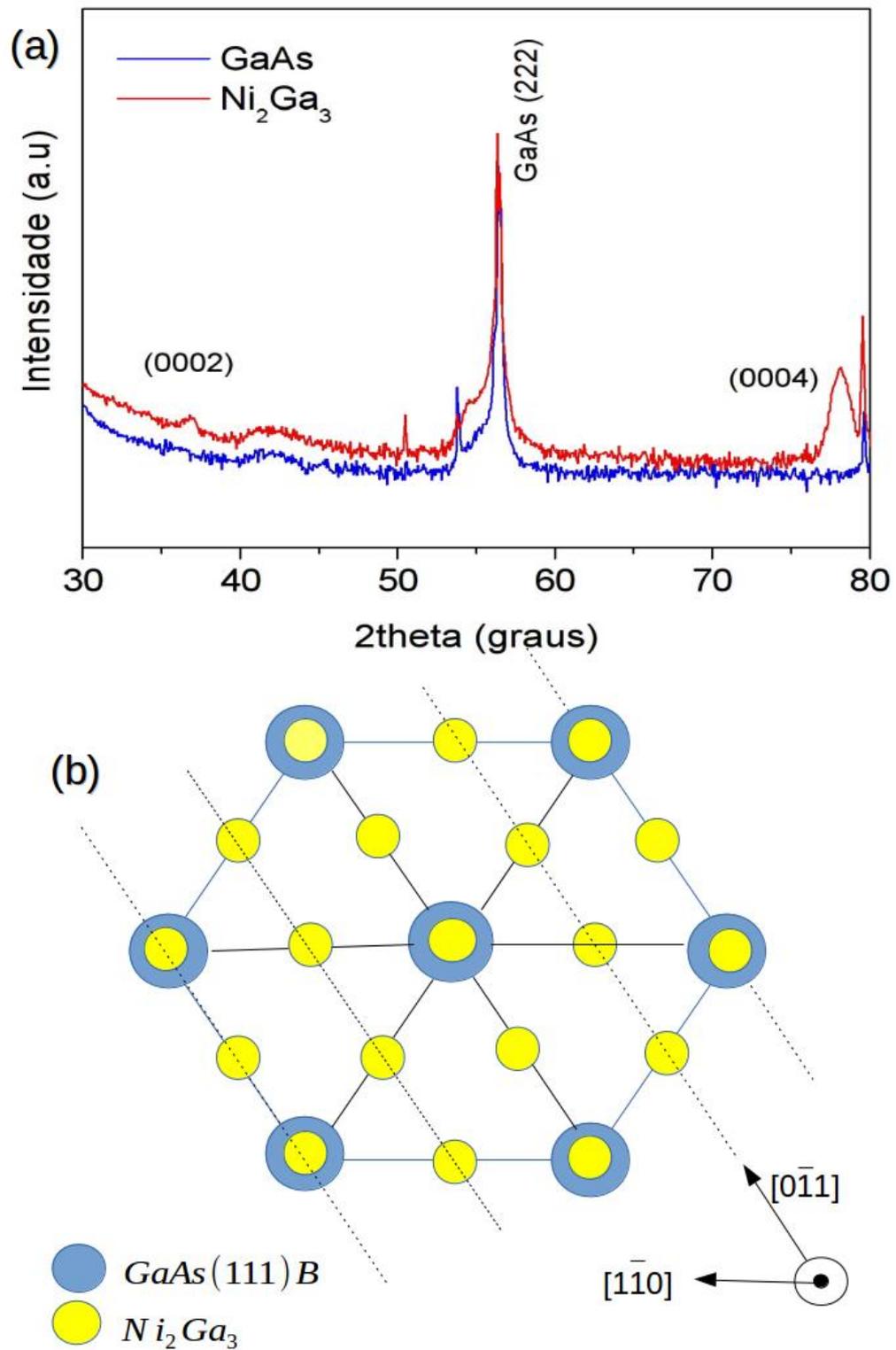


Figura 4.6: (a) Difratoograma de raios X com as reflexões devidamente identificadas, evidenciando a formação da liga hexagonal Ni_2Ga_3 . (b) Ilustração da superfície $[111]$ do substrato de GaAs e sobreposta a ela a superfície $[111]$ da liga.

4.3.2 Caracterização composicional da Liga $NiGa$

As amostras foram analisadas pela técnica de XPS para que fosse possível identificar a composição química da liga. Essa técnica é muito sensível quando se trata de análise estequiométrica de superfície, bem como na verificação de possíveis contaminantes incorporados aos filmes durante o crescimento ou manipulação dentro da MBE.

Neste trabalho, as medidas de XPS foram realizadas usando o equipamento ESCA3000 da VG Microtech equipado com fontes de raios X de Mg ($K_{\alpha} = 1253,6$ eV) e Al ($K_{\alpha} = 1486,6$ eV) e um analisador de energia hemisférico com uma resolução de 0,8 eV para um ângulo de emissão de 45° . As análises de XPS ocorrem dentro de uma câmara de ultra alto vácuo (UHV) com pressão menor que 10^{-9} mbar. O software da fabricante (VG Microtech) com os parâmetros do espectrômetro foi usado para realizar análises da estequiometria superficial das amostras. A identificação dos níveis de energia dos elementos químicos presentes na amostra é feita com o auxílio do Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [75].

A Figura 4.7 mostra os espectros de energia dos níveis de caroço 2p do Ni e Ga para a liga NiGa obtidos com a fonte de Al. A partir da análise desses espectros e com o auxílio de um *software* para tratamento de espectros de XPS, foi possível determinar o percentual atômico de cada elemento no filme. Assim, foi quantificado 50.4 % de Ni e 49.6 % de Ga.

As análises de XPS permitiram concluir que os filmes possuem alto grau de pureza e que a composição difere um pouco da relação estequiométrica 1:1 para o Ni e Ga. A comparação dos resultados de XPS com os resultados da difratometria confirma que a relação estequiométrica que leva a fase sólida Ni_2Ga_3 . Vale a pena ressaltar que a técnica de XPS é sensível apenas à superfície, podendo, em algumas circunstâncias, não refletir a real estequiometria de todo o volume do recobrimento. Em vista a ausência de sinal no espectro XPS correspondente ao As pode-se admitir que são sondadas apenas as camadas superficiais uniformes da liga Ni_2Ga_3 formada.

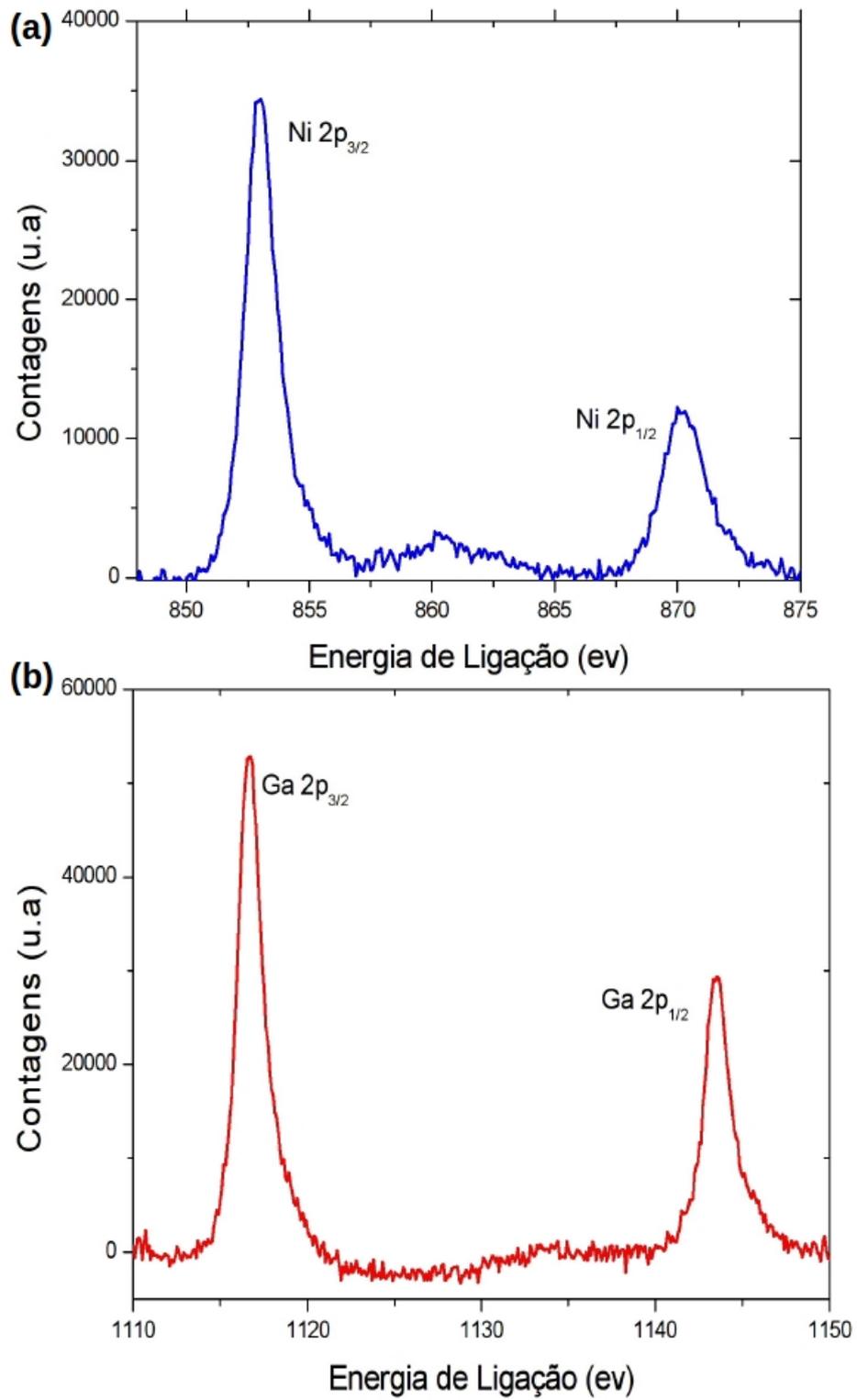


Figura 4.7: Espectro de XPS dos níveis atômicos mais internos, conhecidos como *core level* para (a) Ni 2p e (b) Ga 2p.

4.4 Crescimento de Filmes Finos de $(Ni,Mn)_2Ga$

Demonstrado o domínio da obtenção da epitaxia da camada de acomodação e inibidora de reatividade química, agora já caracterizada, e estabilizada na fase Ni_2Ga_3 , iniciou-se a nova calibração das células de efusão. Isto é necessário porque a célula de Mn entrando em operação altera o balanço de energia térmica no painel criogênico. O objetivo nesta etapa é encontrar uma razão de fluxo que proporcione o crescimento de filmes na proporção de 1:1:1 para Ni, Mn e Ga respectivamente. Com esta razão de fluxo é possível obter uma liga de fórmula em % atômico, $Ni_{33}Mn_{33}Ga_{33}$. Esta liga é ferromagnética e conhecida em fase cúbica como *half-Heusler*.

Com mais uma célula em operação, as mudanças na temperatura da câmara MBE alteraram os fluxos de Ni e Ga inicialmente conhecidos, o que não invalida a calibração anterior sendo possível usá-los como ponto de partida. A alteração dos fluxos é crítica e combinada com o *crosstalk* das células tornou o novo processo de calibração um tanto complicado. Após nova calibração as temperaturas utilizadas para o substrato (T_s) e para as células de efusão são: $T_s = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{Mn} = 820\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{Ga} = 720\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{Ni} = 1285\text{ }^\circ\text{C}$ com um tempo de crescimento de 20 min, e posterior recozimento da amostra por 30 min a $300\text{ }^\circ\text{C}$ com o objetivo de obter melhor ordenamento estrutural.

A razão de fluxo próxima a 1:1:1 foi comprovada por análises *in situ* de XPS, após vários experimentos. Nesta etapa, foi necessário utilizar raios X (K_α) de um eletrodo de magnésio, pois há sobreposição do fotopico característico do Mn(2p) com a linha Auger do Ni quando se usa a radiação da fonte de Al. Essa "contaminação" do espectro para os níveis de caroço 2p do Mn prejudica a quantificação dos elementos na liga, por isso optou-se pela radiação de Mg. Os resultados mostraram que o filme crescido nas condições apresentadas apresenta 38 % Ni, 28 % Mn e 34 % Ga, sendo possível escrever $(Ni,Mn)_2Ga$.

4.5 Caracterização dos filmes de $(Ni,Mn)_2Ga/GaAs(111)$

4.5.1 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural foi realizada por RHEED e XRD, seguindo a mesma metodologia mostrada na seção anterior. Para a obtenção das imagens de RHEED, novamente as direções cristalográficas do substrato foram utilizadas como referência com o feixe de elétrons incidindo ao longo dos azimutes $[0\bar{1}1]$ e $[2\bar{1}\bar{1}]$ do GaAs, como pode ser visto nas Figura 4.8 (a) e (b), respectivamente. Como mencionado anteriormente, a camada de Ni_2Ga_3 foi epitaxiada sobre a superfície GaAs(111)B. Nesse caso, será usada como camada de acomodação devido ao bom ajuste aos parâmetros de rede do substrato. Além disso, essa camada pode atuar como bloqueadora de reatividade química entre filme/substrato.

Os padrões de RHEED para a superfície de Ni_2Ga_3 são mostrados na Figura 4.8 (c) e (d) nos mesmos azimutes do GaAs. Sobre essa camada, previamente caracterizada, e nas condições mencionadas nas seções anteriores, foi então crescido um filme fino de $(Ni,Mn)_2Ga$ à temperatura de 200 °C com um tratamento térmico à mesma temperatura, por 30 minutos. Os padrões de RHEED para $(Ni,Mn)_2Ga/Ni_2Ga_3$ obtidos nos mesmos azimutes do GaAs são mostrados na Figura 4.8 (e) e (f), respectivamente. É possível notar que a qualidade desses padrões não é muito boa, o que é um indicativo de defeitos na frente de crescimento ou alta rugosidade na superfície.

Todavia, é possível notar que a distância entre as raias de difração é preservada. Esses padrões indicam o crescimento de uma camada epitaxial com distâncias interpinares próximas as do GaAs(111) com um parâmetro de rede $a = 4,190 \text{ \AA}$. Além disso, a simetria no plano de Ni_2Ga_3 e $(Ni,Mn)_2Ga$ são equivalentes à superfície (111) do GaAs. Após a análise dos padrões de RHEED, a liga $(Ni,Mn)_2Ga$ foi caracterizada pela técnica de XRD com o objetivo de se obter o parâmetro de rede do filme fora do plano.

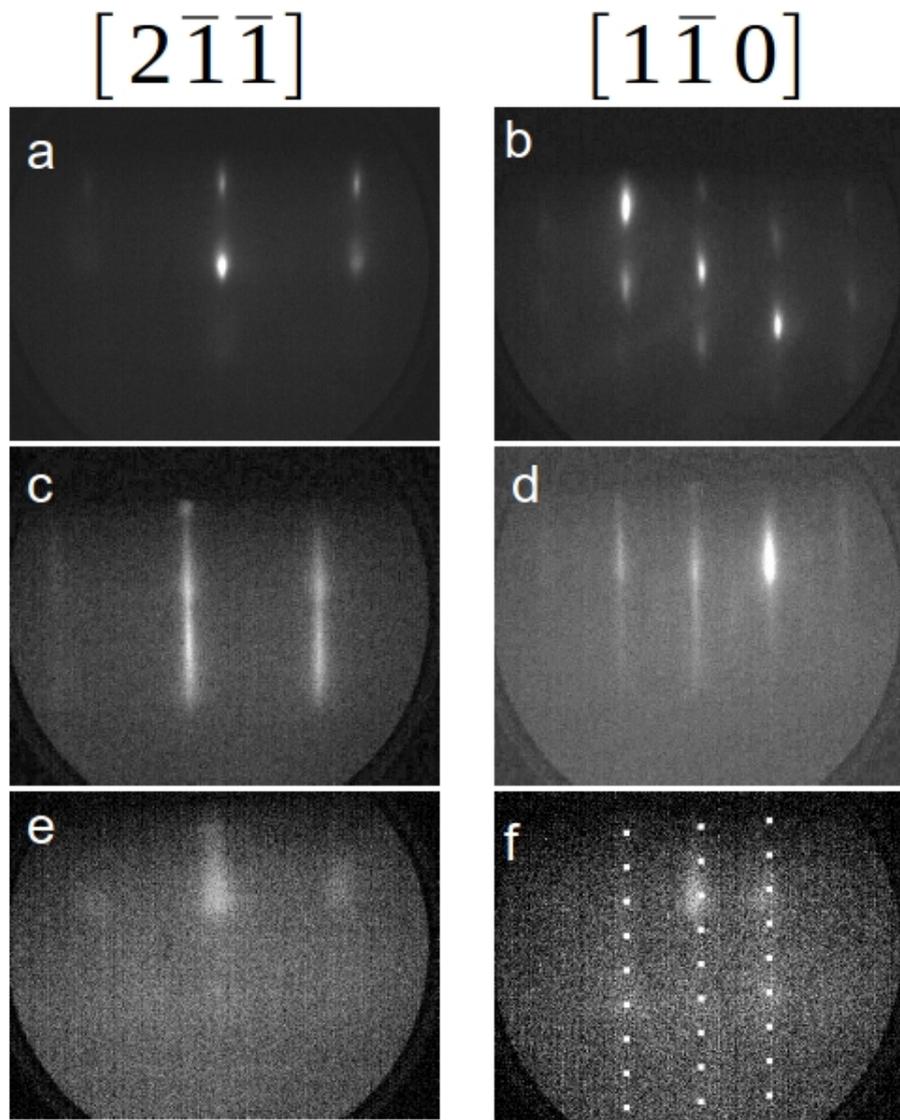


Figura 4.8: Padrões de RHEED (a) e (b) do substrato de GaAs (111), (c) e (d) $Ni_2Ga_3/GaAs(111)$, (e) e (f) $(Ni,Mn)_2Ga/GaAs(111)$ ao longo dos azimutes $[0\bar{1}1]$ e $[2\bar{1}\bar{1}]$ do GaAs(111).

A caracterização por XRD foi realizada em um intervalo angular que variou de 30 a 90 graus, entre as reflexões de Bragg (111) e (333) do substrato de GaAs(111), como mostrado na Figura 4.9 (a). Durante a aquisição dos difratogramas a intensidade de pico das reflexões de Bragg do GaAs (222) foram otimizadas para o mesmo valor, para que seja possível comparar a intensidades das reflexões. Os difratogramas de Ni_2Ga_3 ($\frac{c}{a} = 1,20$) e Ni-Mn-Ga apresentam apenas duas reflexões. As análises de RHEED e XRD são consistentes com as reflexões de Bragg (0002) e (0004) para estruturas cristalinas hexagonais. De acordo com as análises de RHEED, o parâmetro de rede no plano do filme vale $a = 4,190 \text{ \AA}$ e perpendicular ao plano (111) $c = 5,340 \text{ \AA}$, calculado por XRD, então $\frac{c}{a} = 1,27$. Ao comparar a distância interplanar c obtida da reflexão de Bragg (0002) como o valor desse mesmo parâmetro para uma amostra massiva [76], é possível concluir que a deformação é compressiva com $\frac{\Delta d}{d} = -0,1\%$. A Figura 4.9 (b) mostra uma representação esquemática da superfície (111) para essa liga em comparação aos parâmetros de rede do GaAs(111). Convém ressaltar que valores encontrados para os parâmetros de rede por RHEED apresentam desajuste do valor teórico menor que o erro experimental associado a técnica [52].

A orientação cristalina e a relação de epitaxia em relação ao GaAs foram determinadas com base nos resultados das análises de RHEED e XRD. No plano, a relação de epitaxia entre a liga e o GaAs(111) encontrada $(1\bar{1}0)(Ni,Mn)_2Ga$ $(1\bar{1}0) GaAs$, e fora do plano, ao longo da direção [111] a relação é possível observar $(0002)(Ni,Mn)_2Ga(0002)GaAs$. De fato, a simetria pseudo cúbica hexagonal do plano GaAs(111) e razão $\frac{c}{a}$ próxima de $\sqrt{3}/\sqrt{2}$ favorece a coexistência de diversas variantes orientadas em relação ao GaAs(111) [77].

A estequiometria da liga para Ni, Mn e Ga (at.%) encontrada nas análises por XPS está muito próxima do que é reportado para compostos $(Ni,Mn)_2Ga$ estabilizados em fase hexagonal [76]. A liga que denominamos por (Ni,Mn)₂Ga possui uma estequiometria de superfície determinada por análise XPS equivalente a uma liga com composição $Ni_{38}Mn_{28}Ga_{34}$ ou $Ni_{1+x}Mn_{1-x}Ga$ ($x = 0.2$). Nesta composição as características estruturais são compatíveis com $Ni_{33}Mn_{33}Ga_{33}$ (1:1:1), que também possui estrutura cristalina hexagonal como mostrado no estudo de Yueqing Li et al, para filmes finos produzidos por DC magnetron sputtering sobre

substrato de silício [78].

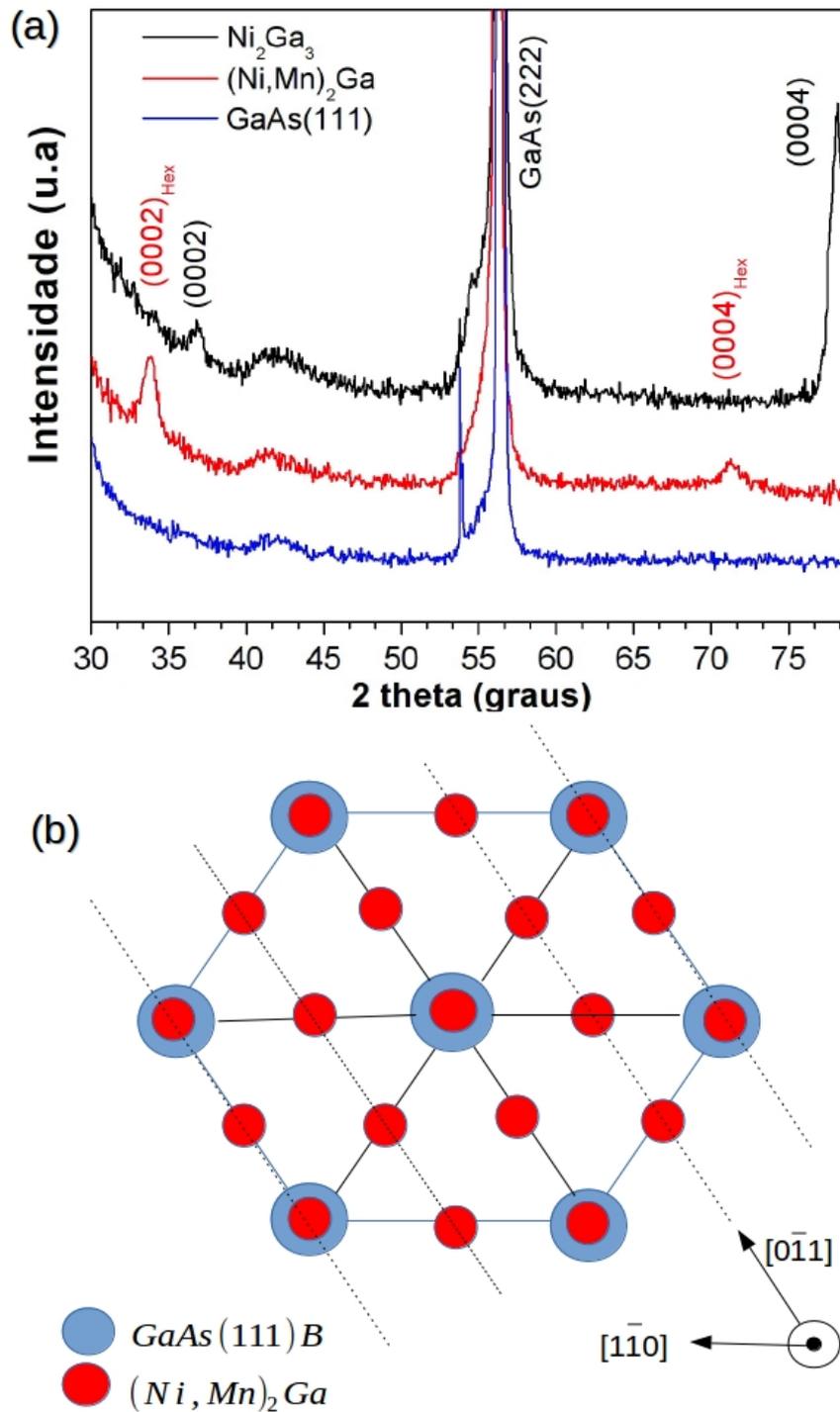


Figura 4.9: (a) Difratoograma das ligas Ni_2Ga_3 , $Ni_{38}Mn_{28}Ga_{34}$ e do substrato de GaAs. Os dados foram transladados na vertical para melhor observação das reflexões de Bragg. (b) representação da superfície formada pelos planos (111) da liga $(Ni,Mn)_2Ga$ em comparação com o substrato de GaAs(111)

4.5.2 Morfologia de Superfície

Para realizar a análise morfológica foi usado o microscópio de força atômica da marca Shimadzu SPM-9500J instalado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME). A morfologia de superfície foi analisada imediatamente após a saída da amostra da câmara MBE para que haja a mínima degradação da superfície a ser observada. A alteração morfológica pode ocorrer, por exemplo, com a formação de óxidos na superfície.

A morfologia da liga $(Ni,Mn)_2Ga$ é mostrada na Figura 4.10 (a) e (b). A superfície apresenta textura granular, o que é mostrado em detalhe na Figura 4.10 (b). Com base nessas imagens nota-se que as partículas maiores crescem a partir da coalescência com partículas menores. Com o auxílio de um programa para análise de imagens de AFM (*Gwyddion*) [79], compatível com vários formatos de imagens de diferentes microscópios, as imagens foram corrigidas (inclinação, ruído e contraste) e, então, foi determinado que a rugosidade da superfície (RMS) é de 5 nm. Além disso, foi extraído o perfil da distribuição de altura mostrado na Figura 4.10 (c), ao longo da linha A-B mostrada na Figura 4.10 (b). Esse perfil mostra a distância entre os vales (pontos escuros) e os picos (pontos mais claro) é de 20 nm.

A análise da morfologia superficial desempenha papel importante na interpretação das imagens *in situ* de RHEED, pois quanto maior a rugosidade menos qualidade se obtém nas imagens, indicando mudanças no regime de nucleação dos depósitos, que pode ser 2D ou 3D [80]. Superfícies com regime de crescimento bidimensional são menos rugosas do que as com regime 3D. A mudança nas imagens RHEED ocorre porque o feixe de elétrons sofre espalhamento ao interagir com a amostra mais rugosa, e normalmente nesses casos as imagens não apresentam linhas contínuas como na Figura 4.8 (c) e (d), mas pontos como na Figura 4.8 (e) e (f). O valor de 5 nm encontrado para a rugosidade é alto considerando que os filmes foram crescidos pela técnica de MBE.

Portanto, as imagens de AFM contribuem para que seja compreendida que o crescimento é basicamente 3D, de acordo com a morfologia apresentada. Esclarece-se também o baixo contraste nas imagens de RHEED mostradas na Figura 4.8 (e) e (f), a falta de nitidez das raias de difração e também o fundo difuso dessas imagens.

