

Universidade Federal do Paraná

Ana Paula Aguiar de Mendonça

**COMPORTAMENTO MAGNÉTICO E MAGNETOTRANSPORTE
ELETRÔNICO DE FILMES FINOS DE *MnGa* SOBRE SUBSTRATOS
DE *GaAs***

CURITIBA

2017

Ana Paula Aguiar de Mendonça

**COMPORTAMENTO MAGNÉTICO E MAGNETOTRANSPORTE
ELETRÔNICO DE FILMES FINOS DE *MnGa* SOBRE SUBSTRATOS
DE *GaAs***

Documento apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências exatas da Universidade Federal do Paraná como pré-requisito para a obtenção do título de doutora em Física sob a orientação do *Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr*, e co-orientação do *Prof. Dr. José Varalda*.

CURITIBA

2017

M539c

Mendonça, Ana Paula Aguiar de

Comportamento magnético e magnetotransporte eletrônico de filmes finos de MnGa sobre substratos de GaAs / Ana Paula Aguiar de Mendonça. – Curitiba, 2017.

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

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.

Orientador: Dante Homero Mosca Jr .

Coorientador: José Varalda.

1. Ligas Mn-Ga. 2. Espalhamento dependente de spin. 3. Curvatura de Berry. I. Universidade Federal do Paraná. II. Mosca Jr , Dante Homero III. Varalda, José. IV. Título.

CDD: 531



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor CIÊNCIAS DE CIÊNCIAS EXATAS
Programa de Pós-Graduação FÍSICA

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ANA PAULA AGUIAR DE MENDONÇA** intitulada: **Comportamento Magnético e Magnetotransporte Eletrônico de Filmes Finos de MnGa sobre substratos de GaAs**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 22 de Agosto de 2017.

DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

ANDREA PAESANO JUNIOR

Avaliador Externo (UEM)

GUINTHER KELLERMANN

Avaliador Interno (UFPR)

PAULO PUREUR NETO

Avaliador Externo (UFRGS)

MIGUEL ABBATE

Avaliador Interno (UFPR)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor CIÊNCIAS DE CIÊNCIAS EXATAS
Programa de Pós-Graduação FÍSICA

ATA Nº25

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE DOUTORADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM FÍSICA

No dia vinte e dois de Agosto de dois mil e dezessete às 14:00 horas, na sala 108 (Auditório), do Programa de Pós-graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, foram instalados os trabalhos de arguição da doutoranda **ANA PAULA AGUIAR DE MENDONÇA** para a Defesa Pública de sua tese intitulada **Comportamento Magnético e Magnetotransporte Eletrônico de Filmes Finos de MnGa sobre substratos de GaAs**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR (UFPR), ANDREA PAESANO JUNIOR (UEM), GUNTHER KELLERMANN (UFPR), PAULO PUREUR NETO (UFRGS), MIGUEL ABBATE (UFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra a discente, para que a mesma expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. A aluna respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais. A Banca Examinadora, então, reuniu-se e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela APROVAÇÃO da aluna. A doutoranda foi convidada a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. A aprovação no rito de defesa deverá ser homologada pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais do programa. A outorga do título de doutor está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. 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, 22 de Agosto de 2017.

DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

ANDREA PAESANO JUNIOR

Avaliador Externo (UEM)

GUINTEH KELLERMANN

Avaliador Interno (UFPR)

PAULO PUREUR NETO

Avaliador Externo (UFRGS)

MIGUEL ABBATE

Avaliador Interno (UFPR)

*“Este trabalho é dedicado aos meus
pais Antônio Virgílio e Marisa Inês”*

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei
para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser,
mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.*

(Martin Luther King)

Agradecimentos:

- À Deus por sua grandeza, amor incondicional e pelo dom da vida.
- Ao meu orientado prof. Dante Homero Mosca Junior e ao meu co-orientador prof. José Varalda, pelo aprendizado, dedicação, auxílio e compreensão ao longo do desenvolvimento deste trabalho, meu reconhecimento, respeito e admiração. Obrigada!
- Ao CNPq, fomentador de minha bolsa, pela oportunidade de realizar um Doutorado com dedicação exclusiva.
- Aos meus pais Antonio Virgilio e Marisa Inês, que amo muito e às minhas irmãs, não teria chegado até aqui sem o apoio deles. Obrigada pela compreensão nas horas ausentes e pelo carinho e paciência nos momentos difíceis.
- Aos professores Paulo Pureur, Andrea Paisano, Ginter Kellermann e Miguel Abbate, por disponibilizarem de seu tempo para participar da banca examinadora. Obrigada pela contribuição.
- Aos professores do programa de Pós-Graduação da UFPR pelas disciplinas ministradas ao longo da pós-graduação.
- Ao professor Irineu Mazzaro e ao Daniel Costa pela constante parceria nas medidas de Raios X. Meu sincero reconhecimento e agradecimento.
- Aos meus queridos amigos de Fé, irmãos camaradas, meu tudo e meu nada, desnecessário citá-los, eles sabem do meu reconhecimento, obrigada pela amizade, companheirismo e compreensão nos momentos ausentes.
- Aos colegas e amigos da pós-graduação, pelos momentos descontraídos, turbulentos, loucuras, estudos, conversas e confraternizações. Obrigada Mariana, Cristiane, Diana, Taline, Daiene, Greici, Nicholas, Ronei, Leonardo, Deize, Amanda, Karla, Anderson, Diego, Itamar, Henrique, Eduardo, Ali e aos demais que por ventura tenha esquecido.

- Aos professores e colegas do LANSEN, valeu pela parceria e a amizade ao longo destes anos.
- Aos colegas e amigos Itamar, Daiene, Henrique e Eduardo que sempre se colocaram a inteira disposição para ajudar na hora do sufoco no trabalho, meu agradecimento. Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina e vocês são exemplos disso.

Resumo

Neste trabalho descrevemos a fabricação de filmes finos da liga *MnGa* sobre superfícies com orientações cristalográficas distintas de substratos comerciais de *GaAs* usando a técnica de epitaxia de feixe molecular e investigamos suas propriedades estruturais, magnéticas e de magnetotransporte. Os filmes de *MnGa* com a razão *Mn:Ga* na proporção 1:1 e espessura de cerca de 10 nm exibem uma fase do tipo zinco-blenda com distorção tetragonal que preserva relações epitaxiais com planos cristalinos (111)B e (001) com padrão de reconstrução (1x1) e terminações rica em arsênio dos substratos de *GaAs*. Além disso, ambos os filmes de *MnGa* apresentam estrutura cristalina tetragonal de face centrada com uma texturização onde os planos cristalinos (111) encontram-se preferencialmente alinhados com as superfícies (111) e (001) dos substratos de *GaAs*. Camadas de *MnGa* crescidas sobre substratos *GaAs*(001) e *GaAs*(111)B apresentam ambas campos coercivos da ordem de 20 kOe, mas os valores de suas magnetizações de saturação são $456 \text{ emu} / \text{cm}^3$ (equivalente a $1,3 \mu_B$ por átomo de *Mn*) e $764 \text{ emu} / \text{cm}^3$ (equivalente a $2,2 \mu_B$ por átomo de *Mn*), respectivamente, que ademais indicam comportamentos metálico e semiconductor, respectivamente. Os valores distintos de magnetização de saturação e a drástica alteração do comportamento condutor são decorrentes da presença de desordem estrutural e desordem química (defeitos de anti-sítio) distintas. Medidas de magnetização e de magnetotransporte foram usadas para determinar as contribuições dos mecanismos de espalhamento simétrico ("side-jump") e assimétrico ("skew-scattering") que foram comparadas com os valores intrínsecos previstos por cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). A contribuição intrínseca prevista para a condutividade Hall anômala devido à curvatura de Berry sobre a superfície de Fermi mostrou-se em muito bom acordo com o valor de $127 (\Omega \text{cm})^{-1}$ observado em baixa temperatura. Os valores elevados de coercividade, de magnetização e resistividade Hall à 300 K permitem atribuir aos filmes da liga *MnGa* um alto potencial tecnológico para aplicações em dispositivos spintrônicos.

Palavras-chave: Ligas Mn-Ga, efeito Hall anômalo, espalhamento dependente de spin, curvatura de Berry.

Abstract

In this work, we describe the preparation of thin films of the *MnGa* alloys on surfaces with different crystallographic orientations of commercial epi-ready *GaAs* wafers using the molecular beam epitaxy technique and we investigated their structural, magnetic and magnetotransport properties. *MnGa* films with *Mn:Ga* ratio in the 1:1 proportion and thickness of about 10 nm exhibit a zinc-blende phase with tetragonal distortion that preserves epitaxial relationships with (111)B and (001) crystalline planes with (1x1) reconstruction and As-rich terminations of the *GaAs* substrates. In addition, the *MnGa* films exhibit body-centered tetragonal lattice exhibiting a crystalline texture where the (111) planes are preferably aligned in parallel with the (111) and (001) surfaces of the *GaAs* substrates. *MnGa* layers grown on *GaAs*(001) and *GaAs*(111)B substrates have both coercive fields of about 20 kOe, but their saturation magnetizations are $456 \text{ emu} / \text{cm}^3$ (equivalent to $1,3 \mu_B$ per atom of *Mn*) and $764 \text{ emu} / \text{cm}^3$ (equivalent to $2,2 \mu_B$ per atom of *Mn*), respectively. The distinct values of the saturation magnetization and many different conducting behavior are due to the presence of distinct structural disorder and chemical disorder (antisite defects). Magnetization and magnetotransport measurements were used to determine of symmetric (side-jump) and asymmetric (skew-scattering) scattering mechanisms contributions that were compared to intrinsic contribution values predicted by first principles calculations based on Density functional theory (DFT). The intrinsic contribution predicted to the anomalous Hall conductivity because Berry curvature on the Fermi surface was found $127 (\Omega \text{cm})^{-1}$, value in very good agreement with anomalous Hall conductivity measured at low temperature. The high values of coercivity, magnetization and Hall resistivity at room temperature allow to assign to *MnGa* films a high technological potential for applications in spintronic devices.

Keywords: *Mn-Ga* alloys, Anomalous Hall effect, spin-dependent scattering, Berry curvature.