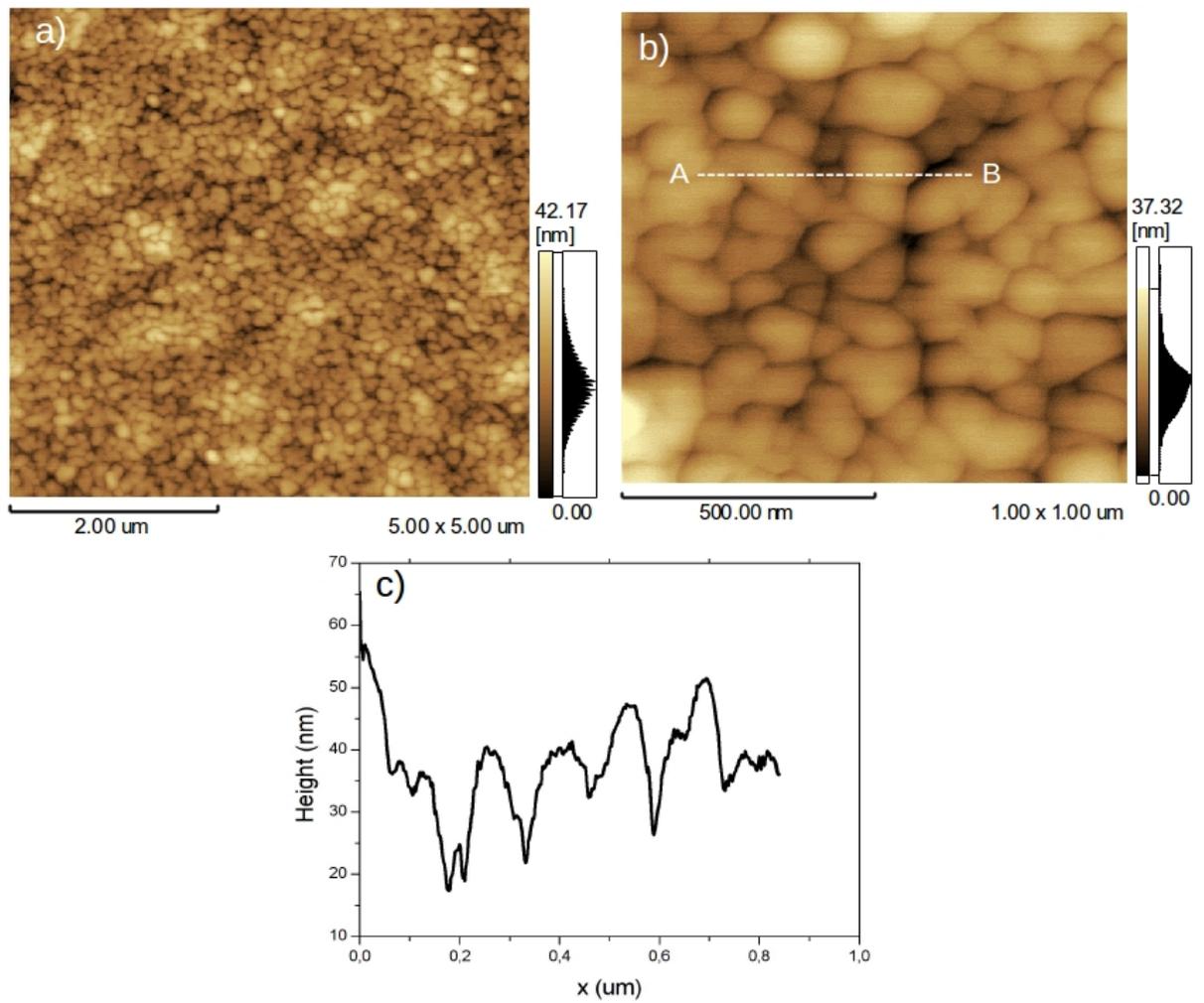


Figura 4.10: (a) Imagem de AFM mostrando a morfologia da superfície da liga ternária $Ni_{38}Mn_{28}Ga_{34}$, (b) morfologia da superfície mostrada no detalhe e (c) perfil de rugosidade ao longo da linha AB

4.5.3 Caracterização Magnética

Finalmente, é apresentada a caracterização magnética para a liga . As medidas foram realizadas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) do sistema de medidas PPMS Evercool II, fabricado pela Quantum Design, instalado no Laboratório de Caracterização Magnética de Materiais da UFPR. O campo magnético (\mathbf{H}) foi aplicado no plano e perpendicular ao plano do filme.

Após a subtração do sinal diamagnético devido à influência do substrato, a caracterização magnética para a liga hexagonal $(Ni,Mn)_2Ga$ é consistente com um comportamento ferromagnético de 5 a 400 K, enquanto que para a liga binária Ni_2Ga_3 a resposta é paramagnética. Na Figura 4.11 (a) são mostradas as curvas de histerese magnética para um filme de $(Ni,Mn)_2Ga$ à temperatura de 10 K, com o campo \mathbf{H} aplicado ao longo das direções [110], [112], e [111] do GaAs. É observado um comportamento típico de material ferromagnético com forte anisotropia magnética de saturação ao longo de diferentes orientações cristalográficas do substrato. Nota-se que para essa liga a anisotropia magnetocristalina, que normalmente é observada em sistemas hexagonais, desempenha papel menos importante que a anisotropia de magnetização de saturação M_s . O valor da magnetização de saturação M_s encontrado vale 720 emu/cm³ para um campo magnético de 30 kOe aplicado na direção [111] do GaAs. Ao passo que, diferentes valores de magnetização de saturação são encontrados para o campo magnético aplicado no plano do filme nas direções [110] e [112].

A variação da magnetização com a temperatura para \mathbf{H} aplicado ao longo dos principais eixos cristalográficos da célula hexagonal é mostrada na Figura 4.11 (b). Claramente, o valor M_s assume valores diferentes para cada eixo cristalográfico com a redução da temperatura. A anisotropia de M_s referente aos diferentes eixos cristalográficos persiste para campos de 90 kOe, sendo reversível quando o filme é submetido a um ciclo térmico (*cooling-warming*) adequado. Isto indica a forte dependência da magnetização com a tensão do filme quando este é resfriado a partir da temperatura ambiente. A diferença entre os coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato é uma possível explicação para essa tensão na rede cristalina. No entanto, as componentes de tensão tem contribuições térmicas e magnéticas que podem ser ativadas por

ciclos térmicos [81]. Para que seja possível compreender melhor os processos de magnetização, a dependência da resistividade longitudinal com temperatura, para um filme de 10 nm de espessura e sem a aplicação de um campo magnético, é mostrada no detalhe da Figura 4.11 (b). Como esperado, a resistividade diminui com a redução da temperatura seguindo uma lei de potência ($\sim AT^2$) para baixas temperaturas, o que é um típico comportamento de metais ferromagnéticos. Entretanto, um complexo comportamento é observado entre 150 e 300 K. Apesar da baixa resistividade residual a 10 K, o comportamento da resistividade a altas temperaturas ainda não está claro até esta data, sendo a hipótese de mudanças estruturas uma possibilidade que precisa ser investigado.

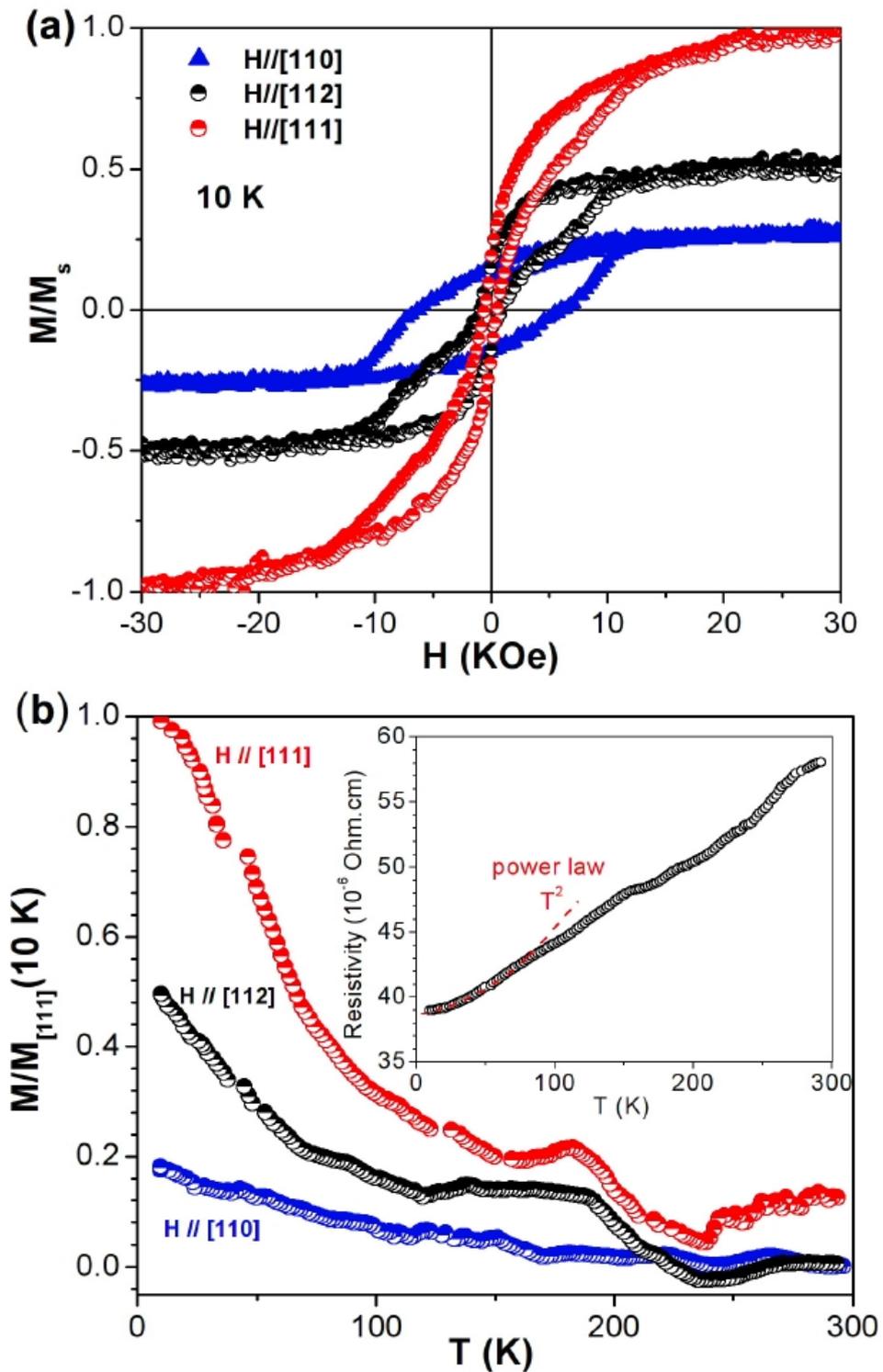


Figura 4.11: Ciclos de histerese magnética para filme fino da liga $Ni_{38}Mn_{28}Ga_{34}$ medidas à 10 K com o campo magnético aplicado das direções cristalográficas [110], [112] e [111] do GaAs (b) dependência da magnetização com a temperatura para um campo aplicado de 40 kOe ao longo dos eixos cristalográficos do GaAs.

As curvas de magnetização em função da temperatura nos protocolos FC-ZFC são mostradas na Figura 4.12, para um campo externo aplicado de 1 kOe. No detalhe dessa Figura é mostrado um curva de histerese magnética no plano do filme à temperatura de 300 K. O plano do filme se torna isotrópico acima de 250 K, ou seja, não há evidência de anisotropia magneto-cristalina, tampouco anisotropia de magnetização de saturação. Abaixo de 275 K é observada a irreversibilidade magnética caracterizada pela separação das curvas FC-ZFC com a evidência de um máximo na curva ZFC em torno de 250 K. Esse comportamento é similar ao que acontece em sistemas Ni-Mn-Ga com estrutura cristalina cúbica, ferromagnéticos e com presença de transformações martensíticas [23]. Por fim, é possível estimar a temperatura de Curie T_c pela extrapolação da curva FC a 5 kOe, o que revela uma temperatura de 470 K.

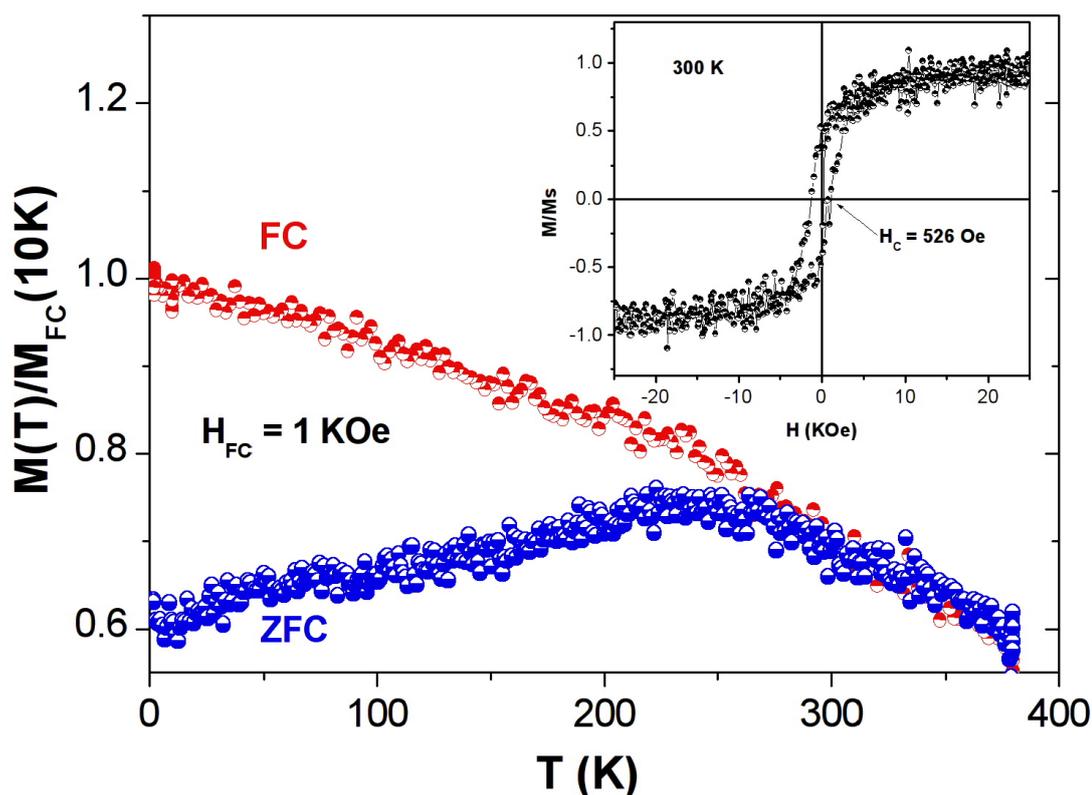


Figura 4.12: Ciclos de magnetização sob protocolos FC e ZFC para um campo magnético de 1 kOe. O detalhe na figura mostra um ciclo de histerese magnética à temperatura de 300 K, com o campo aplicado no plano do filme

Altos valores de anisotropia de M_s para metais de transição e suas ligas é algo incomum, independentemente da temperatura. Assim, é possível assumir que o forte efeito magnetoelástico é ativado em um filme preso ao substrato e contraído ao longo da direção [0001]. Assumindo isso, não é surpreendente observarmos a dependência da coercividade H_c e da razão entre a magnetização remanente M_r e magnetização de saturação M_s com a temperatura, como mostrado na Figura 4.13. A medida que os valores de H_c aumentam com a redução da temperatura abaixo de 250 K e permanecendo constante acima dessa temperatura. A razão $\frac{M_r}{M_s}$ aumenta mais rapidamente a partir da temperatura ambiente até 200 K, aumentando mais lentamente para temperaturas mais baixas o que é esperado para materiais ferromagnéticos. Essas tendências para H_c e $\frac{M_r}{M_s}$ em torno de 250-270 K, que são respectivamente propriedades magnéticas e extrínseca e intrínseca, contribuem para a hipótese envolvendo uma transformação estrutural.

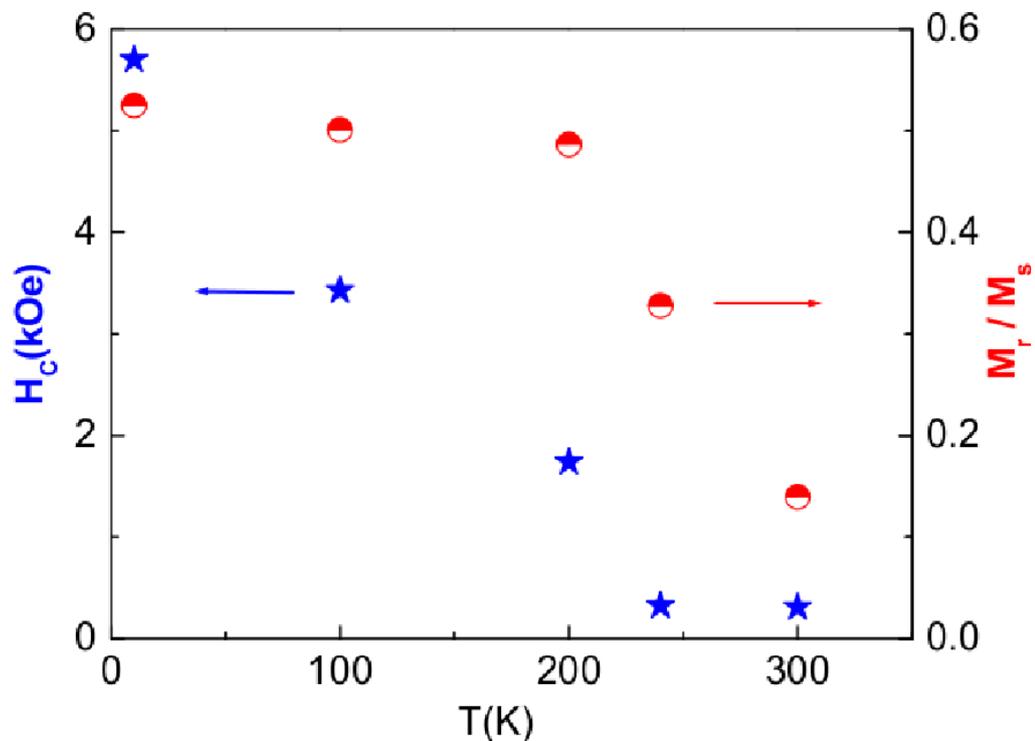


Figura 4.13: Dependência da coercividade (H_c) e da razão entre a magnetização de remanência e a de saturação ($\frac{M_r}{M_s}$). As medidas foram realizadas com a aplicação do campo magnético ao longo da direção [0 $\bar{1}$ 1] do GaAs

Resumidamente, foi mostrado na seção 4.4 o crescimento epitaxial da liga $Ni_{38}Mn_{28}Ga_{34}$ diretamente sobre substratos GaAs(111)B. Estudos teóricos preveem 100 % de polarização de spin para os elétrons ao nível de Fermi, sendo importante na integração com semicondutores do grupo III-IV [82]. A estrutura cristalina foi estudada e identificada como sendo $(Ni,Mn)_2Ga$ em fase hexagonal, o que é relatado apenas para amostras massivas ou filmes finos policristalinos. A relação de epitaxia $(Ni,Mn)_2Ga/GaAs(111)$ é bem definida e consistente com a caracterização magnética. Isso indica também uma forte dependência da tensão no filme quando a temperatura é reduzida. A origem desse comportamento pode estar ligada a diferença entre os coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato. Parte dos resultados desse capítulo são parte de um artigo publicado no periódico *Intermetallics* [83], consolidando desta forma a primeira parte do projeto. Dando continuidade ao que foi proposto, na seção 4.6 uma nova composição de Ni-Mn-Ga será estudada.

4.6 Crescimento de Filmes finos de $Ni_{1,9}Mn_{1,2}Ga_{0,9}$

Nesta seção serão apresentados os resultados do crescimento de filmes finos diretamente sobre substratos de GaAs(111). Antes de cada crescimento, o substrato é preparado dentro da câmara MBE iniciando pela dessorção térmica da camada de óxido presente na superfície do GaAs. Em seguida, o aquecimento do porta amostra é desligado para que o substrato atinja a temperatura de crescimento, conforme o procedimento descrito na seção 4.1, com o monitoramento *in situ* da dessorção da camada de óxido feito pela técnica de RHEED. A temperatura do substrato (T_s) foi mantida em 150 °C para evitar a formação de quaisquer fases indesejadas.

A diferença nesta etapa do trabalho concentrou-se em variar ligeiramente a temperatura da célula de Ni, com o objetivo alterar a composição da liga e aproximá-la da proporção 2:1:1 para Ni, Mn e Ga, respectivamente. Isto significa que a temperatura da célula de Ni deve ser aumentada, e para isso utiliza-se como ponto de partida os resultados apresentados na seção anterior. Uma dezena de experimentos foram realizados para se obter os fluxos na proporção desejada. Assim, foi possível encontrar as temperaturas das células de efusão para os crescimentos subsequentes, sendo estas então mantidas em $T_{Ni} = 1456$ °C, $T_{Mn} = 800$ °C e $T_{Ga} = 747$ °C. O tempo de crescimento é outro parâmetro importante e foi fixado em 50 minutos o que leva a filmes com espessura de até 50 nm (medida posteriormente por TEM). Após a etapa de depósito na câmara MBE, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico, sendo mantidas à 150 °C durante 2 horas para se obter um melhor ordenamento estrutural.

A análise composicional por XPS foi realizada *in situ* imediatamente após a preparação das amostras, o que permitiu definir a proporção correta de cada elemento na liga. Os resultados mostraram que os elementos estão na proporção em % atômico 48:28:23 para Ni, Mn e Ga respectivamente. Assim, com base nesse resultado pode-se escrever $Ni_{1,9}Mn_{1,2}Ga_{0,9}$ ou em percentual atômico $Ni_{48}Mn_{29}Ga_{23}$. Na seção a seguir, será apresentada a caracterização estrutural (RHEED, XRD e TEM), morfológica (AFM) e magnética (VSM) para esta nova composição.

4.7 Caracterização dos filmes de $Ni_{1,9}Mn_{1,2}Ga_{0,9}/GaAs(111)$

4.7.1 Caracterização Estrutural

O monitoramento *in situ* por RHEED foi utilizado para observar possíveis alterações morfológicas durante o crescimento dos filmes finos, e também para determinar os parâmetros de rede no plano do filme. Tomando como referência para o crescimento os azimutes do GaAs(111), as imagens foram obtidas ao longo dos eixos cristalográficos $[0\bar{1}1]$ e $[2\bar{1}\bar{1}]$ mostradas na Figura 4.14 (a) e (b). Os padrões RHEED para a liga foram obtidos após 40 minutos de crescimento, nos mesmos azimutes do GaAs(111), como mostrado na Figura 4.14 (c) e (d) respectivamente. É notável que a relação entre o espaçamento das raiais da difração do filme se mantém nos dois azimutes de referência. A distância interplanar pode ser obtida com a equação $d = 409/D$, neste caso 409 é uma constante de câmara, e D é a distância entre as raiais de difração medida em pixels, obtida traçando o perfil de intensidades da superfície de tal forma que seja englobada duas raiais de difração. Nestes estudos por RHEED a constante foi determinada previamente na tese de doutorado de Alexandre Arins [52]. Foi demonstrado por Arins [52] que o erro associado ao cálculo dos parâmetros de rede a partir das imagens de RHEED, para esta câmara de MBE, é de até 5 %. O programa utilizado nas análises das imagens foi o ImageJ.

Nota-se na Figura 4.14 um fundo difuso e a presença de pontos de difração que indicam uma alta densidade de imperfeições na superfície da frente de crescimento e formação de um filme com alta rugosidade. No entanto, ainda é possível observar a presença das raiais de difração nos mesmos azimutes do substrato, o que pode ser estar associado ao crescimento de um filme fino epitaxial ou com alto grau de texturização. Tomando como referência o azimute $[1\bar{1}0]$ mostrado na Figura 4.14 (d), o valor encontrado para a distância interplanar é 3,52 Å, o que leva a um parâmetro de rede no plano do filme de 5,51 Å. Este valor difere em apenas 2 % quando comparado com o parâmetro de rede do substrato de GaAs (5,65 Å). Assim, o valor calculado com base nas imagens de RHEED, sugere que a estrutura cristalina do filme tem parâmetro de rede próximo ao do GaAs(111), com desajuste dentro do intervalo de confiança da técnica de RHEED, adotado como referência nesta Tese [52].

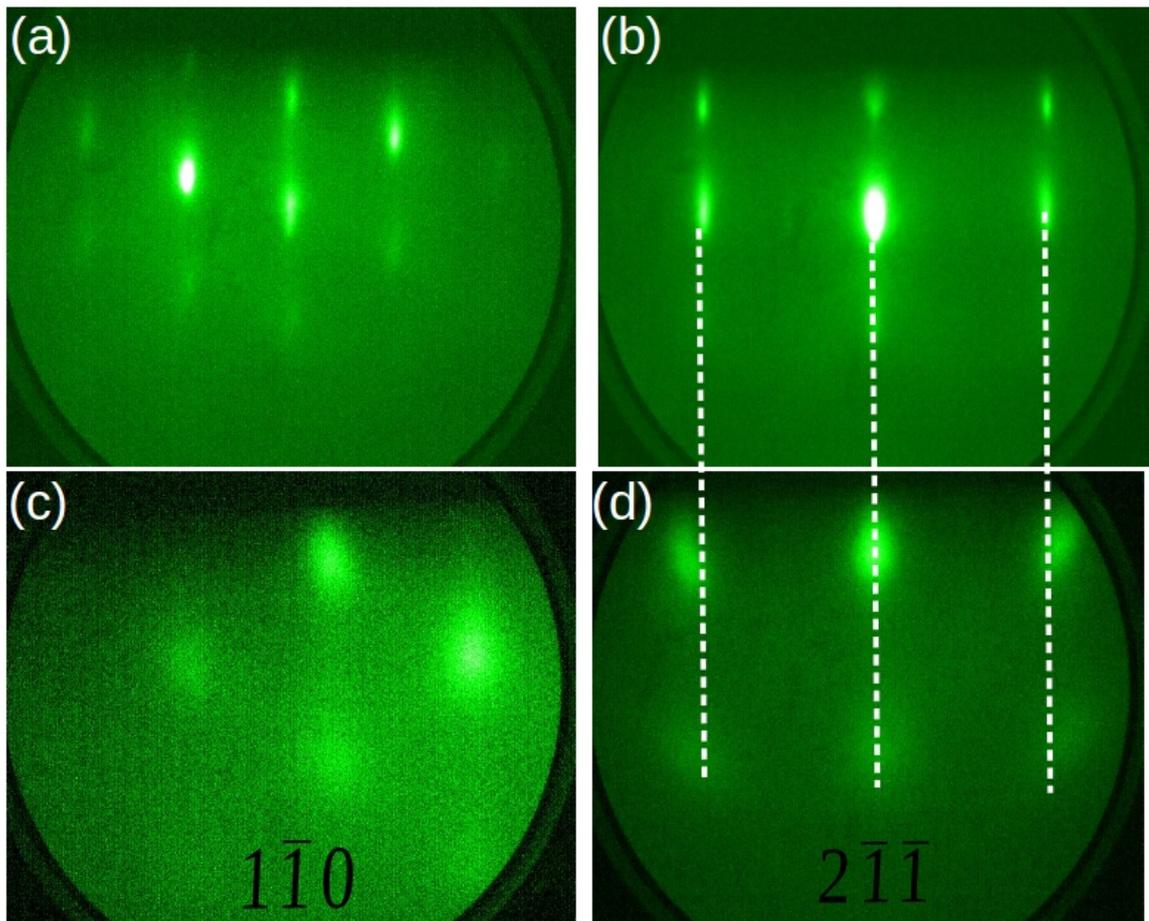


Figura 4.14: Padrões de RHEED do GaAs(111)B após a dessorção da camada de óxido obtidos com o feixe de elétrons incidindo longo do azimute (a) $[0\bar{1}1]$ e (b) $[2\bar{1}\bar{1}]$ (c) e (d) imagens obtidas para a liga $Ni_{1.9}Mn_{1.2}Ga_{0.9}$ após 50 min de crescimento nos mesmos azimutes do GaAs(111)

A caracterização por XRD foi realizada na geometria θ - 2θ , com o intervalo angular (2θ) entre 40 e 80 graus e velocidade de varredura de 0,5 graus/min, sendo usada como referência nessas análises a normalização da intensidade da reflexão de Bragg (222) do substrato de GaAs(111). A intensidade dessa reflexão foi maximizada para que seja possível obter o máximo de intensidade para os filmes, uma vez que quando se compara com o substrato o volume difratante é muito menor.

A Figura 4.15 mostra o difratograma para a liga $Ni_{1,9}Mn_{1,2}Ga_{0,9}$ obtido com raios X característico de Cobre e comprimento de onda $\lambda=1,5406$ nm da linha de emissão $K_{\alpha 1}$. Claramente observa-se duas reflexões que dominam o difratograma. A primeira reflexão que pode ser observada no difratograma corresponde a reflexão de Bragg (222) do substrato de GaAs(111), na posição $2\theta = 56.03^\circ$. A segunda, é uma reflexão mais larga e menos intensa na posição angular $2\theta = 43.5^\circ$ e identificada como a reflexão (220) da fase cúbica atribuída ao filme fino. Na posição $2\theta = 45.5^\circ$ observa-se uma reflexão de baixa intensidade que pode estar associada à fase martensítica correspondente reflexão de Bragg (112). A distância interplanar para a fase cúbica foi calculada com base na reflexão (220) e vale $2,08 \text{ \AA}$, correspondendo a um parâmetro de rede fora do plano do filme igual a $5,88 \text{ \AA}$. O parâmetro de rede calculado apresenta apenas 1 % de diferença quando é comparado a Ni_2MnGa ($a = 5,82 \text{ \AA}$). Este resultado da caracterização estrutural reforça o fato da reflexão em $2\theta = 43.45^\circ$ ser indexada como (220) de uma estrutura cristalina cúbica, e confirma o resultado apresentado na caracterização pela técnica de RHEED, uma vez que os valores estão muito próximos do parâmetro de rede do GaAs ($5,65 \text{ \AA}$).

Quando se compara as duas análises estruturais, nota-se que o valor do parâmetro de rede calculado com base nas imagens de RHEED da Figura 4.14, mesmo sendo mais impreciso devido ao método e a qualidade das imagens, apresenta 5 % de diferença em relação ao valor encontrado na análise do difratograma da Figura 4.15. Ambos os valores estão de acordo com o que é esperado para a fase cúbica, ou com pequena deformação tetragonal das ligas Ni_2MnGa [8, 9, 84, 85]. Nesta análise será considerado o valor das análises de XRD como informação mais confiável, sendo o resultado de RHEED apenas guia na análise da estrutura cristalina.

Conhecendo o parâmetro de rede $a=5,88 \text{ \AA}$, calculado a partir da análise da Figura 4.15 (a), foi simulado o difratograma mostrado na Figura 4.15 (b). As simulações foram realizadas no programa Vesta [86]. Nesse *software* é possível calcular difratogramas para diferentes elementos e compostos. Basicamente, há um banco de dados com os fatores de estrutura atômico para cada elemento, e conhecendo a posição atômica de cada átomo na célula unitária, os parâmetros de rede (a , b e c) e o grupo de simetria, todas as reflexões podem ser facilmente determinadas. A célula unitária utilizada nessas simulações é cúbica com $a = 5,88 \text{ \AA}$ pertencente ao grupo $Fm\bar{3}m$. As posições atômicas para Ni_2MnGa utilizadas foram obtidas do trabalho de Hiroata para Ga, Mn, e Ni, e são: $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ e $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, respectivamente [37].

A Figura 4.15 (b) mostra o difratograma calculado para a liga Ni_2MnGa com parâmetro de rede $a = 5,88 \text{ \AA}$. A simulação foi realizada com os mesmos parâmetros do difratograma experimental (θ - 2θ , λ), e nota-se que a reflexão mais intensa é a (220) observada na mesma posição angular da reflexão experimental. Porém, no difratograma calculado observa-se também as reflexões menos intensas (311) e (400) pois a simulação é para um material policristalino. Essas reflexões são inexistentes no difratograma experimental, o que indica uma camada com alto grau de texturização na direção [110] devido à presença da intensa reflexão de Bragg (220). Todavia, a fraca reflexão (112) atribuída à fase martensítica sugere a possível coexistência de fases (Fig 4.15 (a)).

Desta forma, os resultados obtidos das análises de RHEED e XRD indicam a formação de uma camada com alto grau de texturização e com parâmetro de rede próximo ao do GaAs(111). Diversos trabalhos que também mostraram ligas com as mesmas características composicionais e estruturais, inclusive a coexistência de diferentes fases estruturais [84, 87–89]. Como investigação complementar da estrutura cristalina, uma vez que as informações de RHEED são imprecisas, foi realizada a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e os resultados são mostrados da Figura 4.16.

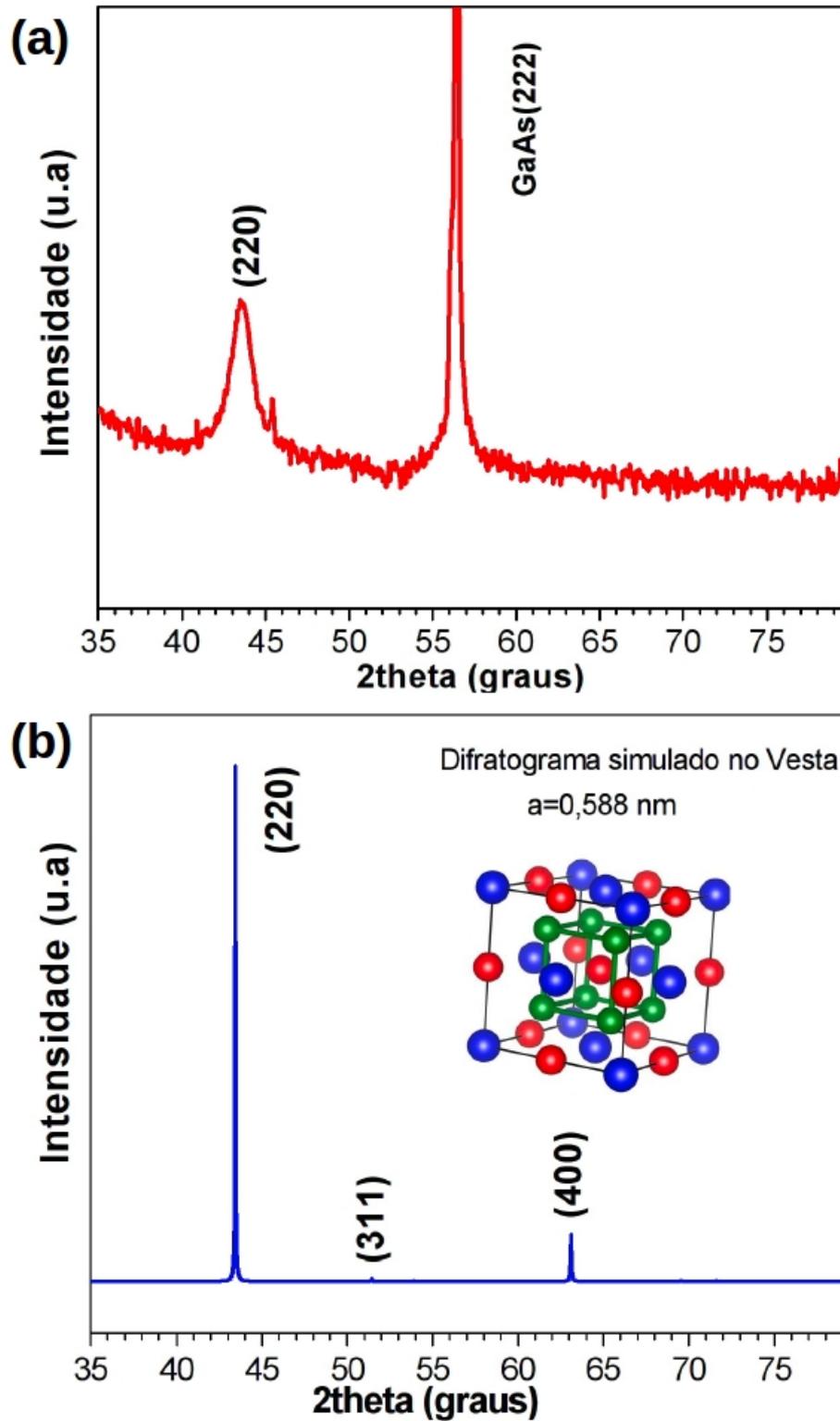


Figura 4.15: (a) Caracterização estrutural por XRD de um filme fino da liga $Ni_{1.9}Mn_{1.2}Ga_{0.9}$ com aproximadamente 55 nm de espessura crescido diretamente sobre GaAs(111)(b) simulação da difração de raios X para uma amostra policristalina de Ni_2MnGa sem desordem química e com parâmetro de rede $a = 5,88$ Å.

A estrutura cristalina foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão na Universidade Tecnológica de Chemnitz-Alemanha. O microscópio utilizado é da marca Philips CM 20 FEG e possui tensão de aceleração de 300 kV, sendo equipado com um Gatan GIF operado a 200 kV. Foram adquiridas micrografias para as amostras em seção transversal, sendo também realizada a difração de elétrons em área selecionada (SAED).

A micrografia em seção transversal é mostrada na Figura 4.16 (a). A partir desta imagem é possível obter que a espessura da camada é de 50 nm. Outra informação relevante obtida, é o padrão colunar do filme ao longo da espessura da camada, sendo mais visível na interface com o GaAs(111). O padrão de SAED mostrado na Figura 4.16 (b) foi obtido a partir de uma região selecionada da Figura 4.16 (a). Nota-se um filme com caráter policristalino, devido à presença de anéis de difração. Também é possível observar pontos mais claros nessas imagens, o que sugere a presença de grãos cristalinos orientados.

A análise dos padrões de difração para policristais permite determinar os parâmetros de rede a partir dos raios (R) dos anéis presentes nessas imagens. Com o auxílio do programa *ImageJ* os raios foram determinados pois na imagem é mostrada a escala 2 nm^{-1} . Cada anel de difração está relacionado com um plano cristalino pela equação $R = 1/d$, o qual é identificado pelo conjunto de índices de muller (hkl). Foram identificados os dois planos atribuídos aos anéis mais visíveis nas imagens, o (220) e o (311), sendo a reflexão mais intensa a (220). Para este plano o valor de d é $2,10 \text{ \AA}$, o que fornece um parâmetro de rede $a = 5,93 \text{ \AA}$. Comparando o valor calculado ($5,93 \text{ \AA}$) com o valor teórico ($5,82 \text{ \AA}$) para as ligas Heusler, a diferença observada é de 2 %. Em relação ao que foi determinado pelas análises de XRD ($5,88 \text{ \AA}$), a diferença é de apenas 0,85 %.

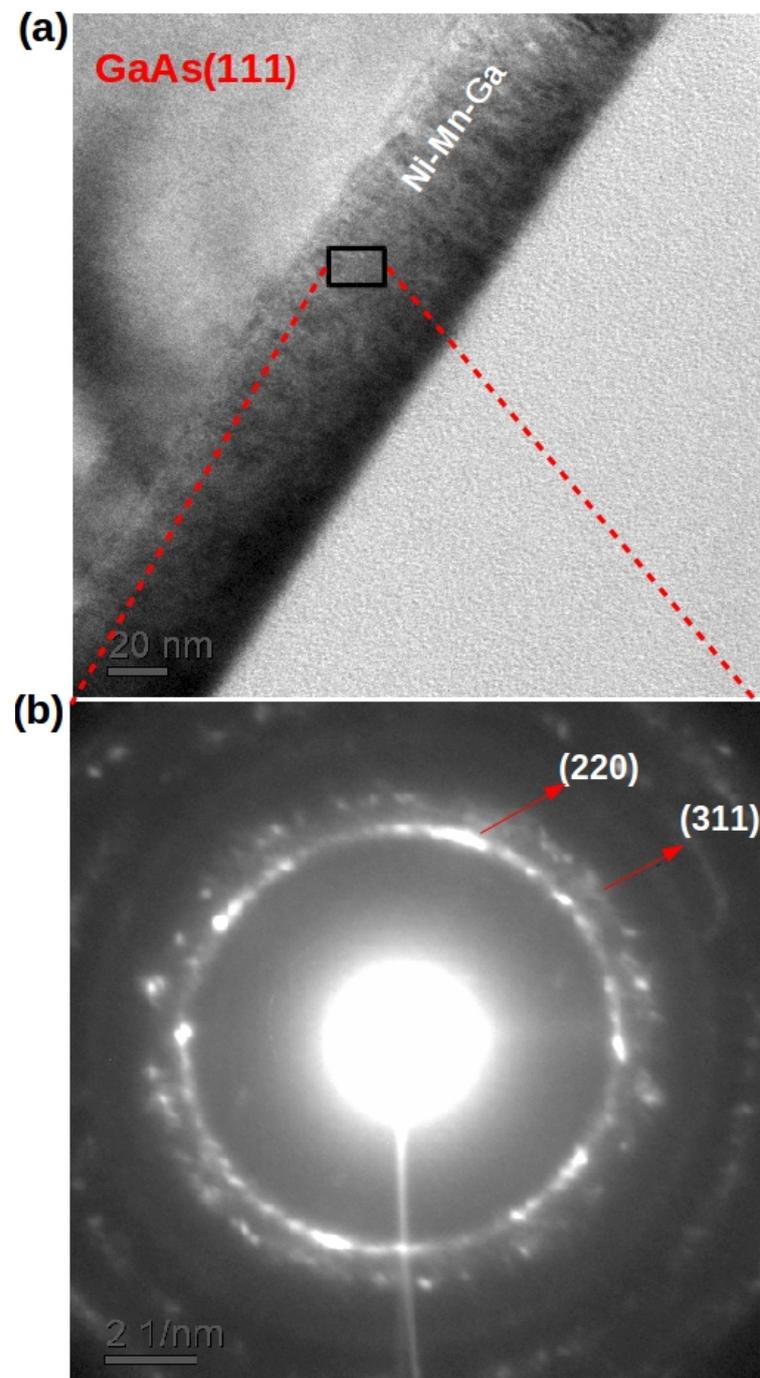


Figura 4.16: Caracterização por TEM (a) micrografia da interface *Ni-Mn-Ga/GaAs(111)* para um filme com espessura de 50 nm (b) difração em área selecionada a partir de (a) mostrando a presença de anéis de difração, o que evidencia o caráter policristalino da camada.

A Figura 4.17 mostra em detalhe a interface do filme com o substrato evidenciando o alto grau de ordenamento e, conseqüentemente, observa-se a orientação preferencial do filme de Ni-Mn-Ga. Este resultado é compatível com o difratograma mostrado na Figura 4.15 (a) cuja reflexão dominante é a (220). Portanto, foi demonstrado com a caracterização estrutural que os filmes possuem estrutura cristalina cúbica e apresentam textura ao longo da direção [110].

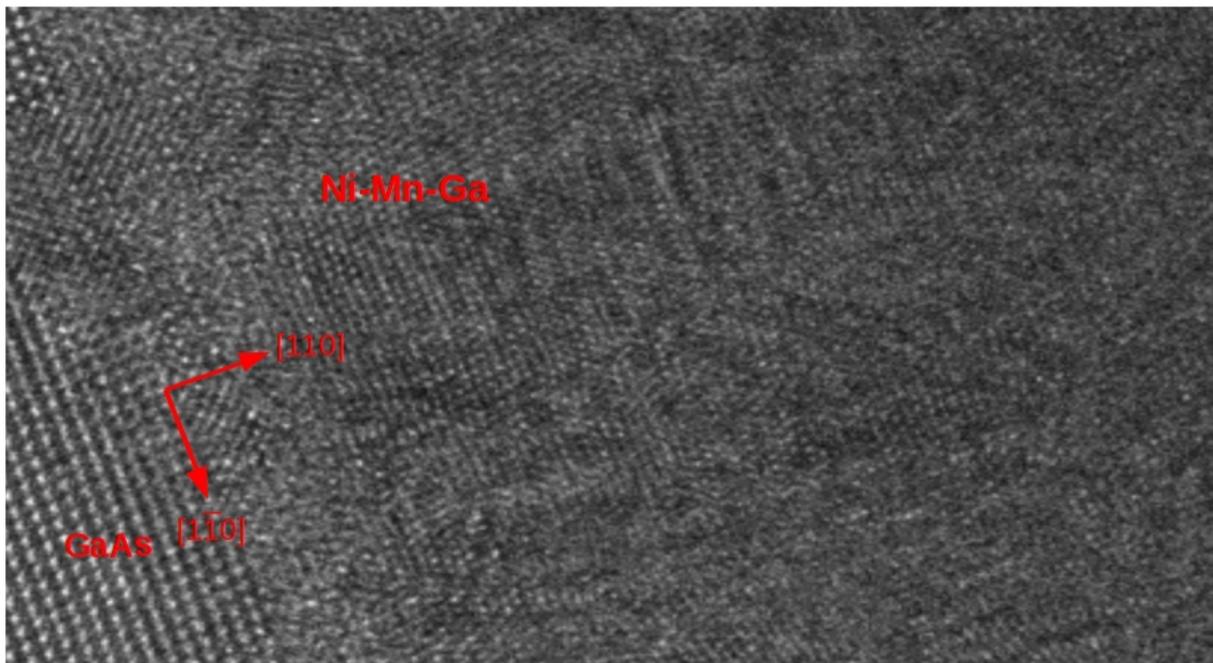


Figura 4.17: Micrografia de HRTEM, obtida em seção transversal, mostrando a relação de orientação do filme com o substrato. A imagem mostra que o filme fino cresce com a orientação preferencial [110].

4.7.2 Caracterização Magnética

Na Figura 4.18 (a) e (b) são apresentados os ciclos de histerese magnética obtidos em diferentes orientações do substrato de GaAs(111) para um filme com espessura de 50 nm. Como pode ser observado na Figura 4.18 (a) a liga $Ni_{1,9}Mn_{1,2}Ga_{0,9}$ apresenta comportamento ferromagnético à temperatura ambiente, com baixa remanência e apresenta o campo coercivo deslocado em 30 Oe, como mostrado no detalhe. Quando a amostra é resfriada à temperatura de 10 K o campo coercivo passa valer 250 Oe e a magnetização de saturação vale 150 emu/cm^3 . Na Figura 4.18 (b) são mostrados os ciclos de histerese magnética com o campo aplicado no plano do filme, que corresponde direção cristalográfica [110] e fora do plano do filme, na direção [111]. Verifica-se que o plano do filme apresenta o eixo de fácil magnetização e fora do plano observa-se o eixo de difícil magnetização.

Os valores do campo coercivo e da magnetização de saturação estão de acordo com o que é relatado para filmes finos e amostras massivas policristalinas de Ni_2MnGa . Além disso, o fato do eixo de fácil magnetização estar no plano também é relatado e os valores encontrados estão de acordo com diversos trabalhos [8, 9, 50].

No detalhe mostrado na Fig. 4.18 (a) observa-se uma assimetria no campo coercivo, isto pode ser compreendido como a interação ferromagnética-antiferromagnética entre átomos de manganês. Recentemente, esse efeito foi relatado para ligas de Ni-Mn-X (X=In, Sn, Sb, Ga) [93, 94] quando há excesso de manganês. Nessas ligas ricas em Mn a interação entre os átomos de Mn que ocupam posições regulares nas sub-redes é ferromagnética. Os átomos de Mn em excesso podem ocupar os sítios de Ni ou X e possuem acoplamento antiferromagnético com os átomos das posições regulares. De acordo com o trabalho de Mehmet e Wassermann [95] essa interação FM-AFM ocorre devida à mudanças nas distâncias críticas dos átomos de Mn na liga Heusler em fases com desordem química. Enquanto que na rede cúbica com ordem $L2_1$ a distância entre os átomos de Mn é de $a/\sqrt{2}$, em que a é o parâmetro de rede e está em torno de $5,9\text{Å}$; nas redes desordenadas tipo $B2$ a distância entre os átomos de Mn passa a ser $a/2$ levando ao acoplamento antiferromagnético. O efeito dessa interação é o deslocamento do campo coercivo, o que é conhecido por *exchange bias* e mostrado no *inset* da Figura 4.18

(a). Alguns estudos mencionam esses fenômenos apenas como anomalias na magnetização para ligas Ni_2MnGa fora de estequiometria [94–96].

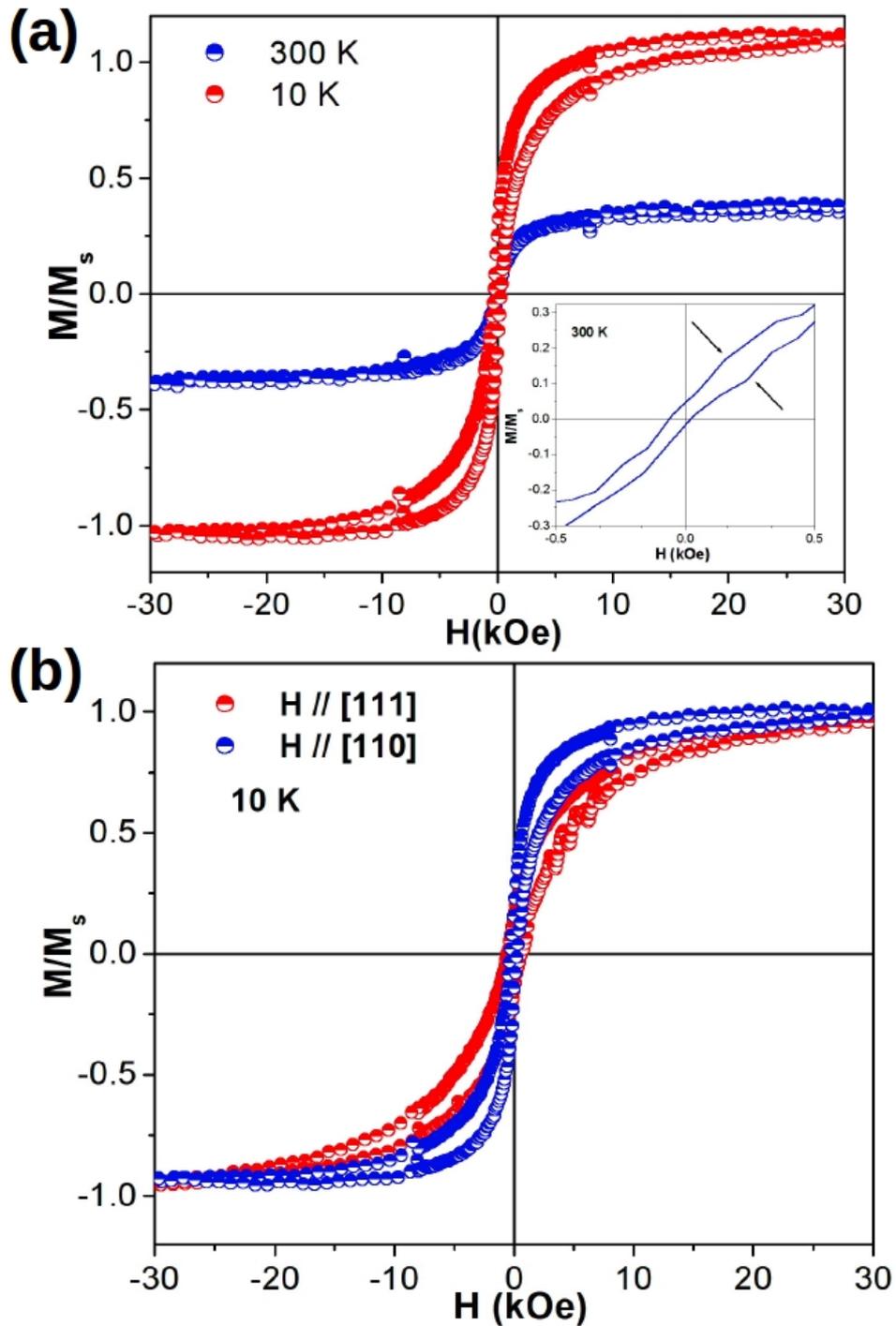


Figura 4.18: Caracterização magnética da liga $Ni_{1.9}Mn_{1.2}Ga_{0.9}$ (a) ciclos de histerese magnética com p campo magnético aplicado no plano do filme (b) ciclos de histerese magnética medidos com o campo magnético aplicado no plano e fora do plano do filme ao longo das direções $[110]$ e $[111]$ do GaAs, respectivamente.

Com a finalidade de estudar a dependência da magnetização com temperatura e estimar a temperatura de Curie para o filme de $Ni_{1,9}Mn_{1,2}Ga_{0,9}$, as amostras foram submetidas aos protocolos ZFC e FC, como mostrado na Figura 4.19. As curvas mostradas estão normalizadas pelo valor máximo de magnetização à 10 K da curva FC. A medida ZFC é obtida aquecendo a amostra acima da temperatura (400 K) ambiente para desmagnetizá-la, em seguida, a temperatura é reduzida à 10 K. Subsequentemente, é aplicado um campo magnético $H=1$ kOe e então a magnetização é medida em função da temperatura até a temperatura inicial. No protocolo FC, a amostra é submetida um campo magnético H em uma temperatura acima da temperatura ambiente e em seguida é medida a magnetização em função da temperatura até 10 K. A taxa de aquecimento e resfriamento foi constante e igual a 2 K/min durante todas as medidas.

Além da irreversibilidade magnética abaixo de 200 K, observa-se que na curva ZFC existe um patamar de magnetização em torno de 200 K associado à transformação martensítica. Nesse caso, não há como definir o exato valor para T_M , então atribui-se uma faixa de temperatura na qual que ocorre a transformação estrutural [15]. Observa-se na Figura 4.19 que à 230 K tem-se o início da transformação (M_s), com o fim à 130 K (M_f). Nas curvas FC e ZFC também é possível observar um mínimo abrupto em torno de 285 K que sugere uma transformação magnetoestrutural. Extrapolando as curvas FC/ZFC é possível estimar que a temperatura de Curie é $\sim 450K$.

Tipicamente, para ligas ternárias de $Ni-Mn-Ga$ o comportamento mostrado na curva ZFC é esperado e fornece a faixa em que a temperatura de transição martensítica ocorre, com o valor de T_M estimado por $(M_s + M_f)/2$ [26, 97], o que fornece $T_M \sim 180$ K. Para as ligas massivas com menos Ni a temperatura de transformação martensítica estimada está em torno de 200 K [19, 25, 98] o que reforça os resultados obtidos da caracterização magnética. Como relatado por Dong [9] essa temperatura pode ser ainda menor (135 K) para filmes finos na condição *free standing*, podendo não ser observada para filmes presos ao substrato. Ademais, espera-se um aumento na temperatura T_M à medida que a concentração de Ni aumenta [26, 27]. Além disso, com o aumento da quantidade de Ni na liga, a temperatura de Curie diminui. Inclusive, para determinada faixa de concentração de Ni é possível observar que $T_M = T_c$ [23]. Outra

característica importante mostrada nas magnetizações FC e ZFC é o comportamento atípico da magnetização de 250 a 300 K que pode estar relacionado com a transformação pré-martensítica como relatado em alguns estudos Ni_2MnGa [99–101]. A evidência dessa transformação existe também para faixa muito estreita de excesso de Ni [23]. Esse fenômeno pode ser compreendido como a progressiva relaxação dos fônons TA_2 propagando-se na direção $[0\bar{1}1]$. Esse fenômeno também foi observado por espalhamento de nêutrons, e tem seu início a uma temperatura maior que T_M , o que reforça nossos resultados [102, 103]. Por fim, o valor da razão e/a é estimada em 7,55 como mostrado por Chernenko [22] e Entel [23], estando este valor compatível com as propriedades estruturais e magnéticas estudadas nesta seção.