Lista de Figuras

1.1	Diagrama esquemático sobre as diversas áreas de aplicação de corrente de spin.....	028
1.2	Processo de injeção de spin de um meio ferromagnético para um meio não-magnético e o comprimento de difusão de spin, que pode estender-se até $1\mu m$ de distância do eletrodo injetor no caso de semicondutores não magnéticos.....	029
1.3	Densidade de estados no caso em que a banda de elétrons majoritários (spin up) está quase totalmente preenchida. A repulsão coulombiana entre os elétrons de spins opostos pode estabilizar o deslocamento relativo entre as sub-bandas de spin, resultando numa magnetização espontânea característica de um ferromagneto de bandas.....	031
1.4	Densidade de estados total, TDOS, para ligas $\delta-MnGa$ nas configurações paramagnética (PM) e ferromagnética (FM). A linha pontilhada vertical denota o nível de Fermi.....	032
1.5	(a) Resistividade em função da temperatura de uma camada $\delta-Mn_xGa_{1-x}$, com $x = 0.49$. (b) Proporções residuais de resistividade (RR) e a dependência da resistividade com a temperatura para camadas epitaxiais de $\delta-Mn_xGa_{1-x}$ com diferentes composições de Mn	037
1.6	Curvas de resistividade e suas dependências com a temperatura para filmes de (a) Mn_3Ga ; (b) Mn_2Ga ; (c) $MnGa$ e (d) $MnGa_3$. Todas as amostras foram crescidas em $T = 300K$	038
1.7	Diagrama esquemático ilustrando em (a) comportamento da deflexão intrínseca, em (b) comportamento da deflexão lateral “side jump” e em (c) comportamento do espalhamento assimétrico “skew”.....	041
1.8	(a) Dependência da resistividade Hall anômala com a temperatura para o $\delta-Mn_xGa_{1-x}$ ($x = 0,49$). (b) Curvas de histerese magnética para diversas composições. (c) Comportamento escalonado da resistividade Hall anômala em função da resistividade longitudinal para diferentes composições de Mn	043
1.9	Diagrama esquemático dos três regimes de fase para o efeito Hall anômalo em termos da condutividade longitudinal e da temperatura.....	044
1.10	Estrutura de banda perto da energia de Fermi (painel superior) e curvatura de Berry $\Omega^z(\vec{k})$ (Painel inferior) ao longo das linhas de simetria.....	048
2.1	Diagramas de fase para o $MnGa$ binário, relatadas por: (a) LU e col., (b) WACHTEL e NIER, (c) MEISSNER e SCHUBERT revisada por OKAMOTO.....	052
2.2	Diagrama de fase para o sistema $Mn-Ga$, relatada por Minakuchi e colaboradores.....	052

2.3	Estrutura tetragonal do δ - <i>MnGa</i> . (a) FCT e (b) BCT.....	054
2.4	Histerese magnética para o δ - <i>MnGa</i> , a temperatura aplicada de 77K.....	055
2.5	Estrutura cristalina e relação epitaxial dos materiais. Na parte inferior: <i>GaAs</i> , célula unitária tipo zinco-blenda. Na parte superior: δ - <i>MnGa</i> , célula unitária tetragonal com ordenação <i>CuAu</i> tipo-I, ordenação BCT (linha sólida). Também é apresentada a célula unitária FCT, fora do padrão, usando círculos sombreados e linhas pontilhadas, que é $\sqrt{2}$ vezes maior e com uma rotação de 45° em relação a BCT.....	056
2.6	Estrutura cristalina do <i>MnGa</i> . (a) Vista em perspectiva da célula de <i>MnGa</i> com estrutura $L1_0$ mostrando célula unitária BCT derivada de duas células FCT justapostas. (b) Estrutura da célula <i>TZB</i> , onde as linhas tracejadas no canto superior direito indicam uma sub célula BCT com um átomo de <i>Mn</i> ocupando o centro da malha. As linhas vermelhas (traço-ponto) indicam o plano (111) da célula <i>TZB</i>	057
2.7	Ciclos de histerese medidos a 300 K com o campo magnético aplicado ao longo de diferentes eixos cristalográficos relativos ao plano (111) de uma epicalada <i>MnGa/GaAs</i> . O inserto da figura mostra os eixos cristalográficos e as orientações dos campos magnéticos aplicados. Nos experimentos, H1 e H2 encontram-se no plano do filme e H3 ao longo da normal do filme.....	058
3.1	Sistema multicâmaras UHV instalado no LSI na UFPR.....	061
3.2	(a) Câmara MBE e Câmera tipo CCD (caixa escura) em primeiro plano; (b) Visão interna do porta-amostra dentro da câmara MBE em frente a abertura do túnel de carregamento.....	062
3.3	(a) Diagrama da disposição geométrica das células de efusão em um sistema de crescimento epitaxial. (b) A câmara de MBE instalada no LSI conta com três células de efusão; Disposição das células de efusão da câmara MBE instalada no LSI.....	063
3.4	Conjunto “moly-block”+substrato.....	064
3.5	Ilustração esquemática da incidência do feixe de RHEED em relação a superfície de um material. A tira inserida na parte inferior ilustra um padrão RHEED, o perfil tridimensional de uma estrutura difratada e o perfil de intensidade do feixe principal especular em função do tempo de crescimento.....	065
3.6	Esquema da geometria do RHEED usada para obtenção do padrão de difração com um feixe de elétrons de incidência rasante sobre a superfície plana de uma amostra.....	066
3.7	Padrão de difração RHEED da superfície limpa do <i>GaAs(111)B</i> com superfície reconstruída $(1 \times 1)_{HT}$ tipo alta temperatura (<i>HT</i>) obtido com o feixe incidindo ao longo da direção de azimute $[2\bar{1}\bar{1}]$ do <i>GaAs</i> (Energia 10 keV e ângulo de incidência $\sim 3^\circ$).....	067
3.8	Estrutura cristalina do tipo ZB para o <i>GaAs</i>	069

3.9	(a) Superfície (001) e (b) Superfície (111) de um semiconductor do tipo III-V.....	069
3.10	(a) Padrão de difração RHEED antes do processo de dessorção de óxidos nativos. Padrões de difração RHEED da superfície reconstruída (001)-(1x1) rica em As do GaAs com feixe incidindo ao longo dos azimutes (b) $[01\bar{1}]$ e (c) $[011]$. ($E = 10\text{keV}$ e ângulo de incidência $\sim 3^\circ$).....	070
3.11	Diagrama esquemático de varreduras padronizadas e mapeamentos do espaço recíproco (RSM- Reciprocal Space Mapping) relevantes para os experimentos realizados em nossas amostras.....	072
3.12	Esquema ilustrativo da interferência de raios X refletidos por planos atômicos de um cristal usados para a condição de difração de Bragg.....	073
3.13	Visão interna do difratômetro da Bruker modelo D8 Discover instalado no Laboratório de Óptica de raios X da UFPR.....	075
3.14	(a) Aparato experimental do difratômetro da BRUKER modelo D8 Discover para realização do procedimento de verificação dos pontos de simetria dos materiais. (b) A imagem mostra o detalhe da montagem da amostra MnGa/GaAs(111)B.....	076
3.15	PPMS Ever Cool II da Quantum Desing instalado no Laboratório de Caracterização Magnética de Materiais da UFPR.....	077
3.16	O VSM e sua sonda indutiva no interior da bobina supercondutora. O movimento oscilante da amostra é proveniente de um motor linear.....	078
3.17	Conjunto vareta de quartzo e amostra. Colagem feita para medidas com \vec{H} paralelo ao plano do filme.....	079
3.18	Disposição dos contatos elétricos numa amostra. (I: corrente elétrica; V: diferença de potencial entre os pontos).....	081
3.19	Disposição dos contatos elétricos numa amostra, para medidas de resistividade longitudinal. Neste caso, os contatos A e D são utilizados para a passagem de corrente e B e C para determinar a tensão.....	082
3.16	Suporte de amostra (“puck”) para medidas de transporte no PPMS. Configuração utilizada para medidas de resistividade longitudinal.....	082
4.1	Fluxograma para as n -ésimas interações no procedimento autocosistente para resolver as equações de Kohn-Sham.....	087
4.2	(a) obtenção da célula BCT a partir da justaposição de duas células FCT. (b) Célula BCT utilizada nos cálculos de DFT.....	092
5.1	(a) Difratoograma de raios X para o filme fino de MnGa crescido sobre o substrato GaAs(001). (b) Varredura entre $38^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, onde está localizado o pico característico do filme fino; (c) “Rocking curve” com uma varredura de $15^\circ \leq \omega \leq 27^\circ$ com a finalidade de analisar a qualidade cristalina do filme. As larguras a meia altura da intensidade (FWHM) dos picos são apresentadas nos itens (b) e (c).....	096

5.2	(a) Difratoograma de raios X para o filme fino de <i>MnGa</i> crescido sobre o substrato <i>GaAs</i> (111)B. (b) Varredura entre $37^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$, onde está localizado o pico característico do filme fino; (c) Medida de “rocking curve” com uma varredura de $16^\circ \leq \omega \leq 25^\circ$ com a finalidade de analisar a qualidade cristalina do filme. As larguras a meia altura da intensidade (FWHM) dos picos são apresentadas nos itens (b) e (c).....	097
5.3	Esquema para a orientação de crescimento das camadas de <i>MnGa</i> sobre os substratos de <i>GaAs</i>	098
5.4	(a) Varredura 2θ com ω fixo para cada “frame” do filme de <i>MnGa/GaAs</i> (001). (b) Imagem bidimensional do ponto mais intenso para o conjunto de nove “frames” medidos e mostrados no quadro (a).....	099
5.5	(a) Varredura 2θ com ω fixo para cada “frame” do filme de <i>MnGa/GaAs</i> (111)B. (b) Imagem bidimensional do ponto mais intenso para o conjunto de nove “frames” medidos e mostrados no quadro (a).....	099
5.6	Mapeamento do espaço recíproco ao longo da reflexão de Bragg do pico característico do (111) do filme de (a) <i>MnGa/GaAs</i> (001) e (b) <i>MnGa/GaAs</i> (111)B.....	100
5.7	Picos de simetria para o <i>MnGa/GaAs</i> (001). Com $\chi=50^\circ$ e ϕ variando em sentido anti-horário em relação a posição zero do <i>GaAs</i> (001). Os picos foram obtidos em $\phi=36^\circ$ com plano [110], $\phi=132^\circ$ com plano $\bar{1}10$, $\phi=216^\circ$ com plano $\bar{1}\bar{1}0$ e $\phi=312^\circ$ com plano $1\bar{1}0$. Os picos aparecem deslocados na ordem de 36° em relação ao <i>GaAs</i> (001). No centro: esquema da montagem do filme de <i>MnGa/GaAs</i> (001).....	101
5.8	Picos de simetria para o <i>MnGa/GaAs</i> (111)B. Com $\chi=50^\circ$ e ϕ variando em sentido anti-horário em relação a posição zero do <i>GaAs</i> (111)B. Os picos foram obtidos em $\phi=60^\circ$ com plano [110], $\phi=180^\circ$ com plano [011] e $\phi=300^\circ$ com plano [101]. Os picos aparecem deslocados na ordem de 60° em relação ao <i>GaAs</i> (111)B. No centro: esquema da montagem do filme de <i>MnGa/GaAs</i> (111)B.....	102
5.9	Ciclos de histerese magnética do filme de <i>MnGa/GaAs</i> (001) medidos em diferentes temperaturas para: (a) $H // [110]$ e (b) $H // [001]$, onde denotamos a orientação do campo magnético aplicado H relativa as direções cristalográficas do substrato de <i>GaAs</i>	106
5.10	Ciclos de histerese magnética do filme de <i>MnGa/GaAs</i> (111)B medidos em diferentes temperaturas para: (a) $H // [1\bar{1}0]$ e (b) $H // [111]$, onde denotamos a orientação do campo magnético aplicado H relativa as direções cristalográficas do substrato de <i>GaAs</i>	107
5.11	Ciclos de histerese magnética à $T = 300 K$ com campo magnético aplicado ao longo de diferentes eixos cristalográficos relativos ao plano dos filmes de <i>MnGa</i> sobre substratos de (a) <i>GaAs</i> (001) e (b) <i>GaAs</i> (111)B.....	108