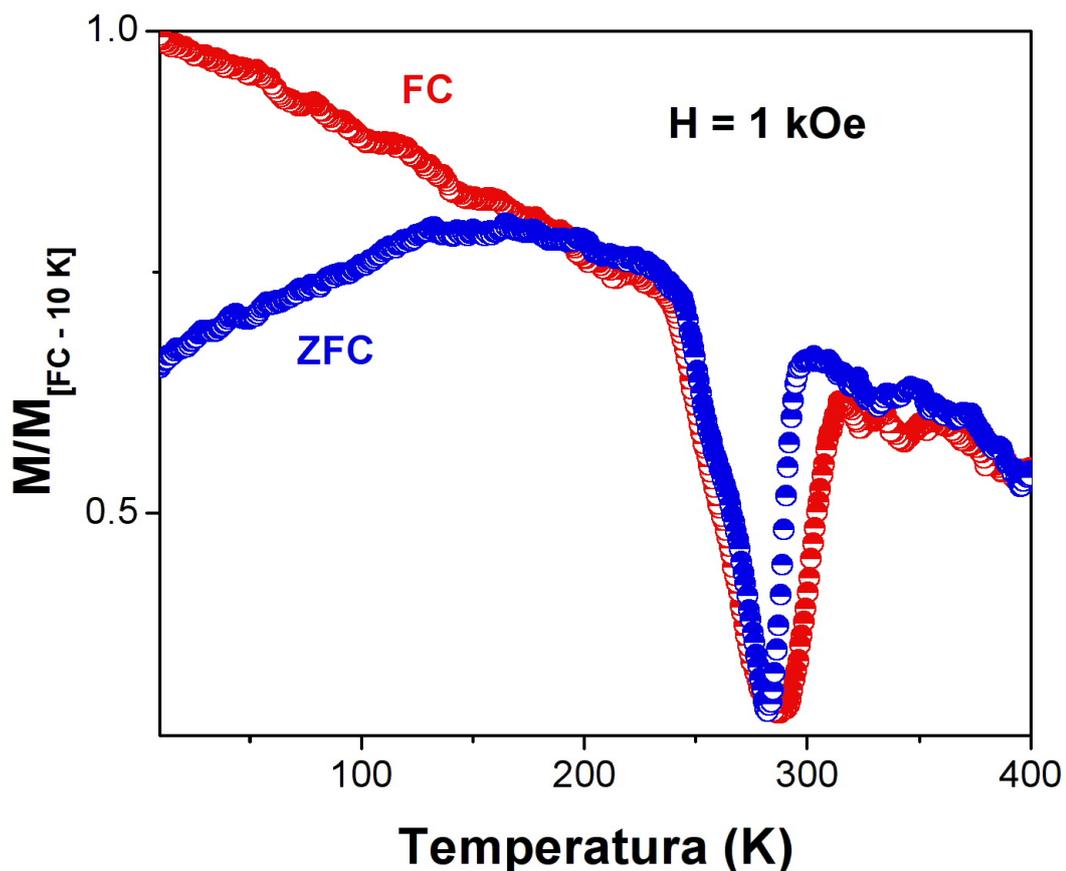


Figura 4.19: Medidas da dependência da magnetização com a temperatura nos protocolos FC e ZFC entre 400 e 10 K para um campo aplicado de 1 kOe

De acordo com o que foi mostrado nesta seção por meio da caracterização por XPS, RHEED, XRD, TEM e VSM, o filme fino apresenta estequiometria $Ni_{1,9}Mn_{1,2}Ga_{0,9}$ com estrutura cristalina cúbica e alto grau de texturização na direção [110]. A temperatura de Curie é estimada em $\sim 450K$ e a temperatura de transição martensítica em torno de 200 K. A mudança na magnetização em torno de 285 K nas curvas FC e ZFC sugere uma possível transformação pré-martensítica associada a anomalias magnetoelásticas. Por fim, a razão c/a estimada em 7,55 está de acordo com o diagrama de fase apresentado na seção 1.3 e colabora no sentido de confirmar os valores de T_M , T_c e T_P para a liga $Ni_{1,9}Mn_{1,2}Ga_{0,9}$ encontrados em nossas análises.

4.8 Crescimento de Filmes finos da liga $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$

Nesta parte do trabalho investigamos filmes com estequiometria rica em Ni. A motivação deve-se ao fato de que o enriquecimento em Ni possibilita o acoplamento entre as propriedades magnéticas e estruturais em uma única temperatura, levando a uma transformação de primeira ordem. Como mencionado na seção 1.3 a essa temperatura ocorre a transformação magnética $FM \rightleftharpoons PM$ e a transformação estrutural $L1_0 \rightleftharpoons L2_1$.

Da mesma maneira que para as ligas com deficiências de Ni, os filmes serão crescidos diretamente sobre substratos de GaAs(111). A preparação dos substratos também segue o protocolo apresentado na seção 4.1. Seguindo a metodologia para o crescimento dos filmes apresentada nas seções 4.4 e 4.6, o procedimento para que seja obtida uma liga rica em Ni consiste em aumentar apenas a temperatura da célula de efusão de Ni fixando-se as temperaturas das células de Mn e Ga. Esse procedimento tem como referência à temperatura $T_{Ni}=1456$ °C determinada na seção 4.6. A temperatura do substrato foi mantida em 150°C para evitar quaisquer reações da liga com o substrato.

Após uma série de experimentos, as temperaturas das células de efusão foram mantidas em $T_{Ni} = 1460$ °C, $T_{Mn} = 800$ °C e $T_{Ga} = 747$ °C. Nesta etapa o tempo de crescimento foi fixado em 40 min o que produz camadas com espessura estimada em 40 nm. Após a etapa de depósito na câmara MBE, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico, sendo mantidas à 150 °C durante 2 horas na tentativa de se obter um melhor ordenamento estrutural.

As análises de XPS diferem das realizadas até o momento, pois para esta composição as medidas foram *ex situ* em um XPS modelo ESCALAB 250-Xi equipado com fonte de raios X monocromáticos Al- K_{α} ($h\nu=12536$ eV). Como mencionado anteriormente, o espectro para os níveis de caroço 2p do Mn está contaminado com a linha de emissão Auger do Ni o que leva a incertezas na análise composicional. Todavia, a forma de contornar esse problema foi analisar os níveis mais externos, ou seja, o Ni-3s, Mn-3p e Ga-3d. Com essa nova metodologia de análise XPS a proporção encontrada foi 2.8:0.6:0.6 para proporções atômicas de Ni, Mn e Ga, respectivamente.

4.9 Caracterização dos filmes finos de $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}/GaAs(111)$

4.9.1 Caracterização Estrutural

O monitoramento por RHEED foi utilizado para observar as alterações morfológicas nos filmes devido ao aumento da espessura do recobrimento. Para isso, as imagens de padrões RHEED foram obtidas ao longo dos eixos cristalográficos $[0\bar{1}1]$ e $[2\bar{1}\bar{1}]$ do GaAs, após a des-sorção da camada de óxido como mostrado na Figura 4.20 (a) e (b). Durante o crescimento, as imagens dos filmes foram obtidas em diferentes momentos, após 15 e 30 min, nos mesmos azimutes do GaAs. Essas imagens são mostradas na Figura 4.20 (c-d) e (e-f) respectivamente.

Claramente, o padrão de raias de difração deixa de existir nas imagens para diferentes tempos de crescimento, sendo observado o padrão de anéis de difração, o que é característico de amostras policristalinas. Nessas mesmas imagens é possível notar que o caráter policristalino das amostras praticamente não variou, mantendo-se com o tempo de crescimento. Outra informação importante obtida da análise de RHEED é a presença de pontos mais claros nas imagens e fundo difuso. Isto indica alta densidade de imperfeições na superfície da frente de crescimento e conseqüentemente a formação de um filme com alta rugosidade. A partir da determinação do diâmetro dos anéis de difração pode-se obter informações da estrutura cristalina, ou seja, os parâmetros de rede. No entanto, não há simetria circular nestas imagens, o que dificulta esse tipo análise. Porém, a informação sobre o caráter policristalino das amostras fica preservada.

A análise por RHEED não foi conclusiva do ponto de vista estrutural, não sendo possível obter as distâncias interplanares no plano do filme, tampouco os parâmetros de rede. Embora, indícios sobre a qualidade da superfície e textura e morfologia das amostras foram obtidos.

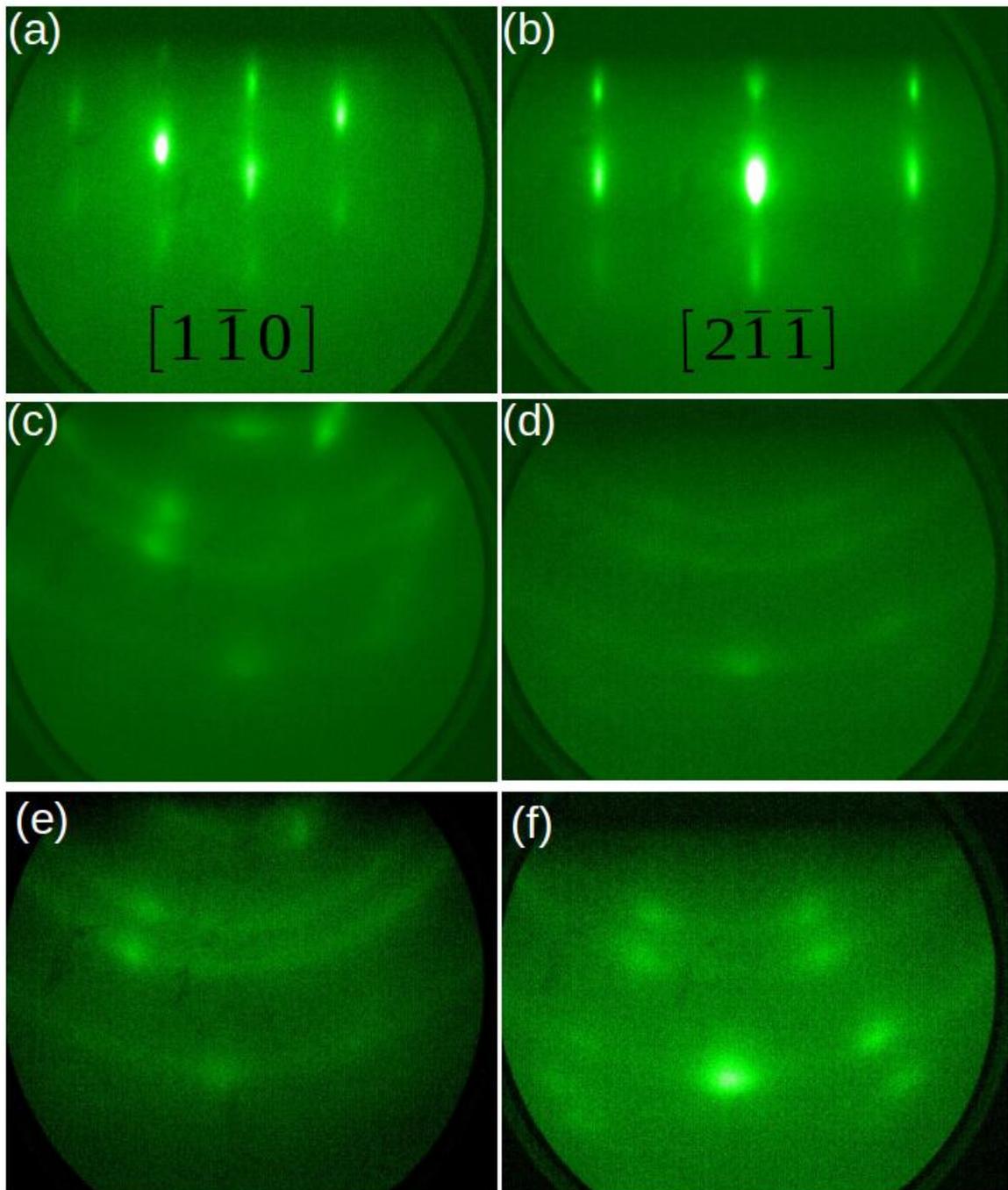


Figura 4.20: Padrões de RHEED do GaAs(111)B após a dessorção da camada de óxido, obtidos ao com o feixe incidente longo do azimute (a) $[0\bar{1}1]$ e (b) $[2\bar{1}\bar{1}]$ à temperatura ambiente. (b) e (c) Evolução dos respectivos padrões de RHEED da superfície da liga $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$ após 15 minutos de crescimento (e) e (f) padrões de RHEED obtidos após 40 min de crescimento com o substrato à temperatura de 150 °C.

A caracterização por XRD é mostrada na Figura 4.21 (a) e foi realizada no intervalo angular θ - 2θ de 30 a 80° com velocidade de Varredura de $0,5$ graus/min. Novamente foi otimizada a intensidade da reflexão (222) do substrato de GaAs(111) localizada na posição $2\theta = 56.32^\circ$. Nesta faixa angular, além da reflexão do substrato, é possível observar quatro reflexões atribuídas à liga $Ni_{2,8}Mn_{0,6}Ga_{0,6}$. A primeira aparece a baixo ângulo em $2\theta = 35.25^\circ$ identificada como sendo a reflexão de Bragg (110). Na sequência identifica-se a reflexão mais intensa que corresponde ao plano (112) na posição $2\theta = 45.21^\circ$. As duas últimas reflexões atribuídas a liga aparecem nas posições angulares $2\theta = 51.21^\circ$ e $2\theta = 75,00^\circ$ e foram identificadas como sendo (200) e (220). Todas as reflexões foram indexadas para uma estrutura cristalina tetragonal pertencente ao grupo espacial $I4/mmm$ com parâmetros de rede a_t e c_t .

Conhecendo as posições das reflexões, para que seja possível calcular os parâmetros a_t e c_t , é necessário escolher duas reflexões de tal forma que relacionem tais parâmetros com o conjunto de índices de Muller (hkl) identificado. Neste caso, as reflexões escolhidas foram as mais intensas (110) e (112). A distância interplanar (d) para a primeira vale $2,54 \text{ \AA}$, e no caso da reflexão (112), d vale $2,00 \text{ \AA}$. Ambas determinadas pela lei de Bragg ($2.d.\sin(\theta) = \lambda$). A partir desses valores, com o auxílio da equação 3.6 que relaciona a rede real com a rede recíproca, é possível determinar os parâmetros de rede para a estrutura tetragonal, que neste caso valem $a_t = 3,59 \text{ \AA}$ e $c_t = 6,84 \text{ \AA}$. Consequentemente, a razão $\frac{c_t}{a_t}$ é $1,90$ [6, 43].

Como a origem da fase tetragonal é uma transformação estrutural na direção [110] da fase austenítica originando a fase martensítica, como mostrado na Figura 2.2, a relação entre os parâmetros de rede da fase cúbica ($a_c = c_c$) e tetragonal (a_t) pode ser escrita como $a_t = \frac{a_c}{\sqrt{2}}$. Com parâmetros da liga tetragonal determinados, é possível determinar que parâmetro de rede da fase "austenítica" é $a_c = 5,077 \text{ \AA}$, preservando-se o parâmetro de rede c ($c_t = c_c$). Apesar da análise usar como base a transformação estrutural, nota-se que a fase mãe é tetragonal de face centrada (FCT) e não cúbica de face centrada (austenítica-FCC), uma vez que a estrutura FCC tem parâmetro de rede $a = 5,82 \text{ \AA}$. Resumidamente, a fase que origina a estrutura BCT é uma FCT com razão $c/a = 1,34$ [43, 104, 105].

A fim de reforçar os resultados obtidos na análise estrutural por XRD e as informações obtidas das imagens de RHEED, os difratogramas de raios X foram simulados no programa Vesta [86] utilizando os parâmetros de rede que foram determinados experimentalmente pela análise do difratograma da Figura 4.21 (a). Como o difratograma foi indexado para uma estrutura tetragonal, que é produto da uma transformação estrutural, como mostrado na Figura 2.2, as posições atômicas para Ga, Mn, e Ni definidas para essa simulação são (0,0,0), (0,0,1/2) e (0,1/2,1/4) respectivamente.

O difratograma calculado e a célula unitária (BCT) são mostrados na Figura 4.21 (b). Nota-se o bom ajuste entre a medida experimental e a calculada, com a coincidência e presença de quase todas as reflexões. No caso das ligas tetragonais com $c/a > 1$, a assinatura no difratograma é a reflexão de Bragg (112) com intensidade de 100 % na simulação, também presente no difratograma da Figura 4.21 (a) como a reflexão mais intensa. Além disso, estão presentes nos dois difratogramas as reflexões (110), (220) e (200) o que confirma as informações fornecidas pelas imagens de RHEED e a indexação do difratograma da Figura 4.21 (a) para uma liga com estrutura cristalina tetragonal.

Ao comparar o valor dos parâmetros de rede para amostras massivas, com os valores encontrados para a fase tetragonal neste estudo, conclui-se que estes valores estão de acordo com os parâmetros determinados experimentalmente e teoricamente em outros trabalhos [6, 19, 39, 43, 98, 104–106]. Também com base nos resultados obtidos, não há evidências de modulações das variantes cristalográficas o que pode ser efeito da baixa espessura, quando comparada a amostras massivas e ao fato do filme estar "ligado" ao substrato. Normalmente, a evidência de modulações no difratograma se manifesta com o desdobramento das reflexões mais intensas devido a formação da superestrutura [43]. A ausência dessas evidências também está em concordância com estudos prévios para filmes finos de Ni_2MnGa com desordem química e estrutural crescidos sobre diferentes substratos [8, 9, 85, 107]. No caso dos filmes finos epitaxiais ou policristalinos, há relatos de modulações em alguns estudos, inclusive a transição para uma fase não modulada a baixa temperatura [35, 91]. A ausência de modulações em amostras massivas também foi observada [39, 105] e normalmente é atribuída razão $c/a > 1$, não havendo

uma absoluta convergência nesse critério pois há relatos de ligas *Ni-Mn-Ga* não moduladas com $c/a < 1$ [38].

Desta forma, a caracterização por XRD a temperatura ambiente, revelou que os filmes finos de $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$ sobre GaAs(111)B apresentam estrutura cristalina tetragonal $L1_0$, e permitiu determinar os parâmetros de rede obtendo-se uma razão $c/a > 1$. Não foram encontrados indícios de modulações nos filmes analisados.

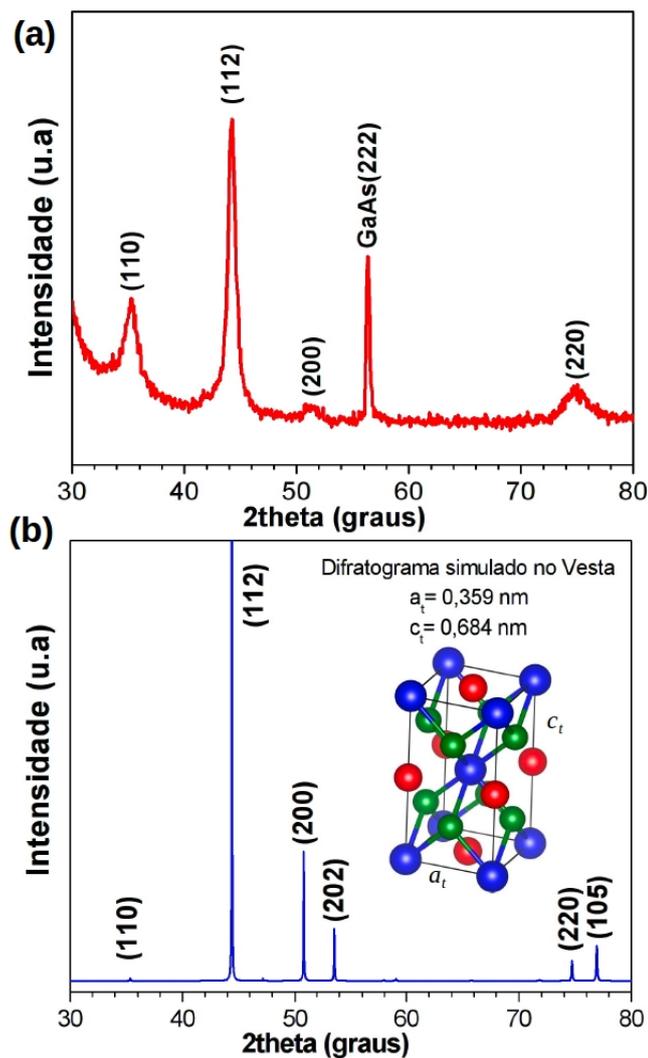


Figura 4.21: (a) Difratoograma de raios X com varredura θ - 2θ para um filme da liga $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$ espessura estimada em 40 nm, crescido sobre GaAs(111)B. Observa-se a reflexão (222) do substrato e as reflexões (110), (112), (200) e (220) características de filme policristalino (b) simulação do difratograma de raios X para uma amostra policristalina mostrando que a reflexão mais intensa é a correspondente aos planos (112).

4.9.2 Morfologia de Superfície

Seguindo a mesma metodologia aplicada as outras composições, na análise morfológica foi utilizado o microscópio de força atômica (AFM) da marca Shimadzu SPM-9500J instalado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. Os resultados são mostrados na Figura 4.22. Visivelmente a morfologia de superfície da liga sobre GaAs(111)B apresenta textura granular como mostrado na Figura 4.22 (a). No detalhe selecionado a partir da Figura 4.22 (a) nota-se a coalescência dos grãos e alguns defeitos na superfície do filme caracterizados pela presença de pontos mais claros na superfície, o que é mostrado na Figura 4.22 (b). A rugosidade (RMS) das amostras foi obtida com o programa *Gwyddion* para análise de imagens de AFM e vale 10 nm. A superfície apresenta alta rugosidade e defeitos, reforçando as análises de RHEED. Consequentemente, explica o fundo difuso e a presença de pontos mais claros nessas imagens.

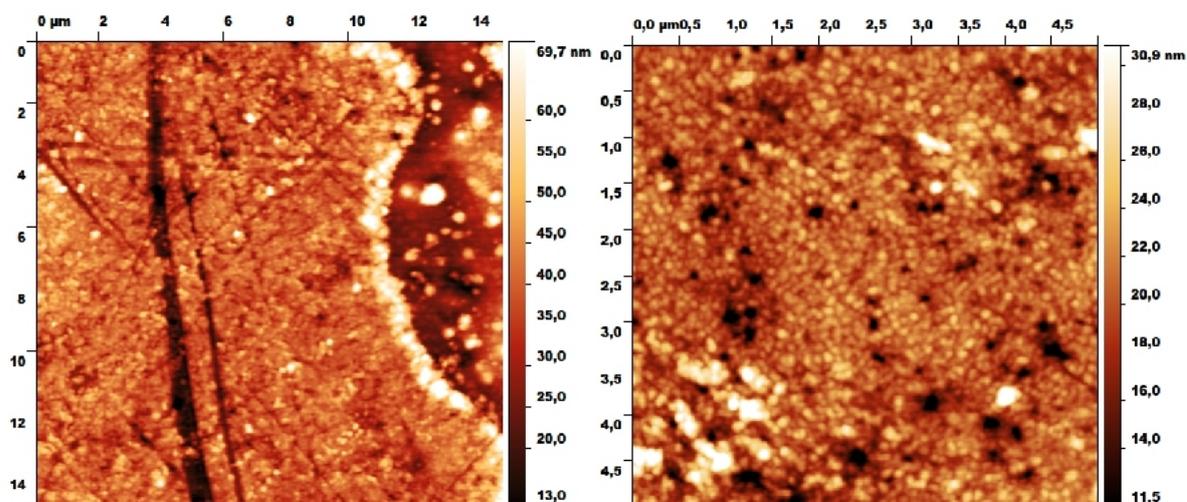


Figura 4.22: (a) Imagem de AFM mostrando a morfologia da superfície da liga ternária $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$ para uma área de $15 \times 15 \mu\text{m}$ e (b) para uma área de $5 \times 5 \mu\text{m}$ selecionada a partir de (a) mostrando com mais detalhe o caráter granular dos filme. A rugosidade RMS calculada vale 10 nm

4.9.3 Caracterização Magnética

A Figura 4.23 mostra a caracterização realizada por VSM para um filme fino policristalino de aproximadamente 40 nm crescido sobre GaAs(111). A magnetização relativa versus campo aplicado foi medida ao longo da direção cristalográfica [110] no plano do filme. O ciclo de histerese magnética mostra que o campo coercivo H_c à temperatura de 10 K é 160 Oe e à 300 K o valor medido é de 30 Oe. Foi estimada uma magnetização de saturação de 750 emu/cm^3 diretamente normalizando o momento medido pelo volume estimado do filme. A dependência da magnetização de saturação com a temperatura é mostrada na Figura 4.23 (b) indicando a redução da magnetização de saturação como aumento da temperatura o que está de acordo com o comportamento de materiais ferromagnéticos.

A fim de investigar a anisotropia magnética da amostra, foram realizadas medidas de histerese magnética nas direções [111], [110] e [112] do GaAs, como mostrado na Figura 4.24 (a). Ao comparar os ciclos de histerese nota-se fraca anisotropia no plano, ou seja, um plano de fácil magnetização, como descrito previamente nos trabalhos de Dong, Tickle e James [9, 50]. Claramente, o campo de saturação no plano do filme difere do campo fora do plano que vale aproximadamente 9,5 kOe. Este valor é aproximadamente o campo de anisotropia de forma estimado em $4\pi M_s \sim 9,40 \text{ kOe}$. O modelo Stoner-Wohlfarth [108] pode ser utilizado para estimar uma constante de anisotropia magnética efetiva. Isso pode ser feito porque nesse caso o campo magnético de saturação fora do plano $H_{op} // [111]$ é igual ao campo magnético de anisotropia $H_k = 2K_u/M_s$. O valor aproximado encontrado para a constante de anisotropia magnética é $K \sim 3,50 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$. Esse valor é consistente com valores encontrados para ligas massivas de $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$, indicando que a anisotropia magnética é relevante também para filmes finos [109, 110].

Na Figura 4.24 (b) é mostrada a dependência da magnetização com a temperatura em protocolo FC para os campos magnéticos de 500 Oe, 1000 Oe e 5 kOe aplicados na direção [111] perpendicular ao plano do filme. A medida que o campo aplicado aumenta de 500 Oe para 5 kOe a magnetização a 10 K aumenta, isto se deve ao fato de 5 kOe ser um campo suficiente para saturar a amostra. Nos campos mais baixos, 500 Oe e 1 kOe, observa-se um extenso patamar de

magnetização, que indica a fácil orientação de domínios magnéticos da amostra com o campo aplicado. Sob um campo magnético suficiente para saturar a amostra fora do plano do filme, observa-se que uma grande fração de domínios magnéticos que se orientam progressivamente com o campo aplicado enquanto a temperatura é reduzida. Além do efeito de anisotropia de forma, claramente os domínios magnéticos tendem a se orientar por rotação coerente progressiva.