5.12	Esquema de uma célula tetragonal vista: (a) da superfície (001) e (b) da superfície (111)B; (c) é ilustrado o eixo fácil (E.A) num ângulo α com a direção cristalográfica c de uma célula unitária tetragonal.....	110
5.13	Comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura para (a) o filme de $MnGa/GaAs(001)$ e (b) o filme de $MnGa/GaAs(111)B$, na ausência de campo magnético aplicado e com corrente de excitação de $i = 5 mA$	111
5.14	Resistividade elétrica em função da temperatura no intervalo de baixas temperaturas, onde a resistividade elétrica apresenta interações interbandas $s-s$ como processo dominante. O ajuste da curva foi realizado após desconto da contribuição de resistividade residual do material.....	113
5.15	Resistividade Hall versus campo magnético total para diversas temperaturas aplicadas para (a) o filme de $MnGa/GaAs(001)$ e (b) o filme de $MnGa/GaAs(111)B$	114
5.16	Ciclo de Resistência Hall para o $MnGa/GaAs(001)$ em 100 K. A extrapolação para $H = 0$ do comportamento linear do ciclo ρ_{xy} fornece o coeficiente Hall anômalo (R_S), ao passo que a inclinação do ajuste linear fornece o coeficiente Hall ordinário (R_0).....	115
5.17	Comportamento dos coeficientes Hall, (a) anômalo, (b) ordinário, em função da temperatura, para o $MnGa/GaAs(001)$. As linhas são meramente para guiar os olhos.....	117
5.18	Comportamento dos coeficientes Hall, (a) anômalo, (b) ordinário, em função da temperatura, para o $MnGa/GaAs(111)B$. As linhas são meramente para guiar os olhos.....	118
5.19	(a) Quantidade $[(\rho_{xy} - R_0 H) / 4\pi M_S R_S]$ em função do campo magnético aplicado, obtida a partir de medidas de resistividade Hall para o $MnGa/GaAs(001)$ e (b) Ciclos de histerese magnética em função do campo magnético aplicado obtida por magnetometria de amostra vibrante para o $MnGa/GaAs(001)$. Ambas medidas foram realizadas com $H // [001]$	119
5.20	(a) Quantidade $[(\rho_{xy} - R_0 H) / 4\pi M_S R_S]$ em função do campo magnético aplicado, obtida a partir de medidas de resistência Hall para o $MnGa/GaAs(111)B$ e (b) Ciclos de histerese magnética em função do campo magnético aplicado obtida por magnetometria de amostra vibrante para o $MnGa/GaAs(111)B$. Ambas medidas foram realizadas com $H // [111]$	120
5.21	Densidade de estados para o $MnGa-Ll_0$ (BCT) e as respectivas contribuições para o átomo de Mn . No painel superior é apresentada a densidade de estados total (TDOS).....	121

5.22	Estrutura de banda e curvaturas de Berry plotadas ao longo dos eixos de simetria na zona de Brillouin para o $MnGa-LI_0$ calculadas utilizando DFT com interpolação Wannier. (Caminho de simetria na zona de Brillouin: $\Gamma - X - Y - \Sigma - \Gamma - Z - \Sigma_I - N - P - Y_I - Z X - P$.).....	123
5.23	(a) Região ampliada marcada em vermelho na Fig. 5.22, mostrando a estrutura de banda na vizinhança do ponto de simetria Y_1 , onde dois estados são divididos devido a interação spin-órbita imediatamente acima do nível de Fermi. (b) Zona de Brillouin da rede BCT ($c > a$) mostrando os caminhos de simetria: $\Gamma - X - Y - \Sigma - \Gamma - Z - \Sigma_I - N - P - Y_I - Z X - P$, na zona de Brillouin.....	124
5.24	Resistividade Hall anômala em função da Resistividade Longitudinal. A linha vermelha segue ajuste de acordo com a Eq. 1.8.....	125

Lista de Tabelas

2.1	Dados de estrutura cristalina para o MnGa.....	051
2.2	Dados cristalográficos determinados por exame de DRX para o MnGa rico em Mn.....	053
3.1	Valores de correção devido a remanência da bobina do PPMS para os filmes finos de MnGa/GaAs(001) e MnGa/GaAs(111)B.....	080
4.1	Dados cristalográficos para o MnGa utilizados nos cálculos realizados com o programa QE.....	092
5.1	Ciclo de Resistência Hall para o MnGa/GaAs(001) em 100 K. A extrapolação para $H = 0$ do comportamento linear do ciclo ρ_{xy} fornece o coeficiente Hall anômalo (R_s), ao passo que a inclinação do ajuste linear fornece o coeficiente Hall ordinário (R_0).....	116
5.2	Valores de coeficientes Hall anômalo (R_s) e ordinário (R_0) e a Resistividade Longitudinal (ρ_{xx}) para o filme fino de MnGa/GaAs(111)B.....	116

Lista de Abreviaturas e Siglas

BCC	-	<i>Body-centered-cubic</i>
BCT	-	<i>Body-centered-tetragonal</i>
CCD	-	<i>Charg-Copled device</i>
CHAI	-	<i>Condutividade Hall Anômala</i>
DFT	-	<i>Density functional theory</i>
DOS	-	<i>Densidade de Estados</i>
DRX	-	<i>Difração de Raio X</i>
EHE	-	<i>Efeito Hall Anômalo</i>
FCC	-	<i>Face-centered-cubic</i>
FCT	-	<i>Face-centered-tetragonal</i>
FWHM	-	Larguras a meia altura da intensidade
GGA	-	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
GLP	-	<i>General Public License</i>
GMR	-	<i>Magnetoresistência Gigante</i>
LAPW	-	<i>Linearized Augmented Plane-Wave</i>
LDA	-	<i>Local Density Approximation</i>
LSI	-	<i>Laboratório de Superfícies e Interfaces</i>
BEM	-	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>
MLWFs	-	<i>Maximally-localised Wannier Functions</i>
PBE	-	<i>Perdew-Burke-Erzhlof</i>
PPMS	-	<i>Physical Properties Measurement System</i>
PWscf	-	<i>Plane-Wave Self-Consistent Field</i>
QE	-	<i>Quantum ESPRESSO</i>
RHEED	-	<i>Reflection High Energy Electron Diffraction</i>
STT	-	<i>Spin Transfer Torque</i>
TDOS	-	<i>Densidade Total de Estados</i>
TZB	-	<i>Tetragonal Zinco-Blenda</i>
UHV	-	<i>Ultra High Vacuum</i>
VSM	-	<i>Vibrating Sample Magnetometer</i>
XPS	-	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

Lista de Símbolos

Mn	-	<i>Manganês</i>
Ga	-	<i>Gálio</i>
As	-	<i>Arsênio</i>
Ni	-	<i>Níquel</i>
N	-	<i>Nióbio</i>
Sc	-	<i>Escândio</i>
Co	-	<i>Cobalto</i>
Cu	-	<i>Cobre</i>
Sb	-	<i>Antimônio</i>
Pt	-	<i>Platina</i>
Fe	-	<i>Ferro</i>
Bi	-	<i>Bismuto</i>
FM	-	<i>Ferromagnético</i>
SC	-	<i>Semicondutor</i>
PM	-	<i>Paramagnético</i>
T_C	-	<i>Temperatura crítica de transição</i>
M_S	-	<i>Magnetização de saturação</i>
H_C	-	<i>Campo coercivo</i>
M_R	-	<i>Magnetização remanente</i>
μ_B	-	<i>Magnéton de Bohr</i>
J_S	-	<i>Densidade de corrente de spin</i>
λ_{sf}	-	<i>Comprimento de difusão de spin</i>
n_{\uparrow}	-	<i>Spin majoritário</i>
n_{\downarrow}	-	<i>Spin minoritário</i>
$\rho(T)$	-	<i>Resistividade elétrica</i>
$\rho_{ph}(T)$	-	<i>Resistividade elétrica devido interação elétron-fonon</i>
$\rho_{e-e}(T)$	-	<i>Resistividade elétrica devido interação elétron-elétron</i>
$\rho_{mag}(T)$	-	<i>Resistividade magnética</i>
ρ_0	-	<i>Resistividade residual</i>

C_L	-	Constante numérica
θ_D	-	Temperatura de Debye
ρ_{ord}	-	Resistividade ordinária
R_0	-	Coefficiente Hall ordinário
R_S	-	Coefficiente Hall anômalo
n_e	-	Número de portadores de carga
ρ_{xx}	-	Resistividade longitudinal
ρ_{xy}	-	Resistividade Hall
ρ_{AHE}	-	Resistividade Hall anômala
$\rho(\vec{r})$	-	Densidade eletrônica
$\rho_0(\vec{r})$	-	Densidade eletrônica do estado fundamental
σ_{xx}	-	Condutividade longitudinal
σ_{xy}	-	Condutividade Hall
α	-	Coefficiente relacionado à resistividade residual
β	-	Coefficiente relacionado à contribuição extrínseca “skew-scattering”
γ	-	Coefficiente relacionado às contribuições “side-jump” e intrínseca
λ	-	Comprimento de onda
d	-	Espaçamento interplanar
D	-	Distância entre as linhas de difração e o centro do padrão de difração
E	-	Energia
V_{ext}	-	Potencial externo
$E_0[\rho]$	-	Energia do estado fundamental
$T[\rho]$	-	Energia cinética do sistema
$U[\rho]$	-	Termo de interação entre elétrons
$V_{ext}[\rho]$	-	Energia devido ao potencial externo gerado pelos núcleos
$T_0[\rho]$	-	Energia cinética de um sistema não interagente de elétrons com densidade ρ
$V_{xc}[\rho]$	-	Termo de troca correlação
$U_H[\rho]$	-	Termo de interação Coulombiana média entre elétrons e $V_{xc}[\rho]$

Sumário

<i>Introdução</i>	023
-------------------------	-----

Capítulo 1

Transporte Elétrico: Polarização de Spin

1.1 Corrente Polarizada em Spin.....	027
1.2 Bandas Eletrônicas Polarizadas em Spin.....	030
1.3 Resistividade Elétrica e a Dependência com a Temperatura.....	034
1.4 Efeito Hall.....	039
1.4.1 Efeito Hall Anômalo (EHA): Mecanismos de Espalhamento Eletrônico.....	041
1.4.1.1 Fase de Berry e a Curvatura de Berry.....	045
1.4.2 Ângulo Hall.....	049

Capítulo 2

Estrutura Cristalina e Propriedades do MnGa

2.1 Diagrama de Fase.....	050
2.2 δ -MnGa.....	054
2.3 MnGa/GaAs – TIPO ZINCO-BLENDA (TZB).....	056

Capítulo 3

Técnicas Experimentais: Procedimentos e Equipamentos

3.1 Epitaxia por Feixe Molecular (MBE).....	060
3.1.1 Sistema MBE e as Células de Efusão.....	062
3.1.2 Preparo do “molyblock” e Remoção de Óxidos dos Substratos.....	063
3.2 Difração de elétrons de Alta Energia Refletidos.....	065

3.2.1	Substratos <i>GaAs</i> (001) e <i>GaAs</i> (111)B.....	068
3.2.2	Reconstrução da Superfície do <i>GaAs</i>	070
3.3	Técnicas de Caracterização Estrutural.....	071
3.3.1	Difratometria de Raios X.....	073
3.3.1.1	Curvas de Oscilação (“Rocking Curve”).....	074
3.4	Medidas de Magnetização DC e de Magnetotransporte Eletrônico.....	076
3.4.1	O Magnetômetro por Amostra Vibrante.....	077
3.4.2	Medidas de Magnetização.....	079
3.4.2.1	Montagem das Amostras e Procedimentos de Medidas.....	079
3.4.3	Medidas de Magnetotransporte Eletrônico.....	080
3.4.3.1	Montagem das Amostras e Procedimentos de Medidas.....	081