Desta forma, com base nos resultados apresentados, é possível estimar que a temperatura de Curie é $T_C = 320K$, esse valor já havia sido estimado para no caso do filme fino crescido sobre o substrato de GaAs(001) havendo também a coincidência com temperatura de transformação martensítica, ou seja, $T_M = T_C$, o que evidencia uma transformação magnetoestrutural de primeira ordem. Ao comparar os resultados da caracterização magnética da seção 4.6 com os resultados apresentados nesta seção, nota-se claramente que o aumento do percentual de Ni nas ligas Ni_2MnGa provoca aumento na magnetização de saturação e diminuição da temperatura T_C . Isso mostra que variações de composição, principalmente com a variação do percentual atômico de Ni nas ligas, provocam mudanças significativas nas temperaturas T_M e T_C . Estes resultados estão de acordo com valores de T_M e T_C apresentados no trabalho de Entel e Khovaylo para amostras policristalinas próximas a composição $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga_1$, claramente com excesso de Ni [6, 23, 27].

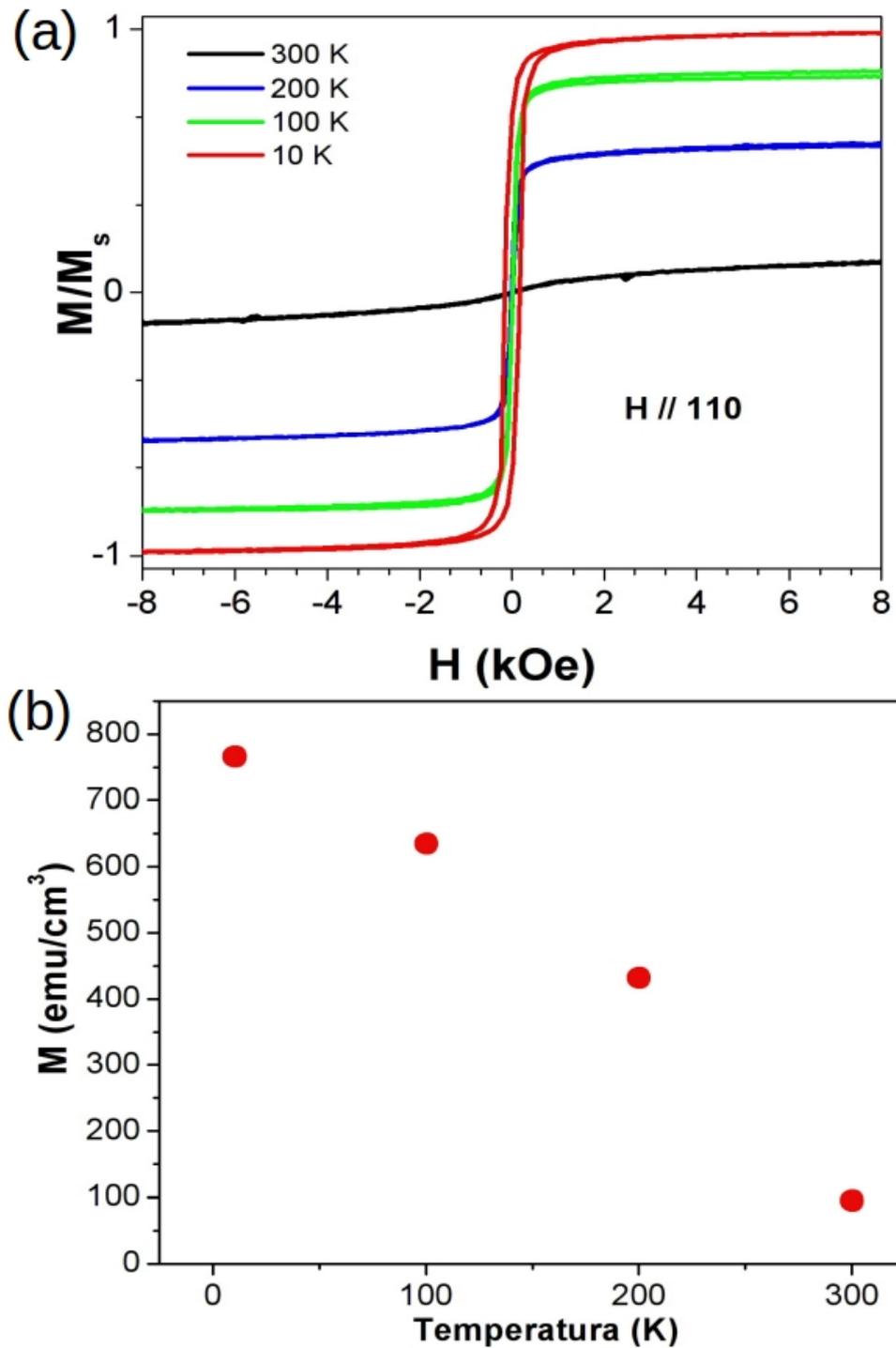


Figura 4.23: (a) Ciclos de histerese magnética para o filme fino da liga $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$ sobre GaAs(111) medidas à temperatura de 10 K com o campo magnético aplicado no plano do filme (b) dependência da magnetização de saturação com a temperatura.

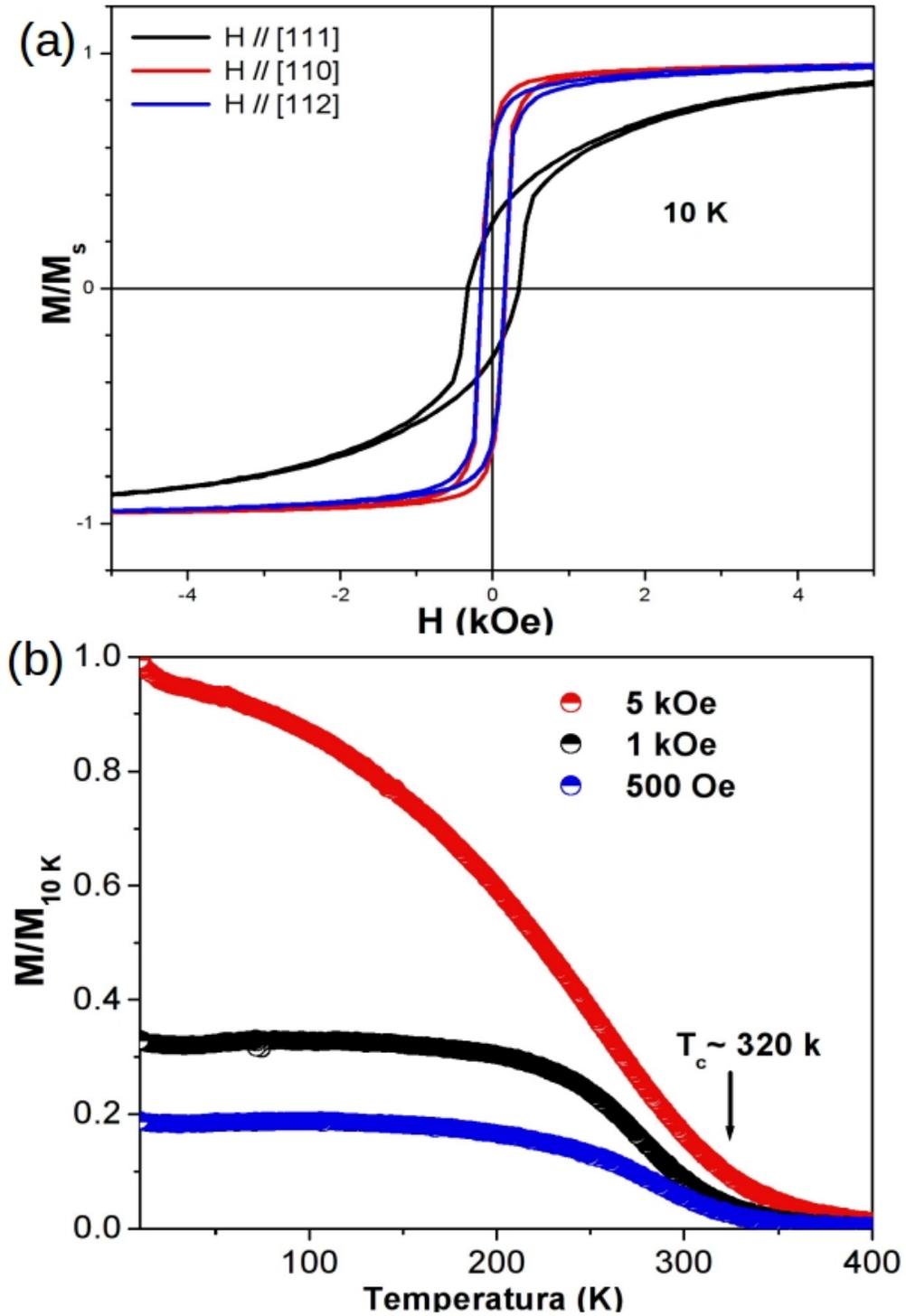


Figura 4.24: Dependência da magnetização com a temperatura para a liga rica em Ni mostrando a coincidência da transição paramagnética-ferromagnética acoplada a transformação estrutural ($T_M = T_C$).

4.10 Síntese dos resultados obtidos para ligas Ni-Ga e ligas Ni-Mn-Ga

Nesse capítulo descrevemos a preparação e a caracterização de filmes finos de ligas binárias Ni-Ga ($NiGa$ e Ni_2Ga_3) e pseudo-binárias $(Ni,Mn)_2Ga$ ($Ni_{38}Mn_{28}Ga_{34}$ ou $Ni_{1+x}Mn_{1-x}Ga$ com $x = 0,2$) que antecederam e deram subsídio ao objetivo de obter ligas ternárias Ni-Mn-Ga com estequiometrias ($Ni_{2-x}Mn_{1+2x}Ga_{1-x}$ com $x = 0,1$ e $Ni_{2+2x}Mn_{1-x}Ga_{1-x}$ com $x = 0,4$) próximas à liga Ni_2MnGa . Descrevemos a preparação e caracterização da estrutura cristalina, a morfologia de superfície e as propriedades magnéticas dos filmes finos crescidos sobre substratos comerciais de GaAs(111). Para a liga $Ni_{1,2}Mn_{0,8}Ga$ a fase estabilizada apresenta estrutura pseudo-cúbica hexagonal com razão $c/a = 1,27$. No caso da liga $Ni_{1,9}Mn_{1,2}Ga_{0,9}$ a estrutura é cúbica com $a = 5,88 \text{ \AA}$. Para a última composição, $Ni_{2,8}Mn_{0,6}Ga_{0,6}$, a estrutura encontrada é tetragonal com razão $c/a = 1,90$. À medida que o percentual de Ni aumenta a caracterização magnética mostrou que a temperatura T_C diminui e T_M se aproxima da temperatura ambiente, verifica-se que para a liga com maior concentração de Ni, $T_M = T_C$. Especificamente para $Ni_{1,9}Mn_{1,2}Ga_{0,9}$, observou-se a transformação pré-martensítica caracterizada pela temperatura de transformação pré-martensítica T_P , seguindo a relação $T_M < T_P < T_C$. A Tabela 4.1 mostra uma visão geral das principais características calculadas/estimadas para as ligas estudadas nesse capítulo. Na última coluna estão algumas referências de trabalhos que relatam valores muito próximos aos calculados para as ligas estudadas. Portanto, demonstrou-se no capítulo 4 o domínio do crescimento de três diferentes ligas de $Ni-Mn-Ga$ sobre GaAs(111).

Tabela 4.1: Principais características das ligas estudadas no capítulo 4

	Estrutura	Parâmetros	T_C	T_M	T_P	Ref
$Ni_{1+x}Mn_{1-x}Ga(x=0,2)$	Hexagonal	$a = 4,19 \text{ \AA}$, $c = 5,340 \text{ \AA}$, $P6_3/mmc$	470 K	250 k	-	[76, 78]
$Ni_{2-x}Mn_{1+2x}Ga_{1-x}(x=0,1)$	Cúbica	$a = 5,88 \text{ \AA}$ $Fm\bar{3}m$	450 k	$\sim 180 \text{ K}$	285 K	[8, 9, 85]
$Ni_{2+2x}Mn_{1-x}Ga_{1-x}(x=0,4)$	Tetragonal	$a = 3,59 \text{ \AA}$ $c = 6,84 \text{ \AA}$ $I4/mmm$	320 K	320 K	-	[15, 39, 43, 91, 104]

Capítulo 5

Resultados e discussões - Microfabricação de nanomembranas de $Ni_{2,8}Mn_{0,6}Ga_{0,6}$

Para melhor compreensão, este capítulo está dividido em duas partes. Na primeira serão apresentados e discutidos os resultados do crescimento de filme finos da liga $Ni_{2,8}Mn_{0,6}Ga_{0,6}$, rica em Ni, sobre substratos comerciais de GaAs(001). A composição dos filmes finos foi selecionada a partir das propriedades das ligas apresentadas no Capítulo 4. A segunda parte mostra o resultado da produção das nanomembranas (rolled-up structures ou free standing) a partir dos filmes finos. Será apresentada a caracterização estrutural, morfológica e magnética dos filmes e das nanomembranas.

5.1 Procedimento experimental para fabricação das nanomembranas

O procedimento de produção de nanomembranas a partir de filmes finos, consiste em associar procedimentos de litografia ótica e processos químicos para a remoção seletiva do filme tensionado no substrato. Primeiramente, é necessário definir o tipo de substrato, previamente preparado com epicamadas que possibilitem a obtenção das nanomembranas. Neste trabalho, as estruturas foram fabricadas a partir do crescimento de filmes finos de $Ni-Mn-Ga$ sobre

epicamadas semicondutoras de InGaAs e AlAs, previamente crescidas sobre GaAs(001). Isso deve-se ao ótimo ajuste entre os parâmetros de rede desses semicondutores do grupo III-IV. No caso do AlAs a estrutura cristalina é cúbica do tipo zinco-blenda com parâmetro de rede $a = 5,660 \text{ \AA}$, o que proporciona um ótimo ajuste com o GaAs(001)($a = 5,65 \text{ \AA}$). Porém, InGaAs apresenta um desajuste maior, pois a estrutura cristalina é cúbica de face centrada com parâmetro de rede $a = 5,87 \text{ \AA}$. Cada camada tem uma função no processo. A liga de AlAs serve como camada de sacrifício e a camada de InGaAs como indutora de tensão no filme fino a ser crescido, uma vez que a diferença entre os parâmetros de rede do InGaAs e *Ni-Mn-Ga* e *GaAs* é de até 4 %. As epicamadas podem ser removidas facilmente expondo a amostra a soluções ácidas. A Figura 5.1 (a) e (b) mostra a sequência de camadas após o crescimento do filme metálico e a superfície da amostra após o processo de litografia, definindo-se então as dimensões que serão expostas as soluções químicas. O processo final é mostrado em (c) e (d) expondo a amostra litografada às soluções ácidas, primeiramente para a remoção das camadas (Ni-Mn-Ga, InGaAs, AlAs) da área exposta, e na sequência a remoção seletiva da camada de AlAs e, conseqüentemente, a obtenção das membranas enroladas.

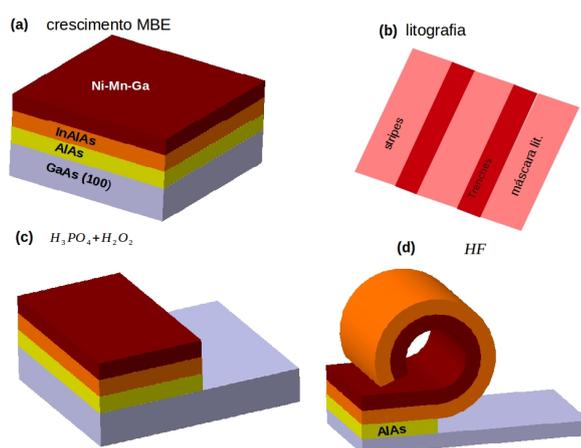


Figura 5.1: Procedimento para a produção de nanomembranas enroladas de *Ni-Mn-Ga* (a) estrutura formada após o crescimento na câmara MBE (b) superfície das amostras após o processo de litografia (c) remoção das camadas com a solução aquosa de ácido fosfórico+peróxido de hidrogênio (d) remoção da camada de sacrifício *AlAs* permitindo a obtenção da estrutura de bicamada enrolada *InAlAs/Ni-Mn-Ga*.

5.2 Crescimento dos Filmes finos de $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$

Nesta etapa, os filmes finos foram crescidos sobre os substratos de GaAs(001), terminados por camadas heteroepitaxiais de $AlAs$ e $InGaAs$. A composição selecionada foi a $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$ por ser ferromagnética e apresentar temperatura de Curie e temperatura de transformação martensítica acima da temperatura ambiente.

Na preparação dessas amostras, o substrato foi mantido a temperatura de 150 °C para evitar a interdifusão entre as camadas semicondutoras, bem como, inibir a reatividade com a camada de $Ni - Mn - Ga$. As temperaturas das células de efusão foram mantidas em $T_{Ni} = 1460$ °C, $T_{Mn} = 800$ °C e $T_{Ga} = 747$ °C, com tempo de crescimento de 40 min, o que produz camadas de até 40 nm. Após a etapa de depósito na câmara MBE, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico, sendo mantidas à 150 °C durante 2 horas para melhor ordenamento estrutural. As análises por XPS com radiação de $Al-K_{\alpha}$ ($h\nu=1253.6$ eV) mostraram que a composição da nova amostra é $Ni_{2.75}Mn_{0.7}Ga_{0.55}$, o que ainda permite expressar a composição como $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$. A caracterização estrutural e morfológica das amostras foi feita por RHEED, XRD, TEM e AFM, respectivamente. Pela técnica de VSM foi realizada a caracterização magnética.

5.2.1 Caracterização Estrutural e morfológica - XRD, TEM e AFM

A caracterização estrutural pela técnica de RHEED não foi conclusiva para o crescimento de filmes finos de Ni-Mn-Ga sobre GaAs(001). Devido à morfologia da superfície que causa a dispersão do feixe de elétrons. No entanto, as ligas foram caracterizadas pela técnica de XRD e TEM (Figura 5.2) para que seja possível obter os valores dos parâmetros de rede do filme.

A Figura 5.2 (a) mostra a difração de raios X com varredura $\theta - 2\theta$ em torno da reflexão de Bragg (004) do substrato do GaAs(001), obtida à temperatura ambiente. A curva azul, que corresponde ao substrato, possui intensidade 80 % maior devido ao tamanho das amostras utilizadas. Claramente observa-se a reflexão (004) do substrato de GaAs(001) e, ao lado, a reflexão atribuída às epicamadas (\bullet) $InGaAs$ e $AlAs$. Além dessas duas reflexões, é possível

observar mais uma na posição $2\theta = 63,0^\circ$, que foi identificada como a reflexão (114) de uma estrutura tetragonal, atribuída a $Ni_{2.75}Mn_{0.7}Ga_{0.55}$. A distância interplanar vale $d = 1,47 \text{ \AA}$, e devido a simetria tetragonal não é possível determinar os parâmetros de rede a e c .

Assim, foi realizada a caracterização por TEM mostrada na Figura 5.2 (b), que apresenta um padrão de anéis mostrando que o filme é policristalino. Foram identificadas as principais reflexões, e como mostrado na Figura as mais intensas são a (112) com distância interplanar $d = 2,08 \text{ \AA}$ e a (200) com $d = 1,80 \text{ \AA}$. A reflexão (114) aparece com menos intensidade e apresenta $d = 1,47 \text{ \AA}$, totalmente de acordo com a caracterização por XRD. Essas análises permitem determinar que os parâmetros de rede (a e c) valem $a = 3,55 \text{ \AA}$ e $c = 7,20 \text{ \AA}$, o que permite calcular $c/a=2,02$.

Na Figura 5.2 (c) é mostrada a imagem em seção transversal da amostra e evidencia a formação de um filme granular. Uma análise mais detalhada de um dos grãos mostrados na Figura 5.2 (c) é mostrada na Figura 5.2 (d). Nota-se uma estrutura de *nano-twins* em um grão com estrutura cristalina tetragonal. No programa ImageJ foi realizada a medição precisa a partir da escala mostrada na Figura 5.2 (c) e obtido que a distância entre essas estruturas é de 2 nm. Admitindo a estrutura desse grão como sendo tetragonal, é possível observar que os *twins* apresentam inclinação em relação à base. Entretanto, devido à aleatoriedade da posição dos grãos, torna-se difícil determinar uma orientação preferencial. As estruturas encontradas estão de acordo com o que foi mostrado por Sharma *et al* [91], que estudou a formação de *nano-twins* em colunas tetragonais não moduladas sobre substrato de Si(001) com ângulo de 45° medido entre o plano do substrato e o plano dos *nano-twins*.

O caráter policristalino do filme fino e a formação dos nano-twins são provavelmente responsáveis pela não observação de alterações significativas nos parâmetros de rede da liga decorrentes da tensão residual induzida pelo crescimento sobre a camada de InGaAs. Portanto, não se observa efeitos (variações nos espaçamentos interplanares) usuais esperados para uma significativa densidade de energia elástica armazenada no filme (ver seção 5.3)

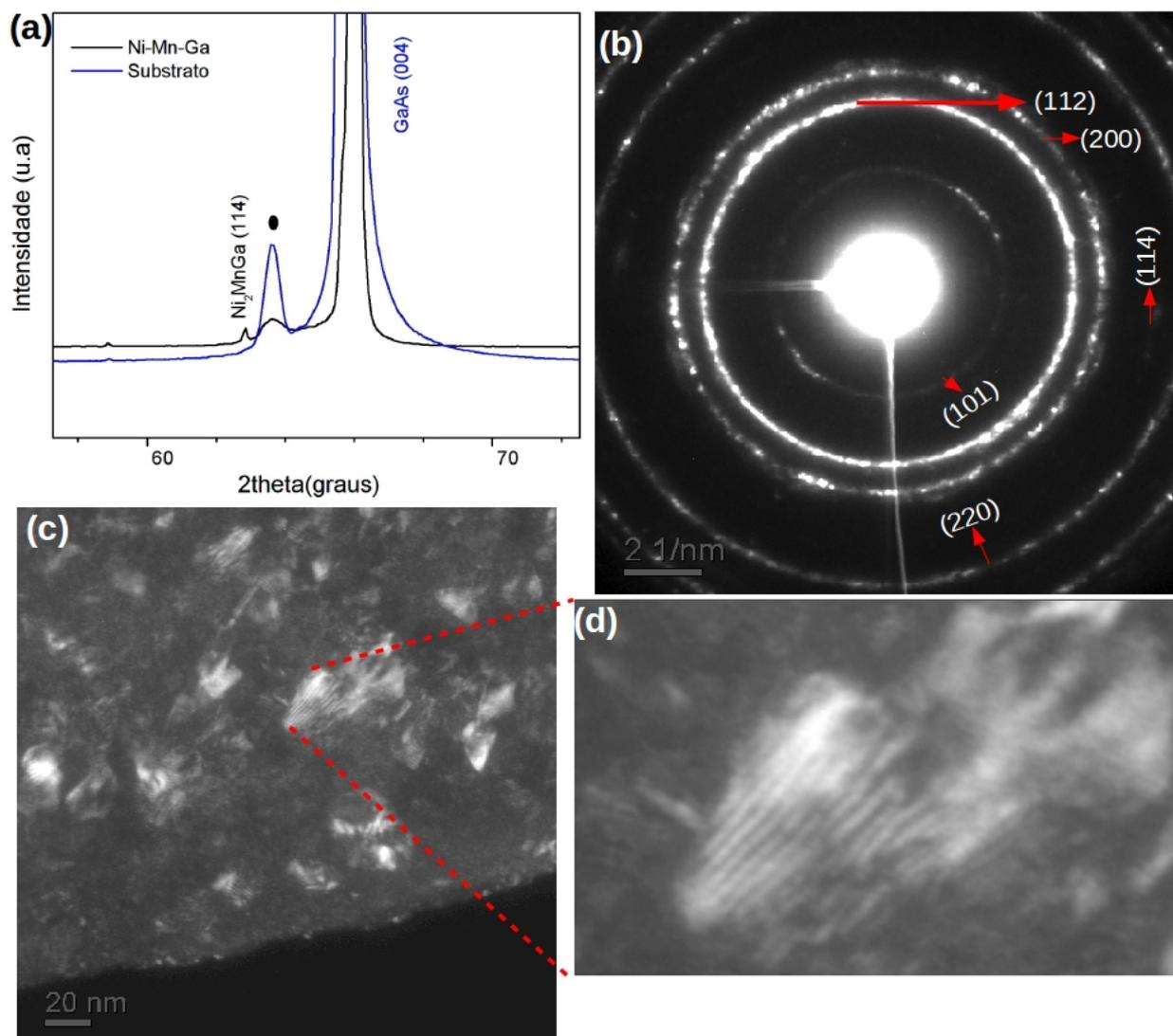


Figura 5.2: Caracterização estrutural da liga $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$ (a) difratograma de raios X a temperatura ambiente (b) difração de elétrons em área selecionada (SAED) (c) imagem da seção transversal do filme policristalino (d) estrutura de *nano-twins* presente em um grão.

Seguindo a mesma metodologia apresentada no capítulo 4, a morfologia de superfície foi analisada por AFM. Os resultados são mostrados na Figura 5.3 (a) e (b). A superfície da liga sobre GaAs(001) também apresenta textura granular com tamanho médio dos grânulos em torno de 120 nm. Comparando este resultado com o que foi apresentado na seção 4.8, nota-se que a mudança de substrato manteve o caráter granular da camada. A rugosidade (RMS) da superfície vale 3 nm. Esse caráter granular prejudicou a obtenção dos padrões durante o crescimento na câmara MBE, uma vez que o feixe de elétron se dispersa tornando os padrões RHEED totalmente difusos. Os resultados também estão de acordo com o que foi observado nas imagens de TEM que também mostram uma camada formada por grãos. As análises de TEM mostraram que existe a presença de *nanotwins* nos grânulos mostrados nas imagens de AFM.

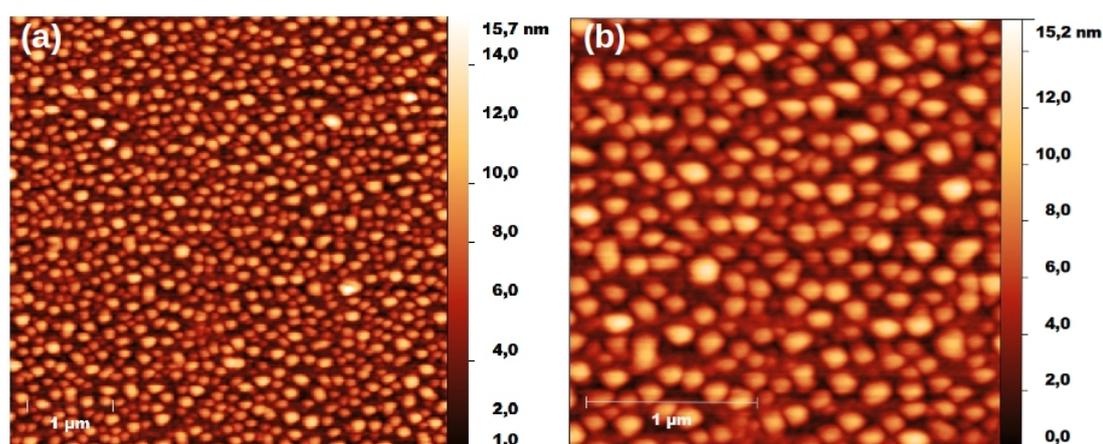


Figura 5.3: (a) e (b) Imagens de AFM que mostram o caráter granular da morfologia de superfície da liga ternária $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$ que será submetida ao procedimento para a produção de nanomembranas. A rugosidade (RMS) superficial é 3 nm.

5.2.2 Caracterização Magnética

As medidas a seguir também foram realizadas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM). Após a correção do sinal diamagnético do substrato de GaAs, os ciclos de histerese magnética de 10 K-300 K para a liga $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$ são mostrados na Figura 5.4, com o campo magnético aplicado no plano do filme (direção [010] do GaAs(001)). Claramente se observa que a liga apresenta uma fraca histerese magnética próxima a temperatura ambiente, mas à medida que a temperatura diminui o comportamento muda, passando a ser consistente com o comportamento de um material ferromagnético. A Figura 5.4 (b) mostra essa característica mais explicitamente, ou seja, o aumento da magnetização de saturação (M_s) com a redução da temperatura.

A investigação da anisotropia para essa liga foi realizada por meio de ciclos de histerese magnética em diferentes direções cristalográficas. Na Figura 5.4 (c) são mostradas as curvas de histerese magnética da liga $Ni_{2.75}Mn_{0.7}Ga_{0.55}$. As medidas foram obtidas à temperatura de 10 K com o campo magnético (\mathbf{H}) aplicado nas direções cristalográficas [001], [010] do GaAs(001). Não é observada a presença de anisotropia magnética quando o campo é aplicado no plano do filme. A magnetização de saturação foi estimada em 720 emu/cm^3 e as magnetizações remanentes M_r , obtidas ao longo dos eixos cristalográficos [001] e [010], valem cerca de 10 % e 70 % da magnetização de saturação M_s , respectivamente. Os campos coercivos (H_c) são 200 Oe e 250 Oe no plano do filme e fora do plano, respectivamente.

A Figura 5.4 (c) claramente mostra que eixo de fácil magnetização está no plano do filme. Esse comportamento de M_s é esperado para sistemas com simetria tetragonal como reportado por Likhachev, Orsan e Enkovaara *et al* [48, 49, 111], que compararam o comportamento da magnetização de sistemas Ni-Mn-Ga em diferentes direções cristalográficas. O modelo de Stoner-Wohlfarth [108], aplicável a monodomínios ferromagnéticos, pode ser utilizado para estimar uma constante de anisotropia magnética efetiva. Esse procedimento pode ser adotado porque o campo magnético de saturação fora do plano $\mathbf{H} // [001]$ é igual ao campo magnético de anisotropia $H_k = 2K_u/M_s$. O valor aproximado encontrado para a constante de anisotropia magnética é $K_u = 1,37 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$, também consistente com valores encontrados para ligas massi-

vas de Ni-Mn-Ga [48], indicando que a anisotropia magnetocristalina é relevante também para filmes finos de Ni-Mn-Ga, com estrutura cristalina tetragonal.

A variação da magnetização com a temperatura para o campo \mathbf{H} aplicado ao longo dos principais eixos cristalográficos é mostrada na Figura 5.4 (d). É possível observar que o valor M_s assume valores diferentes para cada eixo cristalográfico com a redução da temperatura. A anisotropia de M_s referente aos diferentes eixos cristalográficos persiste mesmo para campos de 90 kOe, desaparecendo a medida que a temperatura aumenta. Isso é uma clara manifestação da anisotropia magnética no plano dos filmes, quando a amostra transiciona da fase austenítica para a fase martensítica. Pode-se observar, também, que a temperatura de Curie T_C é ~ 320 K. Nesse caso, pode-se admitir que T_C coincide com a temperatura de transformação martensítica T_M , como mostrado no trabalho de Entel para ligas $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ com excesso de Ni [23]. Estruturalmente, isso ocorre devido à distorção tetragonal na direção cristalográfica [110] da fase cúbica austenítica levando a fase tetragonal martensítica. Essa transformação de fase é consistente com a caracterização estrutural da Figura 5.2, e compatível com a liga $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ na fase martensítica tetragonal a temperatura ambiente. Convém ressaltar, que para um melhor entendimento e análise das temperaturas de transição martensítica, uma opção é estudar o comportamento do filme fino livre do substrato, na condição que é chamada de *free-standing*. Isso porque nem sempre é possível observar a temperatura exata da transformação martensítica nas curvas MxT [9] quando o filme está tensionado e ligado ao substrato.

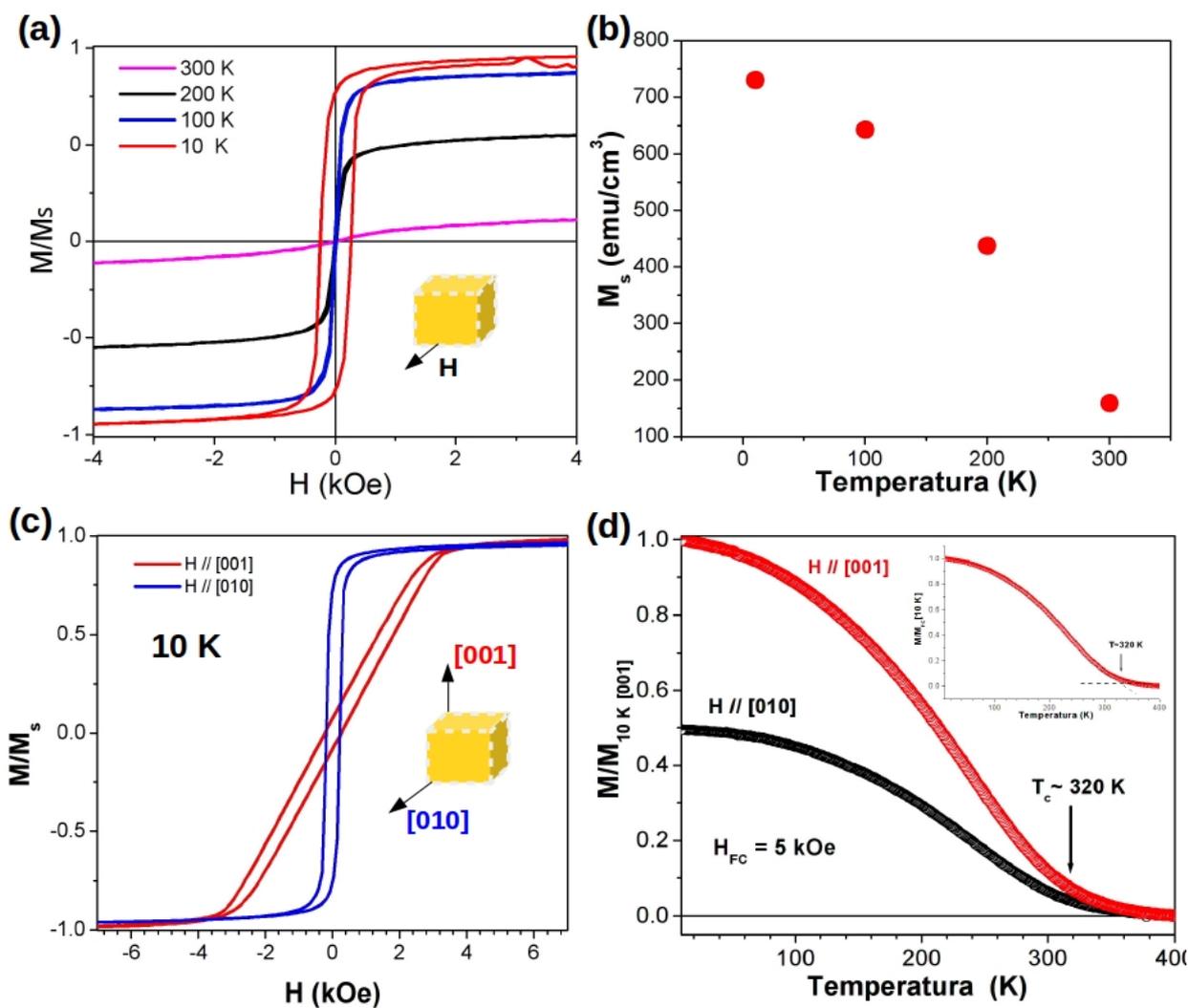


Figura 5.4: (a) Ciclos de histerese magnética da camadas $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$ sobre GaAs(001) medidas entre com o campo magnético aplicado no plano do filme (b) dependência da magnetização de saturação com a temperatura (c) ciclos de histerese medidos à 10 K em diferentes orientações (d) medida da magnetização em função da temperatura no protocolo FC.

Portanto, foi demonstrada a viabilidade de produzir ligas ternárias de Ni-Mn-Ga sobre substratos de GaAs(001). A caracterização estrutural revelou que os filmes finos possuem estrutura tetragonal com a razão $c/a > 1$ compatível com o que é relatado para amostras massivas. A caracterização magnética revelou comportamento ferromagnético abaixo da temperatura ambiente, com alta magnetização de saturação. Foi observado também forte anisotropia magnetocristalina e identificado os eixos de fácil magnetização. Em suma, a caracterização magnética dos filmes finos crescidos sobre GaAs(001) é compatível como que foi apresentado no capítulo 4, seção 4.8 para filmes crescidos sobre GaAs (111). Após domínio do crescimento da camada de NiMnGa sobre GaAs (001) as amostras serão submetidas ao procedimento de fabricação das nanomembranas como descrito na seção 5.1

5.3 Fabricação das nanomembranas de $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$

Após o crescimento e caracterização dos filmes de $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$ com espessura de 40 nm, as amostras foram submetidas ao processo de litografia ótica, sendo recobertas por resina de fotoresiste. Após a litografia a amostra apresenta faixas (stripes) de $100\mu m$ de $Ni-Mn-Ga$ (cobertas por fotoresiste) e exposto ao ambiente faixas de $50\mu m$ como pode ser observado na Figura 5.5 (a). A remoção das camadas expostas foi realizada seguindo o procedimento apresentado na seção 5.1. Primeiramente a amostra é colocada em contato com uma solução aquosa de ácido fosfórico (85 %) e peróxido de hidrogênio (31 %) ($H_3PO_4 + H_2O_2$). Uma vez removida as camadas o substrato de GaAs (001) fica exposto (Fig. 5.1 (c)).

Para produzir faixas de Ni-Mn-Ga *free standing*, a amostra é colocada em uma solução de ácido fluorídrico (HF) com concentração de 0,1 % para que a camada de sacrifício (AlAs) seja quimicamente removida, como mostrado na Figura 5.5 (c)-(d). Esse procedimento, associado a tensão induzida pela camada de $InGaAs$, faz a estrutura enrolar, criando-se assim as nanomembranas enroladas. Porém, nota-se nessas imagens que esse procedimento produziu nanomembranas, que não enrolaram totalmente, mostrando uma relação de dependência com a espessura. Especificamente, admitindo que a camada InGaAs com estrutura cristalina cúbica possui dois módulos biaxiais planares, ela tenderá a encurvar o filme fino vinculado a ela [112]. Se o filme fino tiver uma espessura d não muito grande, o raio de curvatura R para deformações isotrópicas (módulos biaxiais planares similares) pode ser expressa como:

$$R = \frac{E_b/6}{\sigma D/d^2} \quad (5.1)$$

Nessa equação E_b é o bimódulo da camada, D é a espessura da camada e σ é a tensão biaxial ($\sigma = \sigma_{xx} = \sigma_{yy}$) nessa camada. A solução encontrada para tentar resolver o problema da não curvatura das nanomembrana foi reduzir a espessura da camada $Ni-Mn-Ga$, uma vez que a resistência à deformação do filme e, conseqüentemente, a formação da nanomembrana enrolada, depende fortemente desse parâmetro. Assim, uma nova amostra de $Ni-Mn-Ga$, com espessura menor, será produzida e caracterizada. Conseqüentemente, esse estudo inicial estabeleceu o

protocolo para a produção das nanomembranas de *Ni-Mn-Ga* sobre GaAs (001):

1. dessorção térmica na câmara MBE do óxido nativo presente na camada InGaAs
2. crescimento dos filmes finos de *Ni-Mn-Ga*
3. processo de litografia determinando as dimensões dos *stripes* e *tranches*
4. remoção seletiva das camadas expostas a solução aquosa de $H_3PO_4 + H_2O_2$
5. uso da solução de *HF* para a remoção da camada semicondutora AlAs, o que consequentemente leva a obtenção das nanoestruturas.

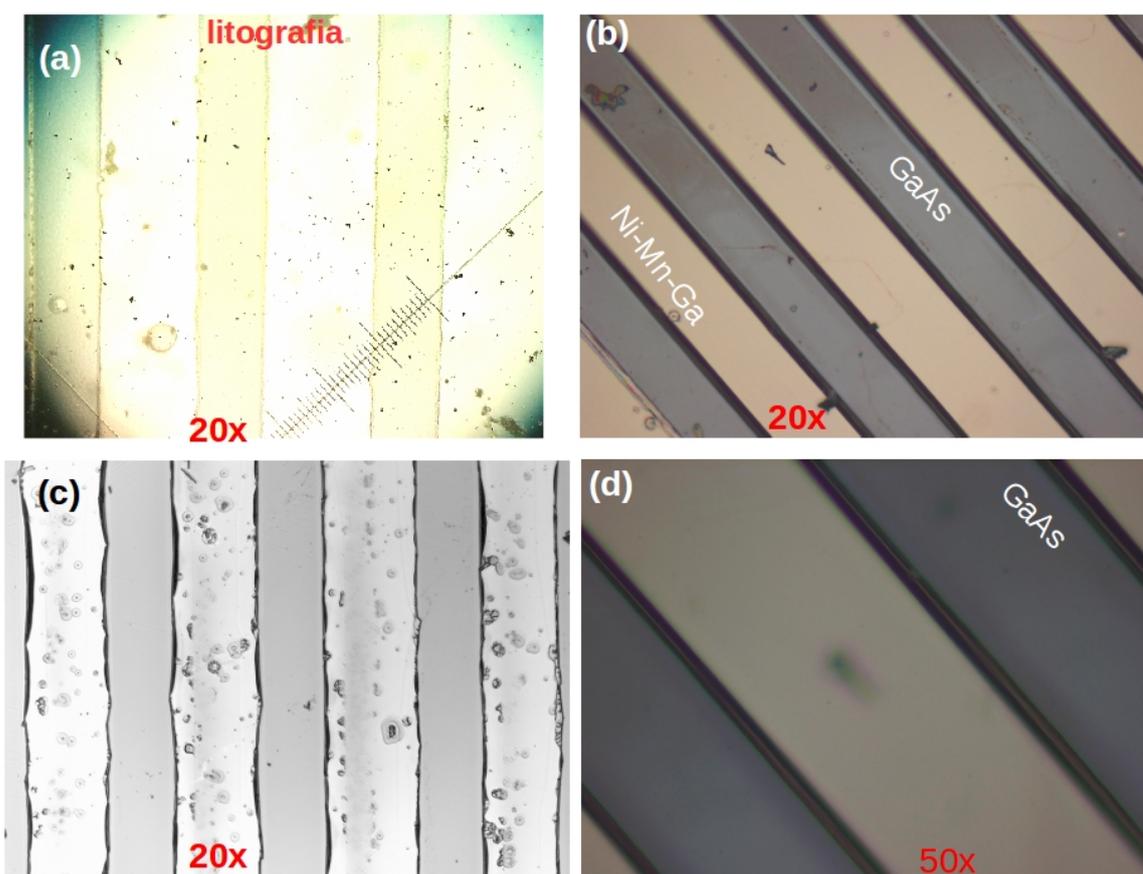


Figura 5.5: (a) Imagem da área de uma amostra de *Ni-Mn-Ga* após o processo de litografia (b)-(d) imagens obtidas em diferentes magnificações após o processo de remoção da camadas de sacrifício AlAs mostrando as nanomembranas com espessura de 40 nm parcialmente enroladas.

Com a finalidade de produzir um filme menos espesso uma nova amostra de $Ni_{2.75}Mn_{0.7}Ga_{0.55}$ foi preparada na câmara MBE. As condições de crescimento são as mesmas apresentadas na seção 5.2 com exceção do tempo de crescimento que foi reduzido para 35 min, com o objetivo de se produzir uma camada com espessura inferior a 40 nm.

A Figura 5.6 mostra a caracterização estrutural por XRD e TEM da nova amostra. A caracterização por XRD é mostrada na Figura 5.6 (a), e como esperado, apresenta as mesmas reflexões mostradas na 5.2 (a), sendo identificadas duas reflexões de Bragg atribuídas a liga $Ni-Mn-Ga$. A primeira é observada na posição angular $2\theta = 62,9^\circ$ e indexada como (114), com distância interplanar $d=1,48 \text{ \AA}$. Na posição $2\theta=59^\circ$ está presente a reflexão (211). Nota-se também a reflexão devido a presença das epi-camadas $InGaAs$ e $AlAs$ assinalada por (\bullet). Na Figura 5.6 (b) é mostrada a difração de elétrons em área selecionada (SAED) confirmando a formação de uma camada policristalina. A partir da análise desse padrão as reflexões (112) e (200) para uma estrutura cristalina tetragonal ($L1_0$) foram identificadas, o que permite determinar que $a=b=3,58 \text{ \AA}$ e $c=7,21 \text{ \AA}$, fornecendo que $c/a=2,01 \text{ \AA}$.

Entretanto, nota-se que os anéis apresentam aparência mais difusa, sugerindo a presença de uma porção de filme estruturalmente mais desordenada. Isto está de acordo com a imagem da Figura 5.6 (c) que mostra a existência de uma camada na interface entre de $Ni-Mn-Ga$ e $InGaAs$, que pode até mesmo ser atribuída a existência de óxido remanescente da dessorção térmica na câmara MBE. Além de se obter informações sobre a interface, a análise da imagem da Figura 5.6 (c) mostra que a camada de $Ni-Mn-Ga$ apresenta espessura de 30 nm, sendo que esse resultado está de acordo com o esperado, pois o tempo de crescimento foi reduzido.

Em suma, a caracterização estrutural da nova amostra confirmou a reprodutibilidade do processo de crescimento, sendo obtida uma amostra com parâmetros de rede muito próximos a anterior, com a diferença $\Delta(c/a)=0,9 \%$. Ademais, não foi observada a formação de grãos com a estrutura de *nano-twins*, o que pode estar associado à influência da interface $InGaAs/Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$ na cristalinidade da amostra. Cabe, também, salientar, que a ausência de *nano-twins* tende a eliminar um dos mecanismos de relaxação de tensão residual no interior da liga. Nesse caso, um filme fino policristalino mais tensionado pode ser formado.

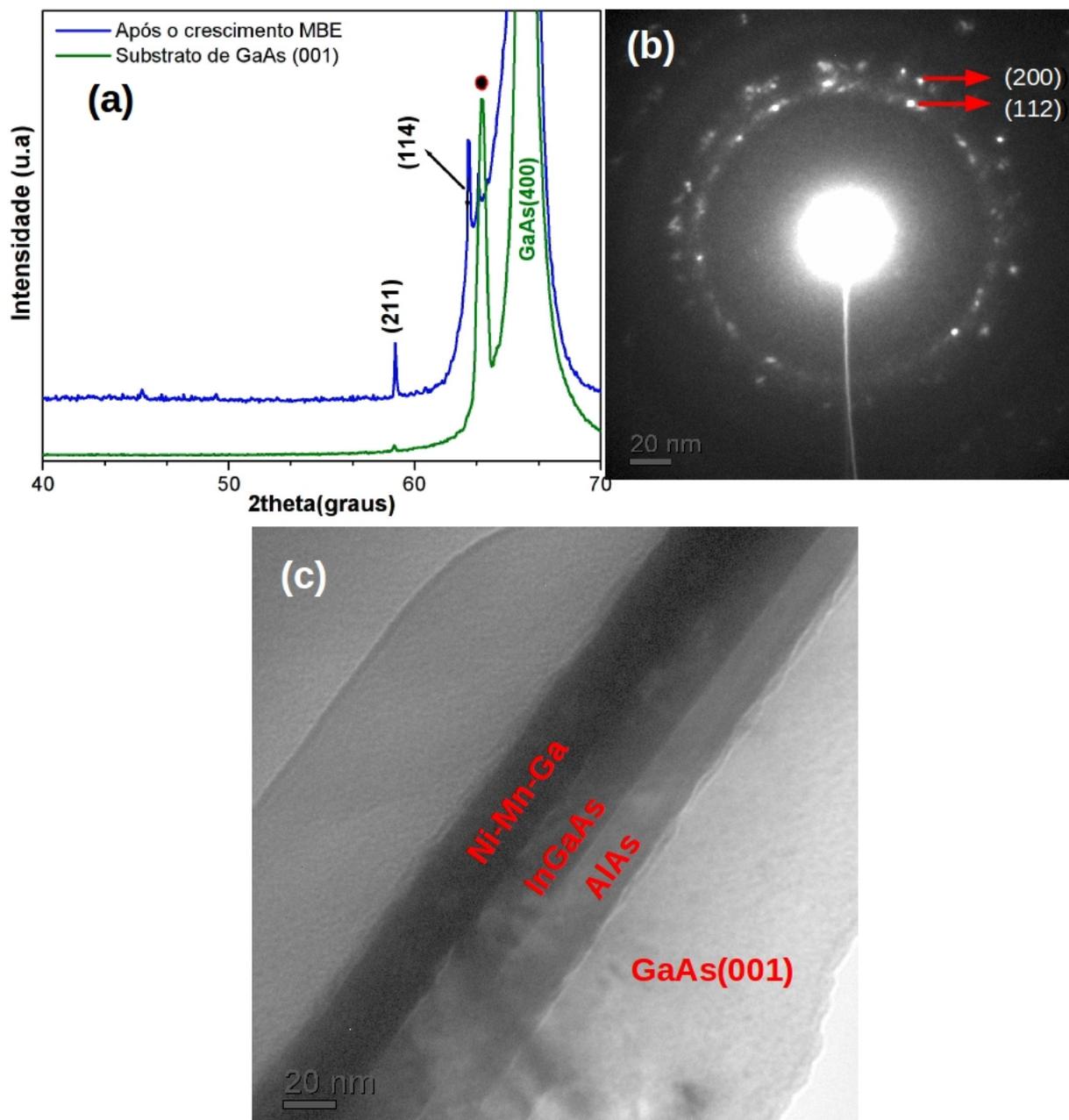


Figura 5.6: (a) difratograma de raios X do substrato de GaAs (001) e da liga $Ni_{2.75}Mn_{0.7}Ga_{0.55}$ (b) difração de elétrons em área selecionada (SAED) para a camada policristalina (c) imagem de TEM em seção transversal mostrando que espessura da camada $Ni-Mn-Ga$ é 30 nm.

A caracterização magnética por VSM é mostrada na Figura 5.7. Os ciclos de histerese magnética foram medidos como campo magnético \mathbf{H} aplicado no plano do filme como indicado no *inset* da figura. Os ciclos são mostrados na Figura 5.7 (a). Nota-se que a magnetização de saturação decresce com o aumento da temperatura confirmando o caráter ferromagnético da liga. Explicitamente isso é mostrado na Figura 5.7 (b) que também fornece que a magnetização de saturação (M_s) é 560 emu/cm^3 .

A anisotropia magnetocristalina nos filmes foi investigada medindo-se ciclos de histerese, com o campo \mathbf{H} aplicado em diferentes direções cristalográficas. Sendo o plano do filme é definido por [100] e [010], e a direção fora do plano é a [001]. Os ciclos para diferentes orientações são mostrados na Figura 5.7 (c) medidos a temperatura de 10 K. Para esta nova amostra também não foi observada anisotropia quando o campo \mathbf{H} é aplicado no plano do filme. O campo coercivo medido quando $\mathbf{H}//[100]$ e [010] vale 340 Oe, passando a 1370 Oe quando $\mathbf{H}//[001]$. A magnetização remanente (M_r) no plano é 70 % da M_s , sendo apenas 30 % de M_s fora do plano do filme.

A comparação dos dois ciclos permite identificar que o eixo de fácil magnetização está no plano do filme, com forte anisotropia magnetocristalina entre as duas direções. A constante de anisotropia efetiva pode ser estimada aplicando o modelo de Stoner-Wohlfart [108], pois para esta nova amostra o campo magnético de saturação ($\mathbf{H}//[001]$) também é igual ao campo de anisotropia (H_k), assim $H_k = 2K_u/M_s$. O campo H_k e M_s são obtidos dos ciclos de histerese quando as curvas (no plano e fora do plano) se encontram. De acordo com a Figura 5.7 (c), $H_k=14 \text{ kOe}$ e $M_s=560 \text{ emu/cm}^3$ e $K_u=3,4 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$. A maior diferença em relação a amostra mais espessa (40 nm), é observada na Figura 5.7 (d), que mostra a variação da magnetização com a temperatura para o campo \mathbf{H} aplicado no plano do filme. Desta figura é possível obter que $T_C=380 \text{ K}$, o que representa um aumento de 15 % em relação a amostra com 40 nm. Essa diferença pode ser atribuída à desordem química e estrutural na liga $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$, pois T_C é muito sensível a flutuação do percentual de Ni. No entanto, o grau de tensão armazenado no filme pode também influenciar na proporção das fases magnéticas coexistentes em função da temperatura. Finalmente, não podemos descartar a possibilidade da tensão residual poder alte-

rar a temperatura Curie, principalmente se a separação média entre átomos de Mn for alterada.

Levando-se em consideração o conjunto da análise estrutural e magnética, foi observado que a liga $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$ com espessura de 30 nm apresentou pequenas diferenças na caracterização estrutural e magnética em relação a amostra com 40 nm. Porém, continua a apresentar estrutura cristalina tetragonal, com apenas 0,89 % de diferença na razão c/a , e T_C acima da temperatura ambiente. As diferenças observadas são atribuídas a desordem química e estrutural da liga, bem como ao grau de tensão residual nessas amostras, com e sem a formação de *nano-twins*.

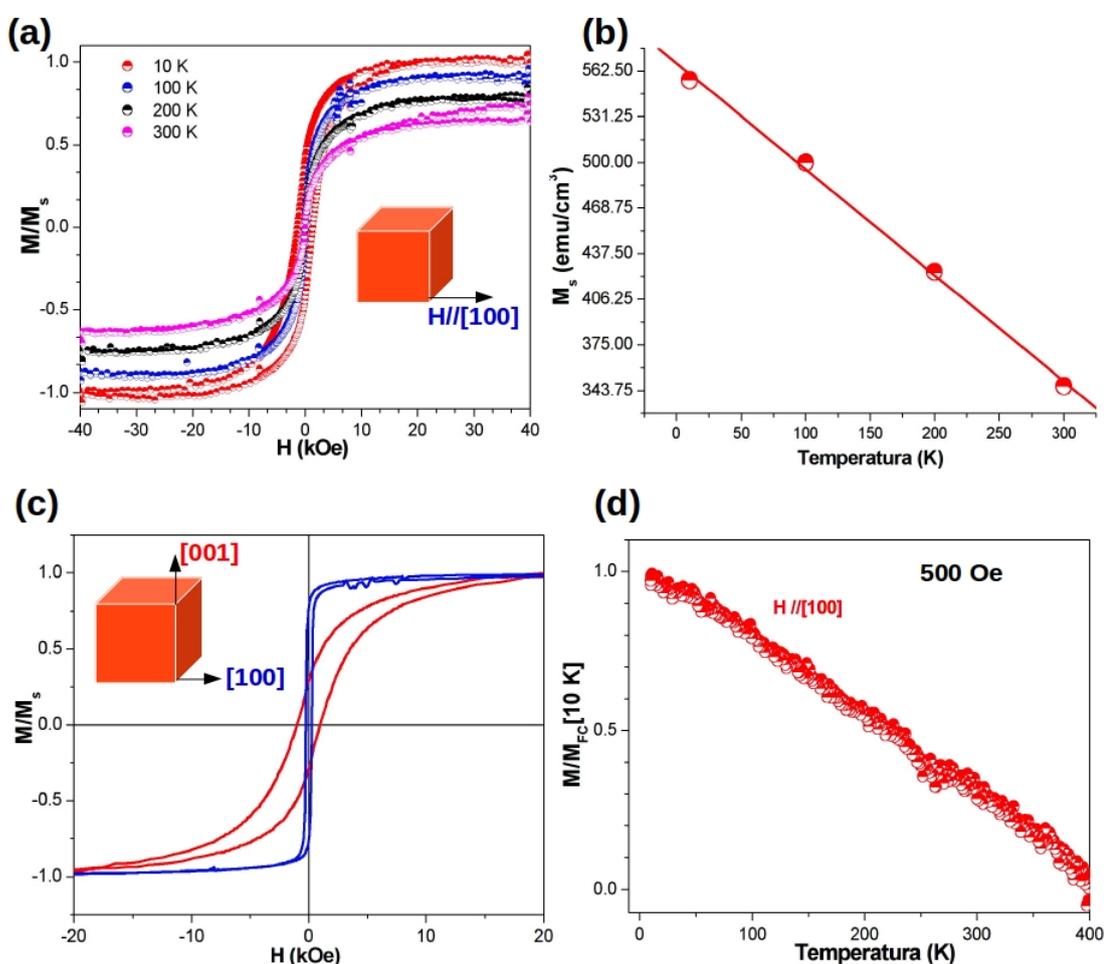


Figura 5.7: Caracterização magnética do filme fino da liga $Ni_{2.75}Mn_{0.7}Ga_{0.55}$ com 40 nm de espessura. (a) ciclos de histerese magnética medidos com o campo H aplicado no plano do filme (b) dependência da magnetização de saturação com a temperatura (c) ciclos de histerese magnética com o campo magnético H aplicado ao longo das direções $[100]$ e $[001]$ do substrato (d) dependência da magnetização com a temperatura medida no protocolo FC.