Capítulo 4

Métodos Computacionais: Formalismo Empregado

4.1	Teoria do Funcional da Densidade.....	083
4.1.1	Aproximação dos Potenciais de Troca-Correlação: Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).....	088
4.2	Pseudopotenciais.....	090
4.3	Código Quantum ESPRESSO.....	090
4.4	Código Wannier90.....	093

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1	Caracterização Estrutural.....	096
5.2.1	Fator de Estrutura.....	103
5.2	Caracterização Magnética.....	106
5.3	Caracterização de Magnetotransporte.....	110
5.3.1	Dependência da Resistividade com a Temperatura.....	111

5.3.2	Efeito Hall Ordinário e Anômalo.....	114
5.4	Simulações Computacionais para o <i>MnGa-LI₀</i>	121
5.5	Efeito Hall Anômalo e Mecanismos de Espalhamento Eletrônico.....	125

Capítulo 6

<i>Conclusões</i>	128
--------------------------------	-----

<i>Referências Bibliográficas</i>	134
--	-----

Introdução

Materiais nanoestruturados cujas propriedades massivas são alteradas por efeitos da baixa dimensionalidade são cada vez mais importantes para aplicações na engenharia de materiais.^[1,2,3,4] Nos anos 60 e 70, houve um grande interesse no estudo das propriedades de transporte em metais ferromagnéticos *Fe*, *Ni* e *Co*. O objetivo, na época, era a determinação detalhada da estrutura de bandas eletrônicas, assim como a obtenção de informações sobre a superfície de Fermi e a busca de um melhor entendimento sobre os processos de espalhamento eletrônico que dominavam as propriedades de magnetotransporte de sistemas metálicos ferromagnéticos.^[2,5,6] Com a descoberta de novos fenômenos como, por exemplo, a magnetoresistência gigante, entre outros, iniciou-se, a partir do final dos anos 80 e início dos anos 90, uma nova era de pesquisas relacionadas ao transporte eletrônico dependente de spin.^[2,8,9]

Em metais de transição ferromagnéticos e suas ligas, os elétrons que participam da condução da corrente elétrica são elétrons de caráter híbrido $s-d$, devido a hibridização dos orbitais s e d . À baixas temperaturas, pode-se admitir que estas duas famílias de elétrons promovem correntes de spin em paralelo, pois muito poucos espalhamentos afetam o spin dos elétrons. Este modelo de condução por duas correntes de spin, que supõe que elétrons pertencentes às sub-bandas de spin “up” e spin “down” contribuem de forma independente para a condutividade total, foi proposto por Mott em 1936.^[1,4] No entanto, este modelo não levava em conta as interações com inversão de spin que podem ocorrer quando processos de espalhamento devidos às interações elétron-magnon ou spin-órbita estão presentes. Em meados de 1976, Campbell e Fert propuseram um modelo levando em consideração estes processos de espalhamento que misturam as correntes dependentes de spin.^[4,10]

Atualmente, existem diversas linhas de pesquisa atuando na integração da spintrônica com os semicondutores. Uma delas é a integração de compostos semi-metálicos ferromagnéticos (tais como, o *MnAs* e o *MnGa*) com temperaturas de Curie superiores à temperatura ambiente e alta polarização de *spin*, compatíveis com a tecnologia do *GaAs*.^[11,12,13] Particularmente, ligas binárias de *Mn-Ga* com estrutura tetragonal têm atraído muito atenção devido às várias propriedades magnéticas que são favoráveis para aplicações em spintrônica.^[14-18] Algumas propriedades magnéticas interessantes destas ligas são a anisotropia magnetocristalina forte que origina campos coercivos de até 25 kOe , a magnetização de saturação flexível (com momentos magnéticos variando entre $1,2$ e $3,2\ \mu_B$ por átomo de *Mn*), temperaturas de Curie superiores à temperatura ambiente, baixa constante de amortecimento magnético nos processos de precessão da magnetização e alta polarização de spins ao nível de Fermi.^[19-26] Tais propriedades, tornam essas ligas candidatas a aplicações na forma de nanomagnetos e nanosensores magnéticos, ou ainda, como eletrodos ferromagnéticos integrados à semicondutores como *GaAs* e *GaN* que são de interesse da indústria spintrônica.^[26,27]

O diagrama de fase do sistema *Mn-Ga* é complexo, apresentando ligas com estrutura cristalina e comportamento magnético fortemente dependente da estequiometria e do procedimento de preparação. A polarização magnética decorrente das densidades de estado eletrônicas nas fases ferromagnéticas $L1_0 - Mn_xGa$ ($1,0 \leq x \leq 1,5$)^[12,13,24,26-28] e $DO_{22} - Mn_{3-x}Ga$ ($0 \leq x \leq 2$)^[19-21,24,26-29] com diferentes parâmetros de rede e distorção tetragonal é por si só tema de grande interesse.¹ Além disso, essas ligas podem apresentar diferentes tipos de ordenamento magnético em amostras massivas e em filmes finos cristalinos.

A fase ordenada *MnGa-L1₀*, com grupo de simetria *F4-mmm*, consiste em camadas monoatômicas de *Ga* e *Mn* empilhadas de forma alternada ao longo do eixo cristalográfico *c*. As ligas ferromagnéticas *MnGa-L1₀* exibem comportamento adaptativo com relação aos parâmetros de rede em uma ampla faixa de concentração de *Mn*.^[14,24,28] Cabe

¹ *L1₀* se refere à fase tipo *CuAu* cujo grupo de simetria corresponde ao *P4-mmm* (123 - estrutura tetragonal). *DO₂₂* se refere à fase tipo *TiAl₃* cujo grupo de simetria corresponde ao *I4-mmm* (139 - estrutura *L2₁* cúbica do tipo Heusler tetragonalmente distorcida).

ressaltar que em perfeita estequiometria a fase ordenada $MnGa-Ll_0$ tende a apresentar momento magnético de $2,5\mu_B$ por átomo de Mn , o que leva a uma magnetização de saturação (M_S) de 845 emu/cm^3 . Todavia, M_S pode ser fortemente influenciada por possíveis flutuações da composição e/ou tensão mecânica local. O excesso local de átomos de Mn pode levar a um alinhamento antiparalelo aos demais, levando a uma compensação, enquanto que a tensão comumente induz a uma diminuição no momento magnético do Mn .^[14,21-24] Ou seja, é esperada uma perda de magnetização em amostras de $MnGa$ com campos de tensão e com desordem química tipo defeitos de anti-sítio comuns em ligas intermetálicas binárias, onde os elementos possuem eletronegatividades semelhantes.

No que diz respeito ao comportamento condutivo apresentado pelas ligas $Mn-Ga$, chamamos a atenção para o caráter semicondutor apresentado pelo composto $MnGa_3$. Estudos relatam que o excesso de Ga , pode levar a este comportamento. Além disso, ligas fora da razão estequiométrica 1:1 tendem a apresentar ordenamento ferrimagnético.

O presente trabalho de doutorado descreve a fabricação e investiga as propriedades estruturais, magnéticas e de magnetotransporte de filmes finos de $MnGa$ crescidos sobre substratos de $GaAs$, usando a técnica de crescimento de epitaxia por feixe molecular. Análises dos comportamentos magnéticos e de magnetotransporte eletrônico em conjunto com a modelagem teórica foram usados para investigar os mecanismos de espalhamento eletrônico e possíveis efeitos de desordem de spin nos filmes finos.

Esta tese de doutorado está organizada com a seguinte estrutura de capítulos:

Capítulo 1 – é dedicado a introdução de conceitos teóricos relevantes ao entendimento dos fenômenos envolvidos na magnetização e no magnetotransporte eletrônico de materiais ferromagnéticos, com especial atenção ao comportamento apresentado pelas ligas de $MnGa$.

Capítulo 2- expõe um breve descritivo das fases apresentadas pelo $MnGa$, estruturas cristalinas e suas respectivas propriedades magnéticas.

Capítulo 3- são descritos os detalhes dos procedimentos experimentais utilizados para crescimento e caracterizações estrutural, magnética e de magnetotransporte eletrônico empregadas nas amostras.

Capítulo 4 - apresenta uma breve descrição dos códigos utilizados nos cálculos “*ab-initio*” das propriedades eletrônicas, além dos procedimentos computacionais envolvidos nas simulações baseadas na Teoria do Funcional da Densidade.

Capítulo 5 – é dedicado à apresentação e discussão dos resultados experimentais e também dos resultados adquiridos por meio de simulação computacional sobre as propriedades eletrônicas do *MnGa-LI₀*.

Capítulo 6 – reúne as principais conclusões obtidas e apresenta as considerações finais do presente trabalho.

Capítulo 1

Transporte Elétrico: Polarização de Spin

Este capítulo é dedicado à introdução de conceitos teóricos relevantes ao entendimento dos fenômenos envolvidos no magneto-transporte eletrônico nos materiais ferromagnéticos, com especial atenção ao comportamento apresentado pelas ligas *MnGa*. Serão apresentadas noções importantes sobre correntes polarizadas em spin, origem do ferromagnetismo de bandas e alguns modelos envolvidos na descrição destes efeitos. Finalizando o capítulo, serão expostos os principais aspectos ao fenômeno de efeito Hall, o qual é utilizado na interpretação de dados experimentais estudados neste trabalho.

1.1 Corrente Polarizada em Spin

A corrente de spin surgiu como um novo conceito físico durante o desenvolvimento do estudo da spintrônica. Geralmente criada através de fenômenos como injeção de spin e acúmulo de spin, a mesma pode ser aniquilada através de relaxamento de spin e difusão de spin.^[1-7] A interação entre o spin e a carga do elétron em dispositivos spintrônicos tem levado à descoberta de fenômenos surpreendentes tanto do ponto de vista da física básica como aplicada.

Na spintrônica, as correntes puras de spin desempenham um papel fundamental na transmissão, processamento e armazenamento de informação. A criação de correntes puras de spin utilizando o efeito Hall de spin, por exemplo, abriu a possibilidade de se converter

corrente de carga em corrente de spin e vice-versa. No que diz respeito ao transporte de correntes polarizadas em spin, três grandes áreas tecnológicas são interconectadas: magnetismo, eletricidade e óptica. A Figura 1.1 mostra um diagrama esquemático desta interconexão que abre perspectivas de inovações tecnológicas baseadas na concepção e desenvolvimento de novos dispositivos.^[32]

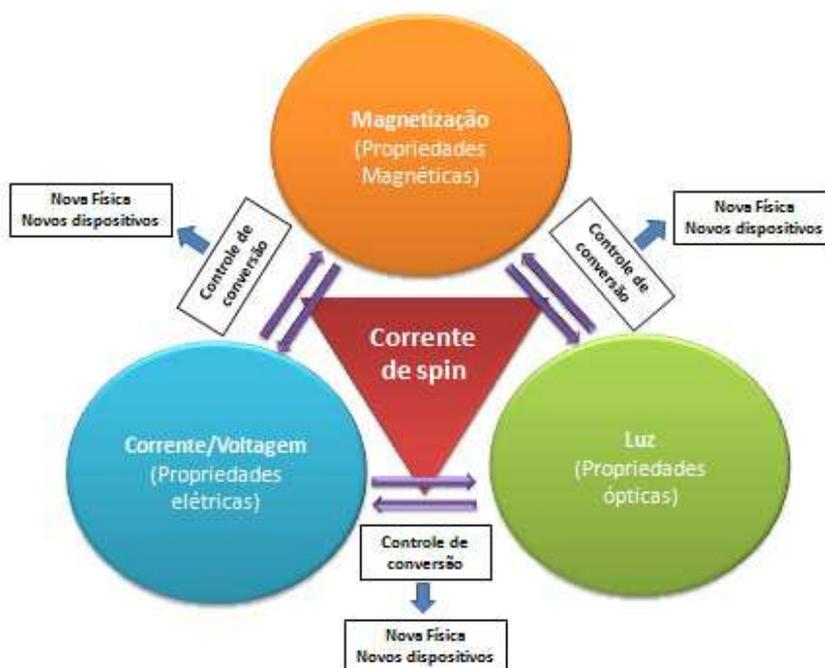


Fig. 1.1- Diagrama esquemático sobre as diversas áreas de aplicação de corrente de spin. (Adaptado da referência 32)

A eletrônica mesclada com o magnetismo permite o controle elétrico das propriedades magnéticas de um material e, reciprocamente, possibilita o controle das propriedades elétricas desse fenômeno. No ramo da magneto-óptica, algumas tecnologias permitem que dados ópticos sejam armazenados na forma de bits magnéticos. Isso oferece oportunidade de usar a luz para proceder a manipulação de dados e processamento de informação. Já no ramo da optoeletrônica, podemos citar a acessibilidade óptica de spin, o qual permite estudos da dinâmica de spin e tem facilitado observações do transporte coerente de spin, da influência de parâmetros de crescimento das estruturas na polarização de spin, por meio de medidas de luminescência na presença de campos elétricos e magnéticos.^[8-10,32]

Define-se corrente polarizada em spin como sendo a diferença entre os fluxos de elétrons com spin-up e spin-down, respectivamente ($J_S = J_{\uparrow} - J_{\downarrow}$). A Fig. 1.2 mostra um

esquema de uma corrente polarizada em spin fluindo de um meio magnético para um meio não magnético, onde se ilustra o conceito de comprimento de difusão de spin.^[32]

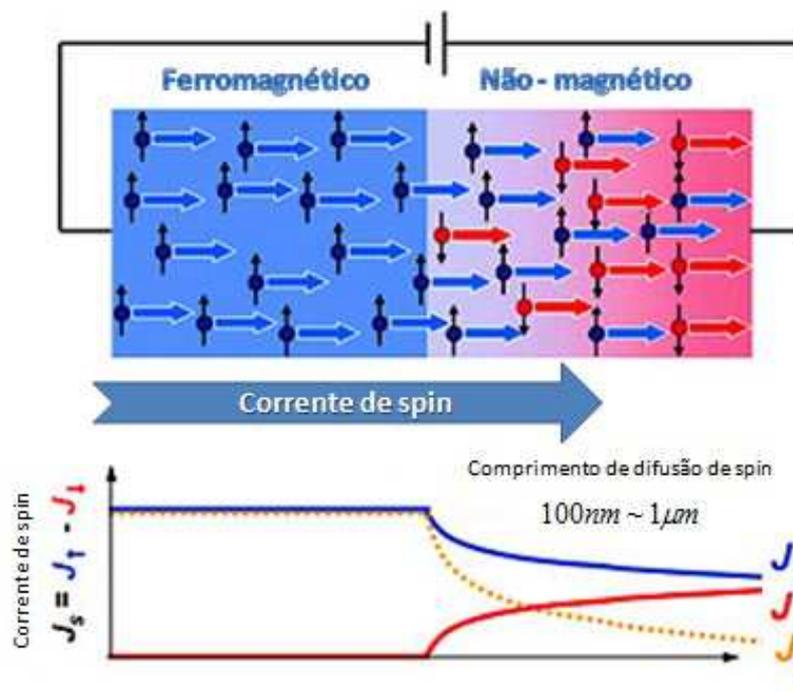


Fig. 1.2 – Processo de injeção de spin de um meio ferromagnético para um meio não-magnético e o comprimento de difusão de spin, que pode estender-se até $1\ \mu m$ de distância do eletrodo injetor no caso de semicondutores não magnéticos.^[32]

O processo de polarização ocorre no eletrodo ferromagnético e pode ser explicado pela diferença de estados ao nível de Fermi. Quando os elétrons, polarizados em spin, passam através de uma interface, podem transportar, além da carga elétrica, a polarização de spin de um meio para o outro. Isto produz um efeito chamado de injeção de spin, que é caracterizado pelo acúmulo de spins no meio não-magnético.^[4,6,33] A injeção de spin de um meio para o outro de maneira controlada permite a construção de dispositivos eletrônicos baseados no estado de spin eletrônico. A primeira verificação experimental deste fenômeno se deu através de medidas de magnetoresistência em multicamadas de Co/Cu.^[34]

A injeção da corrente de spin em outro ferromagneto transfere o momento angular de spin, resultando na inversão da magnetização do ferromagneto. Assim, as correntes de spin são muito atraentes, tanto do ponto de vista fundamental, quanto do ponto de vista tecnológico e, portanto, a manipulação eficiente da corrente de spin é um requisito chave para dispositivos spintrônicos.

Uma vez gerada uma corrente de spin, a mesma poderá sofrer aniquilação através de mecanismos de relaxação de spin, bem como de processos de difusão de spin, que surgem devido aos mecanismos de espalhamento que o elétron spin-polarizado sofre ao ser injetado num meio não magnético. A distância média em que o momento de spin eletrônico será mantido é conhecida como comprimento de difusão de spin, λ_{sf} .

A eficiência de polarização da corrente polarizada em spin é dada pela diferença entre as densidades de estados dos spins majoritários (n_{\uparrow}) e minoritários (n_{\downarrow}), ao nível de Fermi (a rigor potencial químico). Formalmente, define-se a polarização de spin P através da Eq. 1.1:

$$P = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}}, \quad (1.1)$$

Sendo n_{\uparrow} e n_{\downarrow} , respectivamente, as densidades de estados com spins majoritários e minoritários ao nível de Fermi.

Alguns trabalhos na literatura reportam para *Fe*, *Co* e *Ni* uma polarização na ordem de 40 a 50%. Já no contexto de compostos intermetálicos ferromagnéticos da liga *Mn-Ga*, há dois candidatos com alto potencial em aplicações para a spintrônica.^[21,26] Um deles é o composto tipo-Heusler, Mn_3Ga ,^[26] com uma polarização de spin de 58%,^[26] tornando-se um material com potencial para aplicações de “spin-transfer-torque” (STT). O outro, é o composto δ -*MnGa* com estrutura tipo *AuCu-LI₀*, que está previsto para ter um momento magnético de $2,5 \mu_B$ por átomo de *Mn*.^[21] Um fator promissor a ser destacado é o fato das ligas Mn_3Ga e *MnGa* poderem ser integradas a substratos de *GaN* e *GaAs*, que já pertencem a processos de microfabricação usados na tecnologia opto-eletrônica.

1.2 Bandas Eletrônicas Polarizadas em Spin

Considerando ligas de metais de transição, sabe-se que existe uma forte correlação da estrutura de bandas com as propriedades de transporte eletrônico e com as propriedades magnéticas. Os elétrons da banda de condução com caráter *s* são os principais responsáveis pela condutividade elétrica. No entanto, salienta-se que processos de espalhamento inter-

bandas $s-d$ têm forte influência sobre a resistividade. As propriedades magnéticas nesses sistemas podem ser explicadas pelo modelo de elétrons itinerantes e pela teoria de ferromagnetismo de bandas. Este modelo propõe que há uma diferença entre as densidades eletrônicas dependentes de spin, que é causada por correlações eletrônicas e resulta em magnetização espontânea.^[4,33]

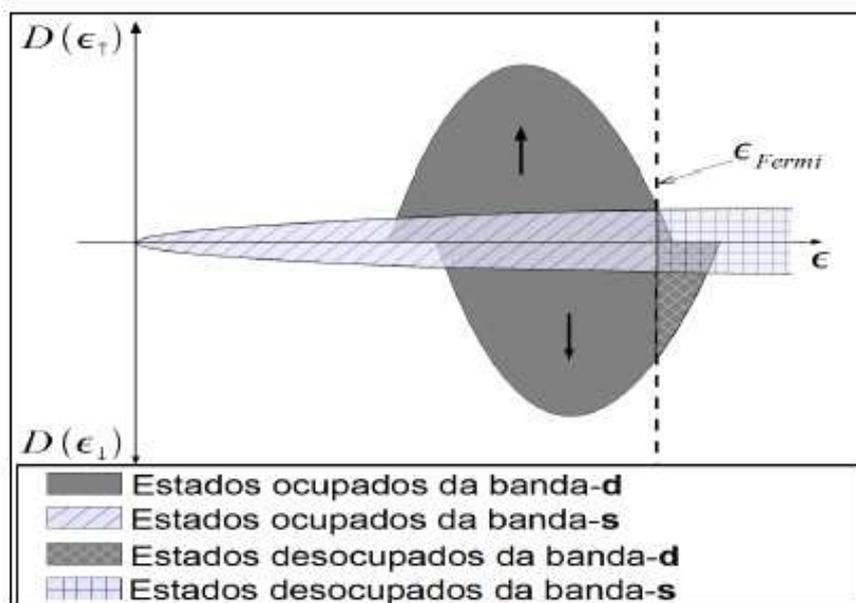


Fig. 1.3- Densidade de estados no caso em que a banda de elétrons majoritários (spin up) está quase totalmente preenchida. A repulsão coulombiana entre os elétrons de spins opostos pode estabilizar o deslocamento relativo entre as sub-bandas de spin, resultando numa magnetização espontânea característica de um ferromagneto de bandas.^[4]

A hipótese de que os elétrons $s-d$ apresentam caráter itinerante pode ser usada na descrição das propriedades magnéticas dos metais, como ilustrado na Fig. 1.3. Elétrons itinerantes são elétrons que não permanecem confinados em um dado átomo e, em vez disso, movem-se através da estrutura cristalina. Com essa hipótese, pode-se explicar, por exemplo, o paramagnetismo independente da temperatura dos metais alcalinos e o ferromagnetismo dos metais da série $3d$ e suas ligas. As ligas de $Mn-Ga$ possuem elétrons com caráter itinerante.

O estudo de sistemas ferromagnéticos/semi-condutores (FM/SC), com baixa reatividade química interfacial, permitiu testes de conceitos e compreensão dos mecanismos fundamentais de injeção e de detecção polarizada em $spin$. A obtenção de junções túnel FM/SC/FM permite medir eletricamente a polarização de $spin$ da interface FM/SC através de medidas de magnetoresistência túnel (TMR).^[11] Resultados promissores frente a baixa

reatividade, a alta polarização de *spin* nas interfaces e a integração fácil à tecnologia dos compostos III-V², reforçaram a importância de pesquisas de sistema híbridos FM/III-V.^[11]

Nesta tese não focalizamos a investigação da injeção de correntes polarizadas em *spin* em substratos de *GaAs*, mas sim no magnetotransporte em filmes finos da liga *MnGa* integradas a substratos comerciais de *GaAs* semi-isolantes.