Após a caracterização, a camada com 30 nm de espessura foi submetida ao processo de litografia para que seja possível remoção seletiva das camadas e, conseqüentemente, a produção das estruturas *rolled-up*. Os resultados desse procedimento são mostrados nas imagens de microscopia ótica da Figura 5.8 (a) e (b). As nanomembranas enrolam na direção perpendicular a [100], com comprimento da ordem de alguns milímetros paralelo a direção [100].

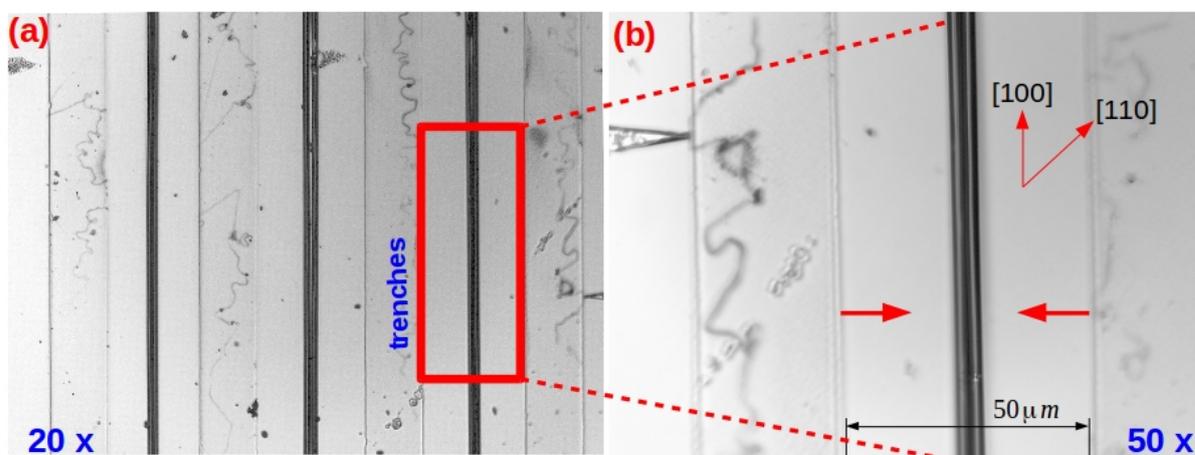


Figura 5.8: (a) e (b) Imagens de microscópio ótico das amostras de *Ni-Mn-Ga* após o processo de litografia e remoção seletiva das camadas. As imagens foram obtidas em diferentes magnificações e mostram a formação das nanomembranas totalmente enroladas.

Após o sucesso na microfabricação, as nanomembranas produzidas foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (SEM) em um microscópio FEI NanoSEM 200, microscopia eletrônica de transmissão de energia filtrada (EFTEM) e microscopia eletrônica de varredura por transmissão (HAADF-STEM) com imagens obtidas em campo escuro de alto ângulo em um microscópio FEI Tecnai F30 equipado com EDX e operado a 300 kV. A caracterização morfológica por SEM e STEM é mostrada na Figura 5.9 (a) e (b).

A Figura 5.9 (a) mostra a micrografia obtida com magnificação de 200 x da estrutura *InGaAs(20 nm)/Ni-Mn-Ga(30 nm)*, com o sentido de enrolamento mostrado pelas setas vermelhas. Na Figura 5.9 (b) é apresentada a imagem das estruturas em seção transversal, for-

necendo que o diâmetro dos rolos é $5 \mu m$, sendo possível observar a completa formação das estruturas com até duas voltas e meia, como mostrado na caracterização morfológica.

A caracterização estrutural é mostrada na Figura 5.9 (d) e foi realizada por microscopia eletrônica de transmissão a partir da área selecionada da imagem em seção transversal obtida por STEM em campo escuro mostrada na Figura 5.9 (c). A nanomembrana enrolada apresenta as mesmas reflexões observadas para o filme planar mostradas na Figura 5.2 (b), ou seja, estão presentes as reflexões (112), (200) e (220) de uma estrutura cristalina tetragonal ($L1_0$). A análise dos anéis de difração permite calcular que $a=3,51\text{Å}$ e $c=7,16\text{Å}$. Esses valores mostram a redução nos parâmetros de rede após a formação das nanomembranas enroladas e isso deve-se a relaxação compressiva durante a formação das estruturas.

Portanto, a caracterização morfológica mostrou a formação de nanomembranas enroladas com dezenas de milímetros de comprimento. Elas são formadas com a orientação pré-definida durante o processo de litografia. A caracterização estrutural revelou a redução nos parâmetros de rede das nanomembranas quando comparadas ao filme planar, indicando que a redução de espessura e o desaparecimento dos *nano-twins* favoreceram o enrolamento.

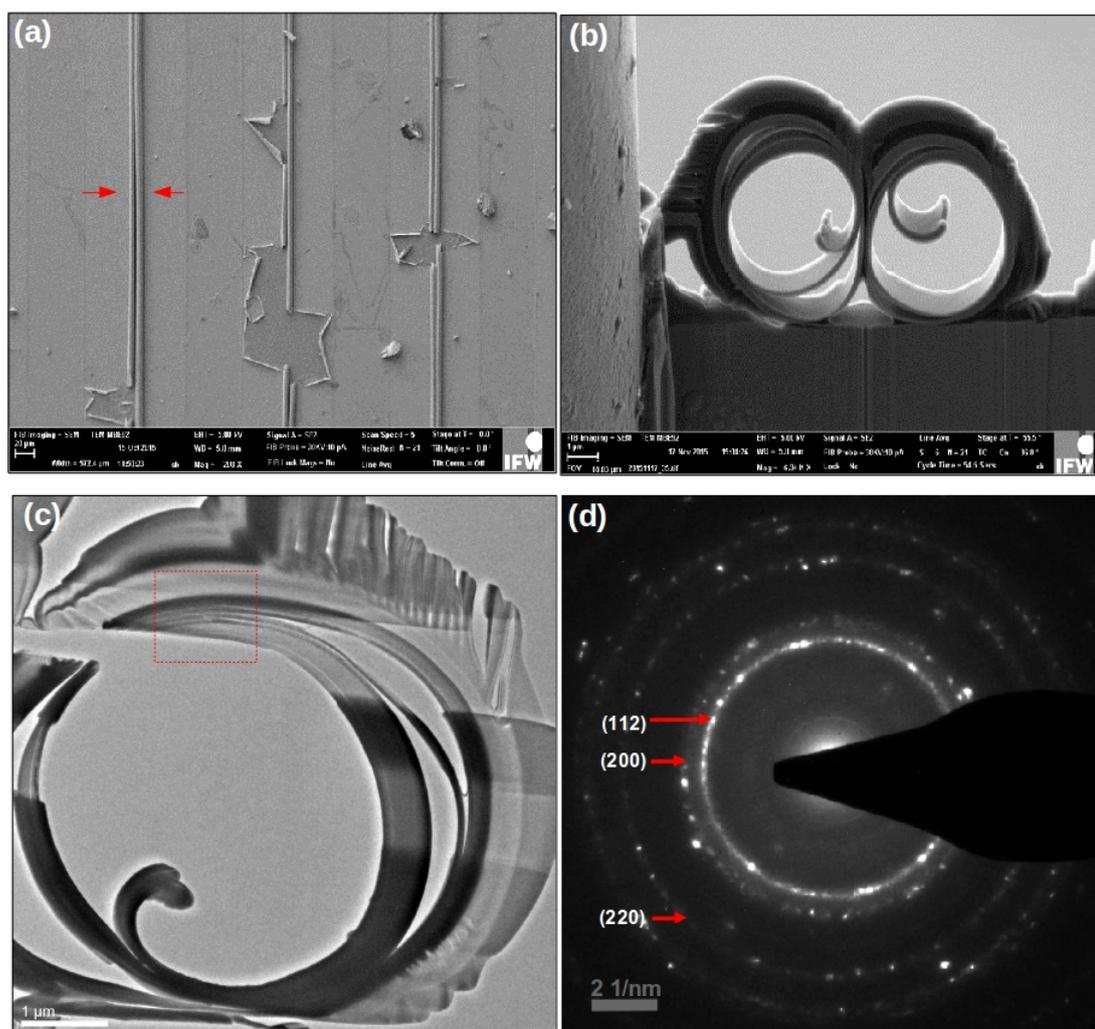


Figura 5.9: (a) micrografia de SEM mostrando uma visão geral da amostra com nanomembranas enroladas (b) e (d) imagem em seção transversal dos rolos (d) padrão de difração SAED na área selecionada em (c) somente da camada Ni-Mn-Ga.

A caracterização magnéticas das nanomembrana enrolada [*InGaAs*(20 nm)/*Ni-Mn-Ga*(30 nm)] foi realizada ao longo das principais direções de referência, as mesmas usadas para o filme planar. A Figura 5.10 (a) mostra os ciclos de histerese magnética medidos à temperatura de 10 K com o campo **H** aplicado ao longo do comprimento do tubo, o que corresponde a direção [100] do substrato de GaAs (001), e perpendicular ao plano do tubo, ou seja, ao longo da direção [001]. A representação esquemática dessas direções é mostrada no detalhe da Figura 5.10 (a). A nanomembrana enrolada apresenta comportamento ferromagnético com o desaparecimento da anisotropia magnetocristalina quando comparado com o filme planar (*inset* da Fig 5.10 (a)), indicando mudança de comportamento magnético após a formação das estruturas.

A coercividade medida para o rolo é 1200 Oe, sendo esta 71 % maior quando comparada a coercividade do filme planar medida ao longo da mesma direção, e 14 % menor quando comparada com o valor obtido para a direção [001]. Observa-se também, que a anisotropia de forma não está presente para essas estruturas. Devido às características estruturais da camada de *Ni-Mn-Ga* (30 nm), a mudança nas propriedades magnéticas pode ser atribuída ao efeito magnetoelástico. A mudança na tensão residual após o enrolamento é obtida da intersecção dos dois ciclos de histerese ao longo da direção [010], pois $H=2K/M_s$. Assim, a constante de anisotropia calculada é $1,84 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$, com a mudança na tensão expressa por $K=3/2\lambda_s \cdot \sigma$, onde λ_s representa a constante de magnetostricção e σ a tensão. De acordo com o trabalho de Tickle [50] $\lambda_s=-285 \cdot 10^{-6}$, revelando que a diferença de tensão entre o filme e o nanotubo ao longo da direção [010] é de -44 MPa. Portanto, verifica-se uma equivalência dos ciclos de histerese com campo magnético aplicado longitudinalmente e radialmente aos enrolamentos que indicativa substancial de alteração da contante de anisotropia.

A fim de investigar o comportamento da magnetização com a variação de temperatura, as nanomembranas enroladas foram submetidas ao protocolo FC e ZFC como mostrado na Figura 5.10 (b). As medidas foram realizadas entre 10-300 K sob campo magnético de 500 Oe e taxa de aquecimento e resfriamento de 1 K/min. Com a redução da temperatura a magnetização aumenta até um máximo (T_{max}) que ocorre à 150 K, até essa temperatura o processo ainda é reversível. A partir de 150 K ocorre a irreversibilidade, com o aumento da magnetização na curva

FC e o decréscimo para ZFC. Isso pode ser compreendido como a existência de desordem química ou a coexistência da interação de troca ferromagnética - antiferromagnética. Resultados similares foram encontrados em alguns estudos para as ligas *Ni-Mn-Ga* [94, 106, 113].

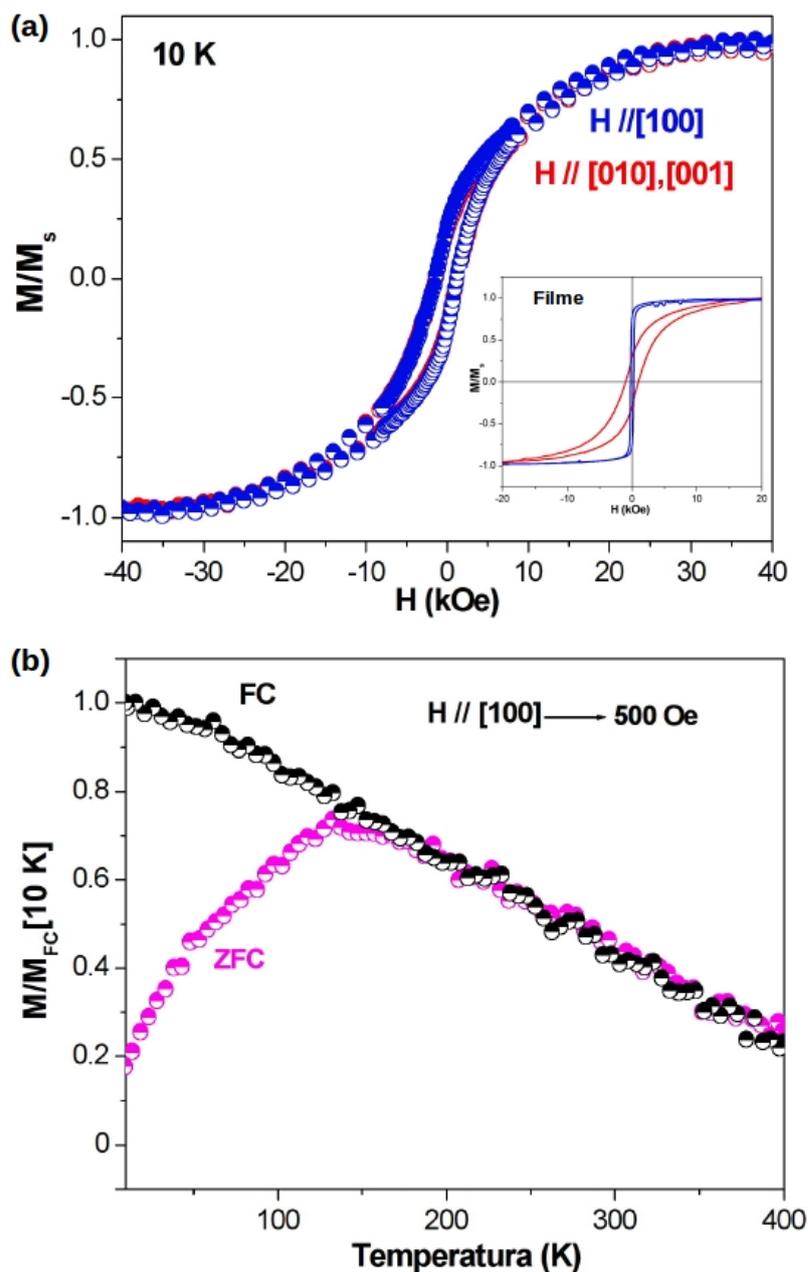


Figura 5.10: (a) Ciclos de histerese magnética em diferentes orientações dos nanomembrana enrolada (b) medidas da dependência da magnetização com a temperatura nos protocolos FC-ZFC a um campo aplicado de 500 oe.

Como conclusão geral deste capítulo, foi demonstrado o domínio do crescimento de camadas ferromagnéticas de *Ni-Mn-Ga* sobre GaAs (001) e a subsequente produção de nanomembranas enroladas ferromagnéticas. A caracterização estrutural mostrou a evolução da estrutura cristalina quando o filme planar é enrolado. Esses resultados são promissores para o futuro desenvolvimento de dispositivos 3D baseados em filmes finos de materiais com memória de forma magnética integrados a substratos de GaAs.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas Futuras

Apresentamos, a seguir, as principais conclusões das análises e discussões dos resultados obtidos para os filmes finos de ligas binárias ($NiGa$ e Ni_2Ga_3), pseudo-binárias $Ni_{1+x}Mn_{1-x}Ga$ ($x = 0,2$) e ternárias Ni-Mn-Ga com estequiometrias $Ni_{2-x}Mn_{1+x}Ga_{1-x}$ ($x = 0,1$) e a fase rica em Ni, $Ni_{2+2x}Mn_{1-x}Ga_{1-x}$ ($x = 0,4$), bem como, para as nanomembranas enroladas de filmes da liga $Ni_{2+2x}Mn_{1-x}Ga_{1-x}$ ($x = 0,4$).

No capítulo 4 demonstramos a viabilidade do crescimento de ligas $Ni-Mn-Ga$ cristalinas sobre substratos de GaAs (111) e com o crescimento epitaxial de ligas ternárias $(Ni,Mn)_2Ga$, ou na proporção próxima a 1:1:1, sobre epicamadas de Ni_2Ga_3 crescidas sobre GaAs(111). A formação da liga nessa proporção depende da temperatura das células de efusão e da temperatura do substrato, que foram mantidas em $T_{Ni} = 1285$ °C, $T_{Mn} = 845$ °C e $T_{Ga} = 720$ °C com o substrato à temperatura de 200 °C. Subsequentemente ao crescimento os filme finos foram submetidos a um tratamento térmico a 300 °C por 20 minutos. A caracterização por RHEED e XRD confirmaram que os filmes apresentam estrutura cristalina hexagonal com relação epitaxial bem definida sobre GaAs(111). As imagens de AFM mostraram uma superfície com textura granular e com alta rugosidade. A caracterização por VSM mostrou que esses filmes finos são ferromagnéticas a temperatura ambiente e apresentam anisotropia de M_s não usual, que pode ter origem na diferença entre os coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato.

No Capítulo 4 investigou-se também o crescimento de filmes finos de $Ni_{1,9}Mn_{1,2}Ga_{0,9}$ di-

retamente sobre GaAs(111). Para isto as células de efusão foram mantidas em $T_{Ni}=1456$ °C, $T_{Mn}=800$ °C e $T_{Ga}=747$ °C; com tempo de crescimento de 50 min. As análises de RHEED mostraram que a liga foi estabilizada em estrutura cúbica com parâmetro de rede no plano do filme de 5,51 Å. A análise dos padrões de XRD mostrou a presença da reflexão de Bragg (220) associada a uma estrutura cristalina cúbica o que revelou um parâmetro de rede de 5,88 Å. As análises por TEM corroboram com o resultado encontrado por XRD revelando um parâmetro de rede de 5,93 Å, com diferença relativa de apenas 0,85 %. Os resultados da caracterização estrutural estão de acordo com a relação epitaxial $(110)Ni_{1.9}Mn_{1.2}Ga_{0.9} // (110)GaAs$. De fato, filme é altamente texturizado, embora seja policristalino. A caracterização magnética por VSM mostrou que a liga produzida apresenta propriedades ferromagnéticas à temperatura ambiente, com magnetização de saturação a 10 K de 150 emu/cm³ e campo de saturação de 30 kOe. A temperatura de 300 K observou-se uma assimetria no campo coercivo que indica a manifestação do efeito de intercâmbio de troca (*exchange bias*), previamente relatado no caso das ligas com excesso de manganês. Esse efeito é decorrente da interação entre regiões microscópicas da amostra ferromagnéticas com estequiometria Ni_2MnGa e antiferromagnéticas (não-estequiométricas) com excesso Mn. A partir da análise de dependência da magnetização com a temperatura foi possível estimar que a temperatura de Curie T_C é $\sim 450K$ e que a temperatura de transformação martensítica é $T_M \sim 180K$. Outro resultado importante é a possível presença da transformação pré-martensítica $T_P \sim 285K$ nas curvas MxT o que é conhecido para ligas massivas com excesso de Mn. A grande amplitude do mínimo observado nas magnetizações ZFC e FC indica uma transição pré-martensítica mais pronunciada em filmes finos do que o comumente observado em amostras massivas. A fase pré-martensítica se caracteriza pela instabilidade dinâmica modulada da rede cristalina ao longo da direção cristalográfica [110]. Naturalmente, as ondas de spin são afetadas pelo desalinhamento dos spins locais, o que reduz a magnetização longitudinal ao campo magnético aplicado. Como o acoplamento fônon-mágnon é fraco nas ligas Ni_2MnGa massivas, um tratamento específico para o caso de filmes finos é necessário. Essa análise encontra-se em andamento e um manuscrito está em fase de preparação.

Outras amostras estudadas no Capítulo 4, foram os filmes finos com composição $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$ crescidos diretamente sobre substratos de GaAs(111). As temperaturas das células de efusão foram mantidas em $T_{Ni}=1460$ °C, $T_{Mn}=800$ °C e $T_{Ga}=747$ °C; com tempo de crescimento de 40 min e uma espessura da camada estimada em 40 nm. Sobre os substratos de GaAs(111) a caracterização por RHEED mostrou que a superfície tem caráter policristalino e as análises por XRD mostram que a estrutura cristalina é tetragonal ($L1_0$). A análise do difratograma de raios X mostrou que essa liga possui parâmetros de rede $a_t = 3,59$ Å e $c_t = 6,84$ Å, com razão $c/a=1,90$. A simulação do difratograma no programa Vesta confirmou os valores encontrados experimentalmente.

O modelo de Stoner-Wohlfarth foi utilizado para estimar o campo de anisotropia H_k como $H_k = 2K_u/M_s$ e a constante de anisotropia magnética efetiva K_u de $3,5 \cdot 10^5$ J/m³. As medidas de MxT mostraram que existe a coincidência da temperatura de transformação martensítica T_M e a temperatura de Curie T_C , estimadas em 320 K, valor que está de acordo com o diagrama de fase magnético para essas ligas.

No Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos para nanomembranas planas e enroladas obtidas por processo de microfabricação a partir de filmes finos de $Ni-Mn-Ga$ sobre InAlAs/AlAs/GaAs(001). A composição selecionada para a produção das estruturas foi $Ni_{2.8}Mn_{0.6}Ga_{0.6}$. A caracterização das camadas mostrou filmes com estrutura cristalina tetragonal ($L1_0$) com parâmetros de rede $a=b=3,58$ Å, $c=7,21$ Å e $c/a=2,01$ Å. As análises por VSM mostrou que os filmes são ferromagnéticos à temperatura ambiente com magnetização de saturação de 560 emu/cm³ em 10 K. Os ciclos de histerese em diferentes orientações mostraram que a anisotropia magnetocristalina é $K_u=1,37 \cdot 10^5$ J/m³, sendo identificado que a direção [100] é a de fácil magnetização. As medidas de MxT mostraram que a temperatura de Curie e de transformação martensíticas vale 320 K ($T_M=T_C$). As nanomembranas foram produzidas após o processo de litografia ótica e remoção seletiva das camadas. Inicialmente devido a espessura elevada ocorreu a formação parcial dos nanotubos. Com a redução da espessura do filme de 40 nm para 30 nm obteve-se sucesso no processo de microfabricação, sendo possível a observação de enrolamentos completos das nanomembranas com a formação de tubos com

diâmetro de ordem de $5 \mu m$ e comprimentos de vários milímetros. Essas estruturas tiveram a sua caracterização morfológica realizada por microscopia eletrônica de varredura. A caracterização estrutural por TEM mostrou que após o auto-enrolamento das nanomembranas ocorre uma redução dos parâmetros de rede (a e c) quando comparados ao filme planar, um efeito atribuído ao mecanismo de relaxação da estrutura após o enrolamento dos filmes. A caracterização magnética da nanomembrana enrolada revelou um pequeno aumento da temperatura Curie e uma substancial redução no valor da anisotropia magnetocristalina. Verificamos que isso está associado à redução da contribuição magnetoelástica, cujo valor é proporcional a tensão mecânica armazenada nos filmes e que é relaxada no processo de enrolamento das nanomembranas. A redução da tensão mecânica residual interna afeta as separações interatômicas na liga, o que sabidamente pode também alterar a temperatura Curie, conforme foi observado.

Concluindo, os resultados apresentados nesta tese demonstram a viabilidade do crescimento de filmes finos policristalinos texturizados de ligas $Ni-Mn-Ga$ com diversas composições sobre substratos comerciais de GaAs(001) e GaAs(111). O comportamento ferromagnético desses filmes é semelhante, mas não totalmente equivalente, ao observado nas ligas massivas de mesma estequiometria relatadas na literatura. Além da obtenção desses filmes finos com composição controlada, foram também microfabricadas nanomembranas enroladas integradas a substratos semicondutores de GaAs. Essas microestruturas com geometria de rolos de espessura nanométrica possuem propriedades magnéticas peculiares que se demonstraram controláveis tanto pela composição das ligas, como pelas etapas do processo de microfabricação. Além do interesse científico do conhecimento das propriedades magnéticas e estruturais de ligas Ni_2MnGa perfeitamente estequiométricas e não-estequiométricas com uma das dimensões na escala nanométrica, os resultados apresentados pode ser um grande passo no sentido de desenvolvimento de dispositivos sensores e atuadores com geometria bi e tridimensional, devido à potencialidade das funcionalidades termomagnéticas e magnetomecânicas dessas ligas.

6.1 Perspectivas de trabalhos futuros

Em continuidade às atividades de pesquisa desenvolvidas nesta tese, encontram-se em andamento a redação de dois artigos. O primeiro sobre a transição pré-martensítica em filmes finos texturizados e outro sobre a caracterização morfológica de filmes finos com alto grau de texturização crescidos diretamente sobre GaAs(111). Além disso, um terceiro trabalho sobre a relaxação magneto-mecânica que ocorre nas nanomembranas, que passam da geometria plana para tubular foi submetido no periódico RSC Advances. São previstas, ainda, atividades de pós-doutorado voltadas ao desenvolvimento de dispositivos magnetomecânicos usando ligas Ni-Mn-Ga na forma de nanomembranas livres ou integradas a substratos flexíveis.

6.2 Lista de publicações

1. I. Neckel, W. Schreiner, and D. Mosca, “Hexagonal $Ni_{38}Mn_{28}Ga_{34}$ alloy films grown on GaAs(111),” *Intermetallics*, vol. 67, pp. 127 – 131, 2015.
2. SOUZA, JEAN C.; NECKEL, ITAMAR T.; VARALDA, JOSE; RIBEIRO, EVALDO; SCHREINER, WIDO H.; MOSCA, DANTE H.; SIERAKOWSKI, MARIA-RITA; FERNANDES, VILMAR; OUEGHI, ABDELKARIM. Wettability effect of graphene-based surfaces on silicon carbide and their influence on hydrophobicity of nanocrystalline cerium oxide films. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 441, p. 71-77, 2014.