Abordamos, a seguir, as principais previsões teóricas relativas a estrutura eletrônica das ligas *MnGa*. Y. Zongxian e colaboradores estudaram a estrutura eletrônica e as propriedades magnéticas das ligas do δ -*MnGa*, através do método auto-consistente de ondas planas linearmente aumentadas (LAPW – Acrônimo da locução inglesa linearized augmented plane-wave).^[29] A Fig. 1.4 mostra as densidades de estados para a configuração do δ -*MnGa* paramagnética (PM) e ferromagnética (FM), por eles obtidas.^[35]

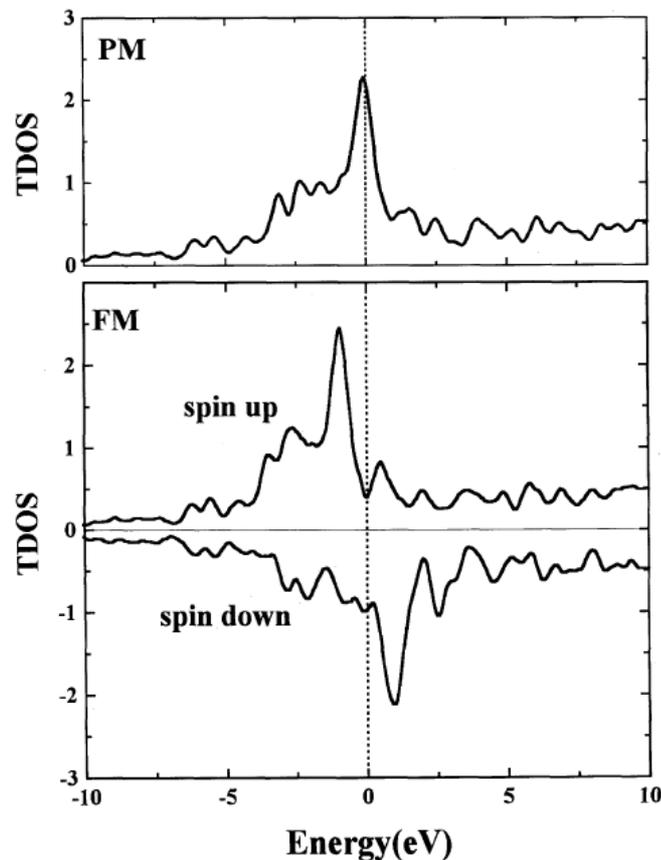


Fig. 1.4 – Densidade de estados total, TDOS, para ligas δ -*MnGa* nas configurações paramagnética (PM) e ferromagnética (FM). A linha pontilhada vertical denota a posição do nível de Fermi.^[35]

² Os compostos do tipo III-V são formados por átomos do grupo III (Al, Ga, In) ligados a átomos do grupo V (N, P, As, Sb). Estes materiais cristalizam em baixas temperaturas numa fase estável com estrutura do tipo zinco-blenda (ZB).

De acordo com a Fig. 1.4 é possível observar que a DOS do estado PM apresenta um pico acentuado no nível de Fermi (\mathcal{E}_F), o que leva a concluir, de acordo com o critério de Stoner, que o δ -*MnGa* tem preferência a estabilizar em um estado ferromagnético. Este critério é aplicado ao magnetismo de banda para determinar se o material estabilizará em um estado paramagnético ou ferromagnético, prevendo o aparecimento do ferromagnetismo quando o produto $J_{ex}n(\mathcal{E}_F) > 1$, onde J_{ex} é a interação de troca eletrônica e $n(\mathcal{E}_F)$ é a densidade de estados por spin no nível de Fermi. Nesse caso o ferromagnetismo resulta da competição entre a perda de energia cinética devido à transferência de elétrons da banda com spin down em direção à banda com spin up e o ganho de energia de troca.

Observa-se, na Fig. 1.4, que quando a configuração magnética é alterada do estado PM para o estado FM, semelhante a outros ferromagnetos, a largura da banda majoritária é mais estreita do que a banda minoritária. Isso se deve ao fato dos elétrons minoritários possuírem uma ligação menos forte e, portanto, interagirem entre si. A análise mais aprofundada da densidade local de estados do *Mn* revela que a estrutura magnética é regida pelos estados $3d$ do *Mn*, que determinam os máximos na densidade total de estados na Fig. 1.4 acima, além do fundo proveniente dos elétrons $4s$ do *Mn* e $4s$ e $4p$ do *Ga*.^[35] (Veja figura 1.3).

As primeiras previsões teóricas da estrutura eletrônica da liga *MnGa* com estrutura $L1_0$ ^[36] indicaram que é a hibridação entre os elétrons d do *Mn* e os elétrons p do *Ga* deslocalizados que promovem o caráter itinerante dos elétrons d do *Mn*. Isso ainda reduz o momento dos sítios de *Mn* para $2,51 \mu_B$, mas alinha os momentos de forma ferromagnética ao longo do eixo c , determinando o aparecimento de uma forte anisotropia magnetocristalina. Efetivamente, os momentos magnéticos são $2,5$ e $-0,1 \mu_B$ para os átomos de *Mn* e *Ga*, com anisotropia uniaxial ao longo do eixo c . A rigor, o *MnGa* possui um ordenamento ferrimagnético, que surge do alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos de magnitudes diferentes mencionados logo acima.

Cálculos teóricos mostram que há uma forte anisotropia magnetocristalina entre $22-27 \text{ erg/cm}^3$ nas ligas *MnGa* e *Mn₃Ga*. Particularmente, verifica-se que ela é muito robusta no sistema *MnGa*, permanecendo elevada numa ampla gama de concentrações sob tensões tanto compressivas como expansivas.^[37]

Em um trabalho prévio de nosso grupo, é descrita a estrutura eletrônica de filmes ultrafinos de ligas *MnGa* com estrutura metaestável tipo zinco-blenda, que apresentam um estado fundamental ferrimagnético.^[13]

1.3 Resistividade Elétrica e a Dependência com a Temperatura

Sabe-se que as propriedades de transporte em um metal podem ser afetadas por diversos fatores, tais como gradiente de temperatura e campos externos. A resistividade elétrica, $\rho(T)$, é causada pela dispersão de elétrons de condução por fônons e por ondas de spin, com o último caso decorrente da interação de troca entre os elétrons de condução e os elétrons magnéticos localizados. Mesmo quando as taxas das difusões eletrônicas originárias de diferentes fontes de espalhamento permanecem ativas, alguns desvios da regra Matthiessen podem ser observados. No entanto, a dependência da temperatura da resistividade $\rho(T)$ em campo nulo, pode ser convenientemente expressa por:^[4,21,38,39]

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{e-e}(T) + \rho_{ph}(T) + \rho_{mag}(T), \quad (1.2)$$

Na Eq. 1.2, ρ_0 é a resistividade residual devido a defeitos, $\rho_{e-e}(T)$ é devido as interações elétron-elétron, $\rho_{ph}(T)$ são os espalhamentos elétron-fônon e $\rho_{mag}(T)$ é a resistividade magnética que tem origem na desordem de spin, desconsiderando possíveis desvios na regra de Matthiessen.^[39]

O termo dado pela resistividade residual é independente da temperatura e tem como origem o processo de espalhamento dos elétrons de condução com as impurezas e/ou imperfeições da rede cristalina. Este termo residual depende da pureza e do estado de ordem do metal. Em materiais ferromagnéticos, em que há interação spin-órbita, ρ_0 depende da orientação relativa entre a corrente elétrica e a direção da magnetização, permitindo analisar se a resistividade do material é dominada por espalhamentos intrínsecos (fonôn, magnon) ou por espalhamentos devido a impurezas extrínsecas, agindo assim como um indicador da pureza ou densidade de defeitos das amostras.^[21]

O segundo termo da Eq. 1.2, é dependente da temperatura e é denominado por espalhamentos intra-bandas $s-s$. Os termos, terceiro e quarto, decorrentes dos

espalhamentos elétron-fônon e da interação spin-órbita, respectivamente, também são dependentes da temperatura (T). O terceiro termo é intrínseco e característico do material estudado e o quarto termo proveniente da interação do spin dos elétrons de condução com a magnetização do metal, também depende da temperatura, uma vez que a magnetização do material é função de T .^[21,38,40]

Cabe salientar que nos metais ferromagnéticos, assim como nos metais normais (não-ferromagnéticos), são observados pequenos desvios a regra de Matthiessen. O modelo de duas correntes, por exemplo, prevê que exista um desvio a esta regra para a resistividade residual (ρ_0) de ligas ferromagnéticas. Neste caso, ρ_0 seria causado pela diferença de condutividade elétrica das sub-bandas de condução dependentes de spin. Em particular, o modelo de duas correntes ainda prevê que a resistividade elétrica de ligas ferromagnéticas no regime de baixas temperaturas sofre desvios, visto que as ρ_0 dependentes de spin são muito maiores que as ideais.^[21,38,40]

É importante notar que em metais e ligas $3d$, como é o caso do $\delta\text{-Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$, encontramos os dois estados s e d no nível de Fermi. Consequentemente, há processos de espalhamento eletrônico envolvendo tanto transições intra-bandas ($s-s$), bem como inter-bandas ($s-d$).^[21]

A contribuição devido ao espalhamento elétron-fônon, geralmente pode ser descrita como:

$$\rho_{ph} = A \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^n \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^n}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx, \quad (1.3)$$

onde A é uma constante que depende da velocidade dos elétrons na superfície de Fermi, do chamado raio de Debye e da densidade de elétrons de condução no metal. Ademais, θ_D é a temperatura de Debye. O expoente n na equação tem uma dependência com a temperatura, sendo ($n = 5$) quando considera-se espalhamentos intra-banda ($s-s$) (Bloch-Grüneisen) e ($n = 3$) para espalhamentos inter-bandas ($s-d$) (Bloch-Wilson).

O modelo de Bloch-Grüneisen considera que a contribuição do espalhamento de elétrons pelas vibrações da rede é baseada na interação entre o elétron e o sistema de fônons. Este modelo mostra que o comportamento da resistividade em altas temperaturas varia

linearmente com a temperatura, $\rho \propto T$, ($T \gg \theta_D$) e em baixas temperaturas a resistividade elétrica varia aproximadamente com T^n ($T \ll \theta_D$).

A contribuição magnética para a resistividade, por sua vez, é submetida a um processo análogo. Ressalta-se aqui que tanto os espalhamentos ($s-s$) quanto os espalhamentos ($s-d$) surgem devido à interação de troca entre elétrons de condução do tipo s e elétrons magnéticos $3d$.^[21,39] Em altas temperaturas, o termo ρ_{mag} é comumente chamado de resistividade elétrica devido à desordem de spin. Este termo apresenta um comportamento singular na temperatura de ordenamento magnético.^[21,39] Em baixas temperaturas, a contribuição resistiva em razão da ordem magnética pode ser descrita em termos do espalhamento elétron-magnon.^[21,39]

Os desvios à periodicidade perfeita da rede de momentos magnéticos microscópicos, os quais podem ser estáticos ou dinâmicos (mágnons), geram espalhamento dos elétrons de condução.^[21,39] A suposição de espalhamento de elétrons dentro de uma única banda, o que é válido em baixas temperaturas, foi estudada por Kasuya e Mannari e resulta em uma dependência quadrática, i.e. $\rho \sim T^2$.^[21,39]

$$\rho_m^{s-s} = B_m^{(s-s)} T^2, \quad (1.4)$$

Nessa expressão o parâmetro $B_m^{(s-s)}$ também sofre influência devido as interações ($s-d$). Em geral, os espalhamentos ($s-s$) irão dominar sobre os espalhamentos ($s-d$) em baixas temperaturas, enquanto que em altas temperaturas o processo dominante será devido aos espalhamentos ($s-d$).