6.2.1 Artigos submetidos

1. Christian Müller, Itamar Neckel, Manuel Monecke, Volodymyr Dzhagan, Georgeta Salvan, Steffen Schulze, Stefan Baunack, Thomas Gemming, Steffen Oswald, Vivienne Engemaier, and Dante Homero Mosca. Transformation of epitaxial NiMnGa/InGaAs nanomembranes grown on GaAs substrates into freestanding microtubes. *Periódico: RSC-Advances*.
2. D. M. Schaefer¹, I. T. Neckel, I. Mazzaro, I. L. Graff, J. Varalda, W.H. Schreiner, D. H. Mosca Martensite transformations in Mn_2NiGa thin films grown on GaAs substrates. *Periódico: Journal of Applied Physics*.

6.2.2 Artigos em preparação

1. High (110)-textured $Ni_{1.9}Mn_{1.2}Ga_{0.9}$ thin films grown by molecular beam epitaxy directly on GaAs(111) [manuscrito sob correção].

Referências Bibliográficas

- [1] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O’Handley, and V. V. Kokorin, “Large magnetic field induced strains in Ni_2MnGa single crystals,” *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 13, pp. 1966–1968, 1996.
- [2] O. Heczko, L. Straka, V. Novak, and S. Fähler, “Magnetic anisotropy of nonmodulated Ni – Mn – Ga martensite revisited,” *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 9, p. 09A914, 2010.
- [3] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, and K. Ullakko, “Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase,” *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 10, pp. 1746–1748, 2002.
- [4] M. Kallmayer, P. Pörsch, T. Eichhorn, H. Schneider, C. A. Jenkins, G. Jakob, and H. J. Elmers, “Compositional dependence of element-specific magnetic moments in Ni_2MnGa films,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, no. 08, p. 084008, 2009.
- [5] P. Brown, A. Gandy, K. Ishida, R. Kainuma, T. Kanomata, M. Matsumoto, H. Morito, K.-U. Neumann, K. Oikawa, B. Ouladdiaf, and K. Ziebeck, “Magnetic shape memory behaviour,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 310, no. 2, Part 3, pp. 2755 – 2760, 2007. Proceedings of the 17th International Conference on Magnetism The International Conference on Magnetism.
- [6] P. Entel, M. E. Gruner, D. Comtesse, and M. Wuttig, “Interaction of phase transformation and magnetic properties of heusler alloys: A density functional theory study,” *JOM*, vol. 65, no. 11, pp. 1540–1549, 2013.
- [7] M. Kok and Y. Aydogdu, “Effect of composition on the thermal behavior of NiMnGa alloys,” *JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY*, vol. 113, no. 2, pp. 859–863, 2013.
- [8] J. W. Dong, L. C. Chen, J. Q. Xie, T. A. R. Müller, D. M. Carr, C. J. Palmstrøm, S. McKernan, Q. Pan, and R. D. James, “Epitaxial growth of ferromagnetic Ni_2MnGa on $\text{GaAs}(001)$ using NiGa interlayers,” *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 12, pp. 7357–7359, 2000.
- [9] J. W. Dong, J. Q. Xie, J. Lu, C. Adelman, C. J. Palmstrøm, J. Cui, Q. Pan, T. W. Shield, R. D. James, and S. McKernan, “Shape memory and ferromagnetic shape memory effects in single-crystal Ni_2MnGa thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 5, pp. 2593–2600, 2004.

- [10] D. C. Dunand and P. Müllner, "Size effects on magnetic actuation in Ni – Mn – Ga shape-memory alloys," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 2, pp. 216–232, 2011.
- [11] N. Scheerbaum, O. Heczko, J. Liu, D. Hinz, L. Schultz, and O. Gutfleisch, "Magnetic field-induced twin boundary motion in polycrystalline Ni – Mn – Ga fibres," *New Journal of Physics*, vol. 10, no. 7, p. 073002, 2008.
- [12] M. Chmielus, X. X. Zhang, C. Witherspoon, D. C. Dunand, and P. Mullner, "Giant magnetic-field-induced strains in polycrystalline Ni – Mn – Ga foams," *Nat Mater*, vol. 8, no. 11, pp. 863–866, 2009.
- [13] L. Wei, H. Yu, L. Yufeng, and Y. Naibin, "Damping of ni–mn–ga epoxy resin composites," *Chinese Journal of Aeronautics*, vol. 26, no. 6, pp. 1596 – 1605, 2013.
- [14] B. Tian, F. Chen, Y. Tong, L. Li, and Y. Zheng, "Bending properties of epoxy resin matrix composites filled with ni–mn–ga ferromagnetic shape memory alloy powders," *Materials Letters*, vol. 63, no. 20, pp. 1729–1732, 2009.
- [15] V. A. Chernenko, M. Ohtsuka, M. Kohl, V. V. Khovailo, and T. Takagi, "Transformation behavior of Ni \sim Mn \sim Ga thin films," *Smart Materials and Structures*, vol. 14, no. 5, p. S245, 2005.
- [16] P. Ranzieri, S. Fabbrici, L. Nasi, L. Righi, F. Casoli, V. A. Chernenko, E. Villa, and F. Albertini, "Epitaxial ni–mn–ga/mgo(1 0 0) thin films ranging in thickness from 10 to 100 nm," *Acta Materialia*, vol. 61, no. 1, pp. 263 – 272, 2013.
- [17] I. R. Aseguinolaza, V. Golub, J. M. Barandiarán, M. Ohtsuka, P. Müllner, O. Y. Salyuk, and V. A. Chernenko, "Martensitic transformation and magnetic anisotropy in ni-mn-ga/nacl(001) thin films probed by ferromagnetic resonance," *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 18, 2013.
- [18] J. Dubowik, I. Gościanańska, and V. Y. Kudryavtsev, "Nimnga ferromagnetic shape memory films," *Czechoslovak Journal of Physics*, vol. 54, no. 4, pp. 213–216, 2004.
- [19] J. Webster, A. Ziebeck, L. Town, and S. Peak, "Magnetic order and phase transformation in NiMnGa alloy," *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter: Electronic, Optical and Magnetic Properties.*, vol. 49, pp. 295–310., 1984.
- [20] A. N. Vasil'ev, A. D. Bozhko, V. V. Khovailo, I. E. Dikshtein, V. G. Shavrov, V. D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, and J. Tani, "Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys Ni $_{2+x}$ Mn $_{1-x}$ Ga," *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1113–1120, 1999.
- [21] L. Pareti, M. Solzi, F. Albertini, and A. Paoluzi, "Giant entropy change at the co-occurrence of structural and magnetic transitions in the ni mn ga heusler alloy," *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 32, no. 3, pp. 303–307, 2003.
- [22] V. Chernenko, "Compositional instability of B-phase in Ni – Mn – Ga alloys," *Scripta Materialia*, vol. 40, no. 5, pp. 523 – 527, 1999.

- [23] P. Entel, V. D. Buchelnikov, V. V. Khovailo, A. T. Zayak, W. A. Adeagbo, M. E. Gruner, H. C. Herper, and E. F. Wassermann, "Modelling the phase diagram of magnetic shape memory heusler alloys," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, no. 5, p. 865, 2006.
- [24] C. Jiang, G. Feng, S. Gong, and H. Xu, "Effect of ni excess on phase transformation temperatures of NiMnGa alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 342, no. 1–2, pp. 231 – 235, 2003.
- [25] K. Ullakko, Y. Ezer, A. Sozinov, G. Kimmel, P. Yakovenko, and V. Lindroos, "Magnetic-field-induced strains in polycrystalline Ni – Mn – Ga at room temperature," *Scripta Materialia*, vol. 44, no. 3, pp. 475 – 480, 2001.
- [26] N. Lanska, O. Söderberg, A. Sozinov, Y. Ge, K. Ullakko, and V. K. Lindroos, "Composition and temperature dependence of the crystal structure of Ni – Mn – Ga alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 12, pp. 8074–8078, 2004.
- [27] V. V. Khovaylo, V. D. Buchelnikov, R. Kainuma, V. V. Koledov, M. Ohtsuka, V. G. Shavrov, T. Takagi, S. V. Taskaev, and A. N. Vasiliev, "Phase transitions in $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ with a high Ni excess," *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 224408, 2005.
- [28] C. Jiang, Y. Muhammad, L. Deng, W. Wu, and H. Xu, "Composition dependence on the martensitic structures of the Mn-rich NiMnGa alloys," *Acta Materialia*, vol. 52, no. 9, pp. 2779 – 2785, 2004.
- [29] T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, "Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 174413, 2006.
- [30] S. R. Barman, A. Chakrabarti, S. Singh, S. Banik, S. Bhardwaj, P. L. Paulose, B. A. Chalke, A. K. Panda, A. Mitra, and A. M. Awasthi, "Theoretical prediction and experimental study of a ferromagnetic shape memory alloy: Ga_2MnNi ," *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 134406, 2008.
- [31] A. T. Zayak, P. Entel, K. M. Rabe, W. A. Adeagbo, and M. Acet, "Anomalous vibrational effects in nonmagnetic and magnetic heusler alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 054113, 2005.
- [32] S. Singh, R. Rawat, and S. R. Barman, "Existence of modulated structure and negative magnetoresistance in ga excess Ni – Mn – Ga," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 2, p. 021902, 2011.
- [33] A. Hakola, O. Heczko, A. Jaakkola, T. Kajava, and K. Ullakko, "Pulsed laser deposition of NiMnGa thin films on silicon," *Applied Physics A*, vol. 79, no. 4-6, pp. 1505–1508, 2004.
- [34] M. Thomas, O. Heczko, J. Buschbeck, U. K. Rößler, J. McCord, N. Scheerbaum, L. Schultz, and S. Fähler, "Magnetically induced reorientation of martensite variants in constrained epitaxial ni–mn–ga films grown on mgo(001)," *New Journal of Physics*, vol. 10, no. 2, p. 023040, 2008.

- [35] O. Heczko, M. Thomas, J. Buschbeck, L. Schultz, and S. I. D. Faehler, "Epitaxial Ni – Mn – Ga films deposited on SrTiO₃ and evidence of magnetically induced reorientation of martensitic variants at room temperature," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 7, p. 072502, 2008.
- [36] F. Heusler, "magnetische manganlegierungen," *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, vol. 05, 1903.
- [37] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, J. Claydon, Y. Xu, and G. van der Laan, "Heusler alloy/semiconductor hybrid structures," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 10, no. 2, pp. 93 – 107, 2006.
- [38] J. Pons, V. Chernenko, R. Santamarta, and E. Cesari, "Crystal structure of martensitic phases in Ni – Mn – Ga shape memory alloys," *Acta Materialia*, vol. 48, no. 12, pp. 3027 – 3038, 2000.
- [39] B. Wedel, M. Suzuki, Y. Murakami, C. Wedel, T. Suzuki, D. Shindo, and K. Itagaki, "Low temperature crystal structure of Ni~Mn~Ga alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 290, no. 1–2, pp. 137 – 143, 1999.
- [40] J. Pons, R. Santamarta, V. Chernenko, and E. Cesari, "Structure of the layered martensitic phases of ni–mn–ga alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 438–440, pp. 931 – 934, 2006. Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations.
- [41] L. Righi, F. Albertini, E. Villa, A. Paoluzi, G. Calestani, V. Chernenko, S. Besseghini, C. Ritter, and F. Passaretti, "Crystal structure of 7m modulated ni–mn–ga martensitic phase," *Acta Materialia*, vol. 56, no. 16, pp. 4529 – 4535, 2008.
- [42] V. V. Martynov and V. V. Kokorin, "The crystal structure of thermally and stress-induced martensites in Ni₂MnGa single crystals," *J. Phys. III France*, vol. 2, no. 5, pp. 739–749, 1992.
- [43] B. Yang, Z. Li, Y. Zhang, G. Qin, C. Esling, O. Perroud, X. Zhao, and L. Zuo, "Microstructural features and orientation correlations of non-modulated martensite in Ni – Mn – Ga epitaxial thin films," *Acta Materialia*, vol. 61, no. 18, pp. 6809 – 6820, 2013.
- [44] J. Pons, R. Santamarta, V. A. Chernenko, and E. Cesari, "Long-period martensitic structures of ni-mn-ga alloys studied by high-resolution transmission electron microscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 8, 2005.
- [45] M. Wuttig, L. Liu, K. Tsuchiya, and R. D. James, "Occurrence of ferromagnetic shape memory alloys (invited)," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 9, pp. 4707–4711, 2000.
- [46] R. James and K. Hane, "Martensitic transformations and shape-memory materials," *Acta Materialia*, vol. 48, no. 1, pp. 197 – 222, 2000.

- [47] V. A. Chernenko, E. Cesari, J. Pons, and C. Segui, “Premartensitic phenomena and other phase transformations in Ni – Mn – Ga alloys studied by dynamical mechanical analysis and electron diffraction,” *Acta Materialia*, vol. 50, no. 1, pp. 53 – 60, 2002.
- [48] A. Likhachev, A. Sozinov, and K. Ullakko, “Different modeling concepts of magnetic shape memory and their comparison with some experimental results obtained in Ni – Mn – Ga,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 378, no. 1–2, pp. 513 – 518, 2004. European Symposium on Martensitic Transformation and Shape-Memory.
- [49] A. Onisan, A. Bogdanov, and U. K. Röbber, “Domain model for the magnetic shape-memory effect in non-modulated tetragonal Ni – Mn – Ga,” in *Joint European Magnetic Symposia – JEMS 2010* (I. Publishing, ed.), 2011.
- [50] R. Tickle and R. James, “Magnetic and magnetomechanical properties of Ni₂MnGa,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 195, no. 3, pp. 627 – 638, 1999.
- [51] L. Straka and O. Heczko, “Magnetic anisotropy in Ni – Mn – Ga martensites,” *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 10, pp. 8636–8638, 2003.
- [52] A. W. ARINS, *Filmes finos de ligas binárias Mn – Ga crescidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular sobre GaAs (111)B*. PhD thesis.
- [53] H. L. Johnston and A. L. Marshall, “Vapor pressures of nickel and of nickel oxide,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 62, no. 6, pp. 1382–1390, 1940.
- [54] F. Geiger, C. A. Busse, and R. I. Loehrke, “The vapor pressure of indium, silver, gallium, copper, tin, and gold between 0.1 and 3.0 bar,” *International Journal of Thermophysics*, vol. 8, no. 4, pp. 425–436, 1987.
- [55] J. H. Smith, H. W. Paxton, and C. L. McCabe, “Manganese vapor pressures in equilibrium with manganese—iron—nickel solid solutions,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 68, no. 6, pp. 1345–1354, 1964.
- [56] K. Wang and A. R. Smith, “Efficient kinematical simulation of reflection high-energy electron diffraction streak patterns for crystal surfaces,” *Computer Physics Communications*, vol. 182, no. 10, pp. 2208 – 2212, 2011.
- [57] A. Ichimya and P. Cohen, *Reflection High Energy Electron Diffraction*. 2004.
- [58] A. Neil W. and D. M. N., *Solid State Physics*. Cengage Learning, 1976.
- [59] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*. Addison Wesley, 1978.
- [60] A. B. Cezar, *Crescimento de Filmes Finos de Óxidos de Vanádio Depositados Eletroquimicamente*. Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2010.
- [61] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*. Springer, 2009.
- [62] S. Foner, “Versatile and sensitive vibrating sample magnetometer,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 30, no. 7, pp. 548–557, 1959.
- [63] Q. Design, *VSM Option User’s Manual*, 2011. Part Number 1096-100, B0.

- [64] Bharat and Bhushan, eds., *Handbook of Nanotechnology*. Springer, 2004.
- [65] C. G. G. Binnig, C. Quate, "Atomic force microscope," *Physical Review Letters*, 1986.
- [66] J. Thornton, D. Woolf, and P. Weightman, "Reconstructions of the GaAs(111)B surface," *Applied Surface Science*, vol. 123–124, pp. 115 – 119, 1998.
- [67] D. A. Woolf, D. I. Westwood, and R. H. Williams, "Surface reconstructions of GaAs(111)A and (111)B: A static surface phase study by reflection high energy electron diffraction," *Applied Physics Letters*, vol. 62, no. 12, pp. 1370–1372, 1993.
- [68] V. L. Berkovits, V. P. Ulin, O. E. Tereshchenko, D. Paget, A. C. Rowe, P. Chiaradia, B. P. Doyle, and S. Nannarone, "Chemistry of wet treatment of GaAs(111)B and GaAs(111)A in hydrazine-sulfide solutions," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, no. 3, pp. D127–D135, 2011.
- [69] A. Guillén-Cervantes, Z. Rivera-Alvarez, M. López-López, E. López-Luna, and I. Hernández-Calderón, "Gaas surface oxide desorption by annealing in ultra high vacuum," *Thin Solid Films*, vol. 373, no. 1–2, pp. 159 – 163, 2000. Proceedings of the 11th International Conference on Thin Films.
- [70] K. Yang and L. J. Schowalter, "Surface reconstruction phase diagram and growth on gaas(111)b substrates by molecular beam epitaxy," *Appl. Phys. Lett*, vol. 60, no. 1851, 1992.
- [71] V. P. LaBella, D. W. Bullock, C. Emery, Z. Ding, and P. M. Thibado1, "Enabling electron diffraction as a tool for determining substrate temperature and surface morphology," *Appl. Phys. Lett*, vol. 79, no. 3065, 2001.
- [72] A. Guivarc'h, J. Caulet, B. Guenais, Y. Ballini, R. Guérin, A. Poudoulec, and A. Regreny, "Growth of Ni₃Ga₂, NiGa and Ni₂Ga₃ on GaAs (001) and (111) in a molecular beam epitaxy system," *Journal of Crystal Growth*, vol. 95, no. 1–4, pp. 427 – 430, 1989.
- [73] B. Guenais, A. Poudoulec, J. Caulet, and A. Guivarc'h, "Vacuum stability of epitaxial NiGa and Ni₂Ga₃ layers {MBE} grown onto a gaas substrate," *Journal of Crystal Growth*, vol. 102, no. 4, pp. 925 – 932, 1990.
- [74] N. Han, A. T. Hui, F. Wang, J. J. Hou, F. Xiu, T. Hung, and J. C. Ho, "Crystal phase and growth orientation dependence of gaas nanowires on Ni_xGa_y seeds via vapor-solid-solid mechanism," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 8, pp. –, 2011.
- [75] S. HUFNER, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, Springer. 1996.
- [76] Y. Ma, S. Yang, Y. Zhou, C. Wang, and X. Liu, "A new ternary compound (Ni,Mn)₂Ga in Ni – Mn – Ga system," *Intermetallics*, vol. 18, no. 11, pp. 2105 – 2108, 2010.
- [77] N. Han, A. T. Hui, F. Wang, J. J. Hou, F. Xiu, T. Hung, and J. C. Ho, "Crystal phase and growth orientation dependence of gaas nanowires on Ni_xGa_y seeds via vapor-solid-solid mechanism," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 8, p. 083114, 2011.

- [78] Y. Li, E. K. Liu, G. H. Wu, W. Wang, and Z. Liu, “Structural, magnetic, and transport properties of sputtered hexagonal MnNiGa thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 22, p. 223906, 2014.
- [79] D. Nečas and P. Klapetek, “Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis,” *Central European Journal of Physics*, vol. 10, pp. 181–188, 2012.
- [80] O. P. Karpenko, S. M. Yalisove, and D. J. Eaglesham, “Surface roughening during low temperature si(100) epitaxy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 3, pp. 1157–1165, 1997.
- [81] O’Handley, *Modern Magnetic Materials - Principles and Application*. 2000.
- [82] S. E. Kulkova, S. V. Ereemeev, T. Kakeshita, S. S. Kulkov, and G. E. Rudenski, “The electronic structure and magnetic properties of full- and half-heusler alloys,” *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 47, no. 3, pp. 599–606, 2006.
- [83] I. Neckel, W. Schreiner, and D. Mosca, “Hexagonal Ni₃₈Mn₂₈Ga₃₄ alloy films grown on GaAs(111),” *Intermetallics*, vol. 67, pp. 127 – 131, 2015.
- [84] F. J. Castaño, B. Nelson-Cheeseman, R. C. O’Handley, C. A. Ross, C. Redondo, and F. Castaño, “Structure and thermomagnetic properties of polycrystalline Ni – Mn – Ga thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 10, pp. 8492–8494, 2003.
- [85] J. W. Dong, L. C. Chen, C. J. Palmstro/m, R. D. James, and S. McKernan, “Molecular beam epitaxy growth of ferromagnetic single crystal (001) Ni₂MnGa on (001) gaas,” *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 10, pp. 1443–1445, 1999.
- [86] K. Momma and F. Izumi, “VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, 2011.
- [87] R. J. Rani, R. S. Pandi, S. Seenithurai, S. V. Kumar, M. Muthuramar, and M. Mahendran, “Structural, thermal and magnetic characterization of Ni – Mn – Ga ferromagnetic shape memory alloys,” *American Journal of Condensed Matter Physics*, vol. 1, no. 1, pp. 1–7, 2011.
- [88] H. Rumpf, C. Craciunescu, H. Modrow, K. Olimov, E. Quandt, and M. Wuttig, “Successive occurrence of ferromagnetic and shape memory properties during crystallization of nimnga freestanding films,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 302, no. 2, pp. 421 – 428, 2006.
- [89] P. G. Tello, F. J. Castaño, R. C. O’Handley, S. M. Allen, M. Esteve, F. Castaño, A. Labarta, and X. Batlle, “Ni[~]Mn[~]Ga thin films produced by pulsed laser deposition,” *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 10, pp. 8234–8236, 2002.
- [90] V. A. Chernenko, M. Kohl, V. A. L’vov, V. M. Kniazkyi, M. Ohtsuka, and O. Kraft, “Martensitic transformation and microstructure of sputter-deposited ni-mn-ga films,” *Materials Transactions, JIM*, vol. 47, no. 3, pp. 619–624, 2006.

- [91] A. Sharma, S. Mohan, and S. Suwas, "Development of bi-axial preferred orientation in epitaxial nimnga thin films and its consequence on magnetic properties," *Acta Materialia*, vol. 113, pp. 259 – 271, 2016.
- [92] A. Baskaran and P. Smereka, "Mechanisms of stranski-krastanov growth," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 4, 2012.
- [93] H. C. Xuan, Q. Q. Cao, C. L. Zhang, S. C. Ma, S. Y. Chen, D. H. Wang, and Y. W. Du, "Large exchange bias field in the Ni – Mn – Sn heusler alloys with high content of mn," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 20, p. 202502, 2010.
- [94] Z. D. Han, B. Qian, D. H. Wang, P. Zhang, X. F. Jiang, C. L. Zhang, and Y. W. Du, "Magnetic phase separation and exchange bias in off-stoichiometric Ni – Mn – Ga alloys," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 17, p. 172403, 2013.
- [95] M. Acet and E. F. Wassermann, "Magnetic interactions in Ni – Mn-based magnetic shape-memory heusler alloys," *Advanced Engineering Materials*, vol. 14, no. 8, pp. 523–529, 2012.
- [96] J. Enkovaara, O. Heczko, A. Ayuela, and R. M. Nieminen, "Coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic order in Mn-doped Ni₂MnGa," *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 212405, 2003.
- [97] X. Xu, M. Nagasako, W. Ito, R. Y. Umetsu, T. Kanomata, and R. Kainuma, "Magnetic properties and phase diagram of Ni₅0Mn₅0 – xGa_x ferromagnetic shape memory alloys," *Acta Materialia*, vol. 61, no. 18, pp. 6712 – 6723, 2013.
- [98] Y. Ma, S. Awaji, K. Watanabe, M. Matsumoto, and N. Kobayashi, "X-ray diffraction study of the structural phase transition of Ni₂MnGa alloys in high magnetic fields," *Solid State Communications*, vol. 113, no. 12, pp. 671 – 676, 2000.
- [99] M. Belesi, L. Giebeler, C. G. F. Blum, U. K. Rößler, B. Büchner, and S. Wurmehl, "Local magnetism and structural properties of heusler ni₂MnGa alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 91, p. 134415, 2015.
- [100] C. S. Mejía, A. M. Gomes, and L. A. S. de Oliveira, "A less expensive NiMnGa based heusler alloy for magnetic refrigeration," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 7, p. 07A923, 2012.
- [101] C. E. Schvezov, E. Rodoni, J. M. Levingston, Sebastián Deghi, D. E. Lescano, G. P. López, S. E. Urreta, and L. M. Fabiatti, "International congress of science and technology of metallurgy and materials, sam - conamet 2013 properties of nimnga alloys ultra rapidly solidified by suction casting," *Procedia Materials Science*, vol. 8, pp. 577 – 585, 2015.
- [102] A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner, and L. E. Tanner, "Precursor effects and pre-martensitic transformation in Ni₂MnGa," *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 15045–15050, 1996.
- [103] C. Brown, M. Kanomata, O. Neumann, and Ziebeck, "The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound Ni₂MnGa," *PhysnCondens Matter*, 2002.

- [104] S. Banik, R. Ranjan, A. Chakrabarti, S. Bhardwaj, N. P. Lalla, A. M. Awasthi, V. Sathe, D. M. Phase, P. K. Mukhopadhyay, D. Pandey, and S. R. Barman, “Structural studies of $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ by powder x-ray diffraction and total energy calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, pp. 104–107, Mar 2007.
- [105] M. Han, J. Bennett, M. Gharghoury, J. Chen, C. Hyatt, and N. Mailman, “Microstructure characterization of the non-modulated martensite in ni–mn–ga alloy,” *Materials Characterization*, vol. 59, no. 6, pp. 764 – 768, 2008.
- [106] C. Gómez-Polo, J. I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, V. Sánchez-Alarcos, G. Badini-Confaloneri, and M. Vázquez, “Ni – Mn – Ga ferromagnetic shape memory wires,” *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 12, 2010.
- [107] Y. Zhang, R. A. Hughes, J. F. Britten, W. Gong, J. S. Preston, G. A. Botton, and M. Niwczas, “Epitaxial Ni – Mn – Ga films derived through high temperature in situ depositions,” *Smart Materials and Structures*, vol. 18, no. 025019, 2009.
- [108] G. C. Cullity, B.D, *ntroduction to Magnetic Materials*. Wiley-IEEE Press, 2008.
- [109] T. Sakon, Y. Adachi, and T. Kanomata, “Magneto-structural properties of Ni_2MnGa ferromagnetic shape memory alloy in magnetic fields,” *Metals*, vol. 3, no. 2, p. 202, 2013.
- [110] N. Okamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita, and T. Takeuchi, “Magnetocrystalline anisotropy constant and twinning stress in martensite phase of Ni – Mn – Ga,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 438–440, no. 0, pp. 948 – 951, 2006. Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations.
- [111] J. Enkovaara, A. Ayuela, L. Nordström, and R. M. Nieminen, “Magnetic anisotropy in Ni_2MnGa ,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 134422, Mar 2002.
- [112] J. Grilhé, “Mechanical properties of thin films and coatings,” in *Metallic Multilayers*, vol. 59 of *Materials Science Forum*, pp. 481–534, Trans Tech Publications, 1 1991.
- [113] V. Chernenko, G. Kakazei, A. Perekos, E. Cesari, and S. Besseghini, “Magnetization anomalies in melt-spun Ni – Mn – Ga ribbons,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, no. 6, pp. 1063 – 1067, 2008.