Bedoya e colaboradores,^[21] analisaram as propriedades de transporte elétrico do $\delta-Mn_xGa_{1-x}$ crescido pela técnica de epitaxia de feixe molecular (MBE) sobre $GaN(0001)$. A Fig. 1.5 mostra alguns resultados de resistividade, obtidos pelos autores.^[21]

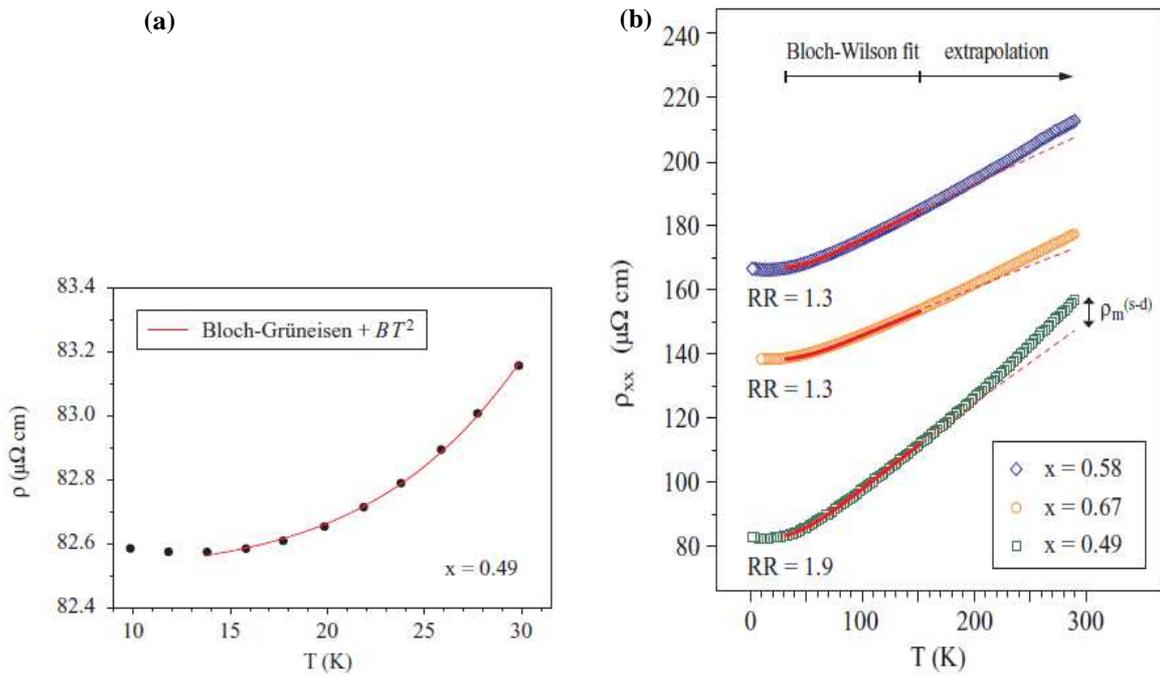


Fig. 1.5 – (a) Resistividade em função da temperatura de uma camada $\delta\text{-Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$ com $x = 0.49$. (b) Proporções residuais de resistividade (RR) e a dependência da resistividade com a temperatura para camadas epitaxiais de $\delta\text{-Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$ com diferentes composições de Mn.^[21]

Como já mencionado, em metais e ligas $3d$, como é o caso de $\delta\text{-Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$, ambos estados s e d estão presentes ao nível de Fermi. Conseqüentemente, os elétrons de condução podem sofrer transições interbandas ($s-d$), bem como intrabandas ($s-s$). De acordo com Bedoya e colaboradores, temos na Fig. 1.5 (a), na faixa de baixa temperatura, os eventos de espalhamento intrabandas ($s-s$) são dominantes. Neste caso, a resistividade pode ser ajustada utilizando-se e aproximação de Bloch-Grüneisen. Note que o ajuste perde validade abaixo de 15K , com desvios em função do aumento da resistividade a temperaturas muito baixas ($T \leq 10\text{K}$). Já no caso de temperaturas intermediárias, quem governa são os espalhamentos interbandas ($s-d$). Logo, o ajuste que melhor descreve as curvas é o de Bloch-Wilson. Em (b), é apresentado este último ajuste. Desvios entre o ajuste extrapolado de Bloch-Wilson (linha vermelha tracejada) e os dados medidos em altas temperaturas se devem à contribuição de espalhamento magnético ($s-d$).

Ainda sobre a dependência da resistividade com a temperatura, alguns compostos mostram comportamentos distintos. Estudo realizado por Feng e colaboradores,^[29] em filmes finos de MnGa sobre substratos de $\text{GaSb}(001)$, mostra algumas particularidades no comportamento $\rho \times T$ de algumas concentrações do composto.^[29] A Fig. 1.6 mostra este

comportamento para quatro ligas intermetálicas de $Mn-Ga$: Mn_3Ga , Mn_2Ga , $MnGa$ e $MnGa_3$.

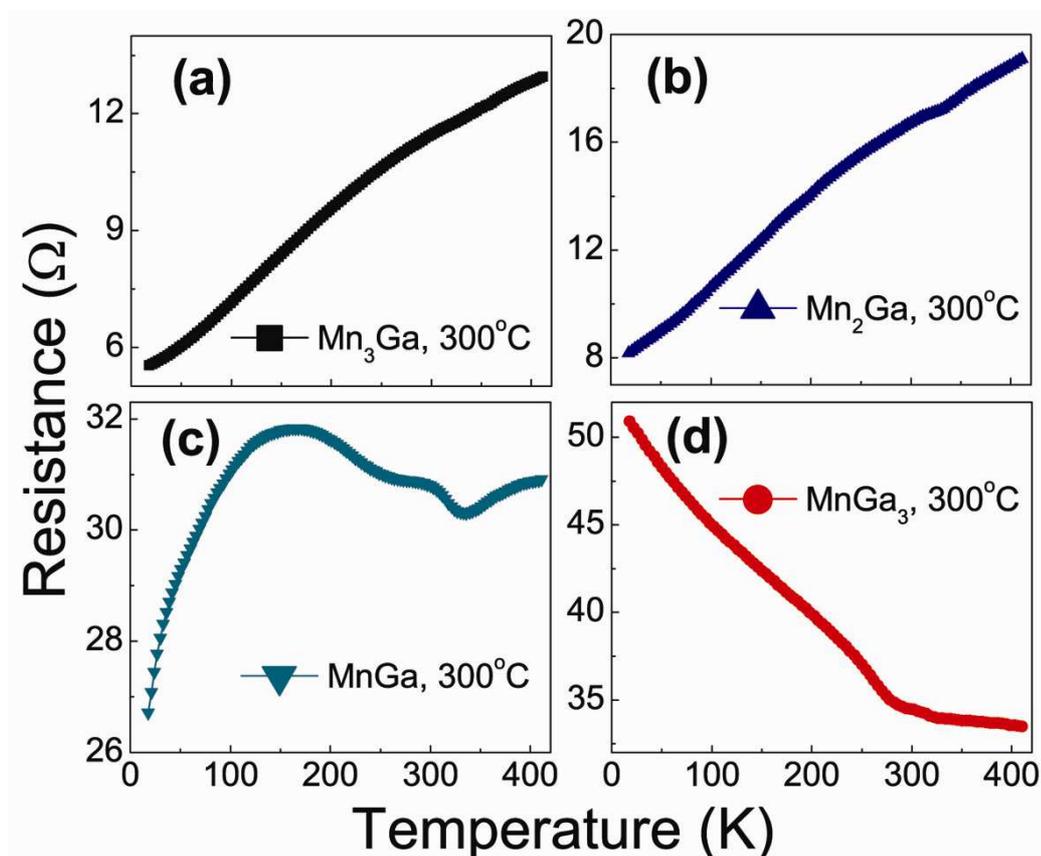


Fig. 1.6 – Curvas de resistividade e suas dependências com a temperatura para filmes de (a) Mn_3Ga ; (b) Mn_2Ga ; (c) $MnGa$ e (d) $MnGa_3$. Todas as amostras foram crescidas em $T = 300K$.^[29]

Os filmes de Mn_3Ga e Mn_2Ga mostram um comportamento metálico típico. O filme $MnGa$, apresenta um comportamento diferente das duas primeiras ligas com alguns platôs distintos entre 150 e 400 K.^[29] O filme $MnGa_3$, por sua vez, exibe um comportamento semicondutor.^[29] Tal comportamento apresentado pelo $MnGa_3$, é relatado na literatura como sendo uma condição devido ao excesso de Ga no material.^[29] Neste caso, poder-se-ia tratar de um possível ordenamento híbrido ferro-ferrimagnético.^[29]

1.4 Efeito Hall

O surgimento de uma tensão transversal ou campo elétrico (\vec{E}_y) num metal ou de um semicondutor em resposta a uma corrente elétrica longitudinal (\vec{j}_x) e ao campo magnético perpendicular (\vec{B}), é conhecido como o efeito Hall.^[6-10] Em materiais não magnéticos, esta tensão transversal surge a partir de uma deflexão dos portadores de carga pela força de Lorentz ($\vec{j}_x \times \vec{B}$), resultando em uma resistividade Hall, denominada ordinária, que é proporcional ao campo magnético para campos fracos:

$$\rho_{ord} = \frac{E_y}{j_x} = R_0 B, \quad (1.5)$$

sendo, R_0 a chamada constante de Hall ordinária. Considerando um condutor não-magnético, onde o transporte é feito por uma única banda, $R_0 = 1/ne$, sendo n a densidade de portadores e e o valor de suas cargas.^[6-10]

A determinação experimental da constante R_0 é importante, uma vez que se obtêm diretamente desta a densidade dos portadores de carga do material. O sinal da densidade de portadores indica se a condução é feita por elétrons (R_0 negativo) ou por lacunas (R_0 positivo).^[6-10] A constante R_0 é praticamente independente da temperatura.^[6-10]

Em materiais ferromagnéticos ou materiais paramagnéticos na presença de um campo magnético, a resistividade Hall inclui uma contribuição adicional ao efeito Hall ordinário, conhecida como o efeito Hall anômalo ou extraordinário que foi observado primeiramente por Alpheus W. Smith.^[6-10] Esse efeito adicional, especialmente no caso de materiais ferromagnéticos, é proporcional a magnetização do material e é diferente de zero mesmo sem campo magnético aplicado, sendo frequentemente maior que o efeito Hall ordinário.

Estudos realizados por R. Karplus e J. M. Luttinger sobre o efeito Hall em materiais ferromagnéticos mostraram que a origem da contribuição anômala ao efeito Hall está atribuída à polarização de spin e ao acoplamento spin-órbita que ocorre durante o espalhamento dos elétrons.^[41,42]

A resistividade elétrica devido ao efeito Hall anômalo é definida como:

$$\rho_{EHA} = R_S \mu_0 M_j, \quad (1.6)$$

onde ρ_{EHA} é a resistividade Hall anômala, R_S é a constante Hall anômala e \vec{M} é a magnetização; ou seja, $\mu_0 \vec{M} = \vec{B} - \mu_0 \vec{H}$.

Assim sendo, a resistividade Hall total, terá contribuição do efeito Hall ordinário que surge da indução magnética aplicada e contribuição do efeito Hall anômalo que surge da magnetização do material. Consequentemente, podemos escrever:

$$\rho_{xy} = R_0 H_z + R_S M_z \quad (1.7)$$

Em termos da geometria de medida da resistividade elétrica, é usual definir a resistividade elétrica medida ao longo das linhas de densidade de corrente como ρ_{xx} e a resistividade Hall, que é transversal as linhas de densidades de corrente, como ρ_{xy} . Em caso de filmes finos, ambas resistividades elétricas podem ser medidas por unidade de espessura sendo denominadas por resistência de folha.

O efeito Hall anômalo (EHA) em um ferromagneto pode ter sua origem física nos efeitos de estrutura de banda, ou seja, ser de natureza intrínseca.^[2,21,38,42,43] Recentemente, o interesse neste efeito ressurgiu devido à importância da polarização do spin e da interação spin órbita para as propriedades de transporte de materiais e estruturas eletrônicas de spin. O EHA também pode ser movido pela dispersão dos elétrons de impurezas magnéticas, que é chamado de EHA extrínseco. Os dois efeitos extrínsecos básicos que produzem o EHA são o “Skew-scattering”^[2,21,38,41,42] e o “side-jump”,^[2,21,38,41,42] e ambos são comumente entendidos como sendo uma consequência da interação spin-órbita (ISO), que atua sobre um elétron de banda de condução.

1.4.1 Efeito Hall Anômalo (EHA): Mecanismos de Espalhamento Eletrônico

O efeito Hall mais forte descoberto em condutores ferromagnéticos é o anômalo, que ao longo dos anos tem sido um problema enigmático. A principal razão, segundo a literatura, é que em sua essência, o problema EHA envolve conceitos baseados em topologia e geometria que foram formuladas apenas recentemente.^[5-7,40-43]

Em 1954, Karplus e Luttinger (KL)^[42] propuseram uma teoria para o EHA que foi um passo crucial para desvendar o problema envolvido no EHA. Eles mostraram que, quando um campo elétrico externo é aplicado em um sólido, os elétrons adquirem uma contribuição adicional para a sua velocidade de grupo. Esta velocidade anômala de KL é perpendicular ao campo elétrico e, portanto, pode contribuir para os efeitos Hall. No caso de condutores ferromagnéticos, a soma da velocidade anormal sobre todos os estados de banda ocupadas pode ser diferente de zero, o que implica uma contribuição para a condutividade Hall (σ_{xy}).^[41,42]

No EHA são identificadas três contribuições responsáveis pelo espalhamento eletrônico: deflexão intrínseca, deflexão lateral, “side-jump”, e espalhamento assimétrico, “skew-cattering”. A Fig. 1.7 apresenta um diagrama esquemático desses mecanismos.^[41]

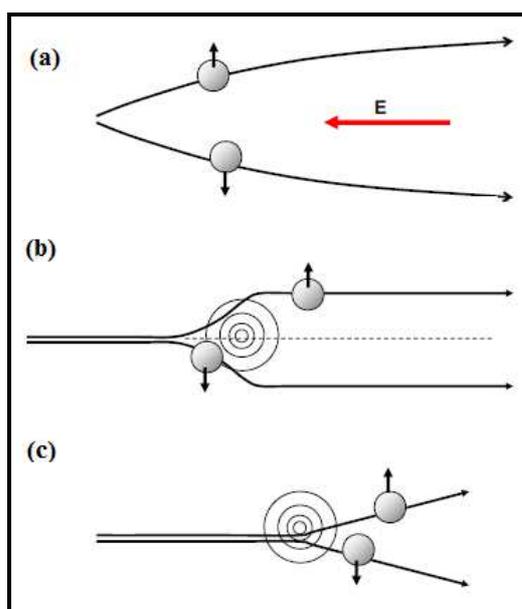


Fig. 1.7 – Diagrama esquemático ilustrando em (a) comportamento da deflexão intrínseca, em (b) comportamento da deflexão lateral “side jump” e em (c) comportamento do espalhamento assimétrico “skew”. [Adaptado da referência 41]

A primeira contribuição na Fig. 1.7 (a) depende quase que exclusivamente da estrutura eletrônica da banda de condução e da topologia da superfície de Fermi. É de natureza intrínseca e proporcional ao quadrado da resistividade longitudinal (ρ_{xx}) e está diretamente ligada às propriedades topológicas dos estados eletrônicos. Foi inicialmente proposta por Karplus e Luttinger^[42] e é modernamente interpretada como efeito da fase de Berry nas funções de ondas eletrônicas submetidas ao espalhamento spin-órbita.

A contribuição devido ao “side-jump” na Fig.1.7 (b), surge de um deslocamento do centro de massa do pacote de onda do elétron e relaciona-se ao termo anômalo no operador da corrente devido ao acoplamento spin-órbita.^[2,21,41] Esta contribuição é um termo não clássico proporcional ao quadrado da resistividade longitudinal (ρ_{xx}) proposto por Berger,^[44] e pode ser compreendida em termos de elétrons localizados ou de pacote de ondas.^[44] O mecanismo “side jump” explica o comportamento anômalo para ligas metálicas (ou mesmo semicondutoras) com uma resistividade alta no regime de altas temperaturas.^[44]

A última contribuição na Fig. 1.7 (c), proposta por Smit,^[45] tem caráter puramente extrínseco e surge da interação direta entre os spins dos elétrons de condução com o momento orbital dos sítios magnéticos. Esta contribuição é proporcional à resistividade longitudinal (ρ_{xx})^[21,38,43] Segundo Smit, a componente devida ao efeito anômalo é dominante em baixos campos aplicados, no caso do espalhamento “skew” assimétrico. Vários autores, buscaram dar uma explicação à natureza e ao processo de espalhamento “skew”.^[41-45] Berger em seus estudos, por sua vez, vê o comportamento “skew” como um deslocamento transversal finito do portador quando este passa o centro de espalhamento e quando isto acontece gera-se uma corrente transversal na amostra que produz o efeito Hall anômalo.^[44] Cabe salientar que este mecanismo é observado tipicamente prevalecer em metais que possuem baixa resistividade em baixas temperaturas e pode ser explicado pela equação de Boltzmann.^[41-45]

As abordagens quantum-mecânicas ou semiclássicas baseadas na equação de Boltzmann têm a previsão que o termo de resistividade anômala do efeito Hall (ρ_{EHA}) possa ser escrito como:^[41-45]

$$\rho_{EHA} = \alpha + \beta\rho_{xx} + \gamma\rho_{xx}^2, \quad (1.8)$$

onde α está relacionado com a resistividade residual causada pela contribuição de defeitos e β e γ são tradicionalmente conhecido como a contribuição “skew-scattering” e a contribuição “side-jump”, respectivamente. No entanto, resultados entre teorias de

espalhamento e experimentos permaneceram em grande parte em desacordo, em parte porque os potenciais de dispersão são desconhecidos.^[46]

A. P. Bedoya e colaboradores em seus estudos sobre o $\delta\text{-Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$ crescido sobre $\text{GaN}(0001)$,^[21] analisaram a resistividade Hall anômala, ρ_{EHA} , e os possíveis mecanismos envolvidos. A Fig. 1.8 mostra em (a) a dependência de ρ_{EHA} com T e em (b) o comportamento escalonado de ρ_{EHA} em função de ρ_{xx} .

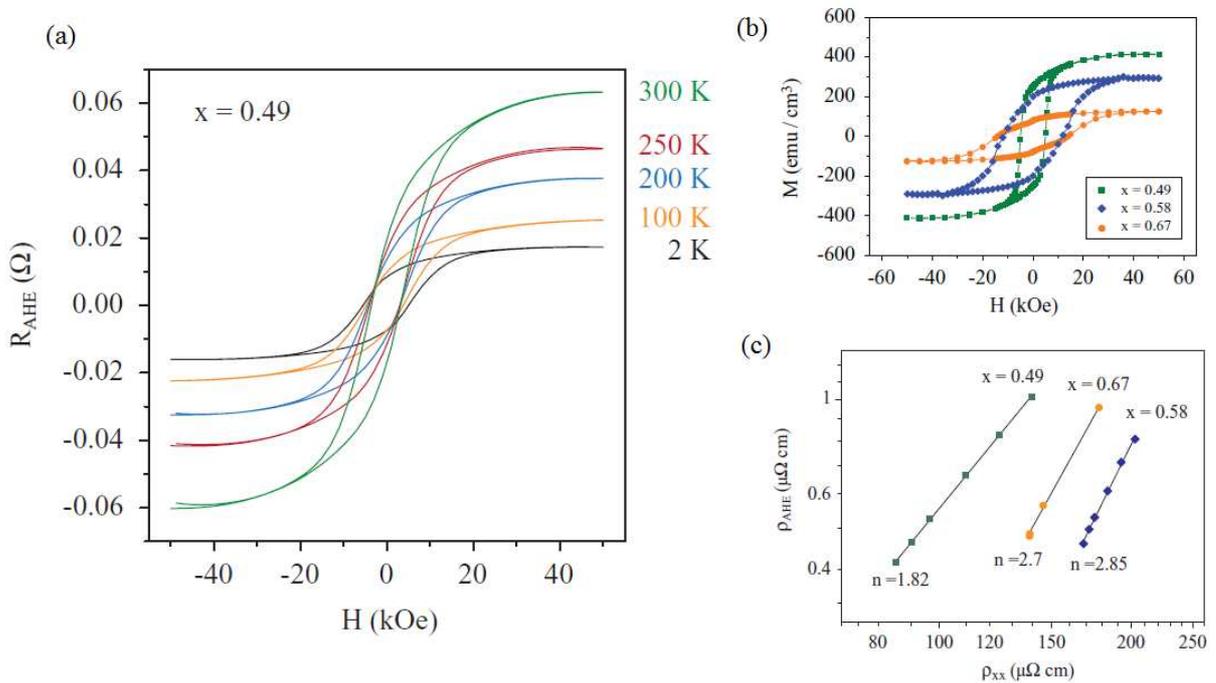


Fig. 1.8 – (a) Dependência da resistividade Hall anômala com a temperatura para o $\delta\text{-Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$ ($x=0,49$). (b) Curvas de histerese magnética para diversas composições.^[21] (c) Comportamento escalonado da resistividade Hall anômala em função da resistividade longitudinal para diferentes composições de Mn .^[21]

De acordo A. P. Bedoya e colaboradores, para uma concentração próxima de $x=0,49$, é possível identificar dois mecanismos de espalhamento envolvidos no efeito Hall anômalo: mecanismo “side-jump” e contribuições intrínsecas. A resistividade Hall anômala, segundo os autores, é proporcional a magnetização do material. Note que o valor de saturação desta aumenta com a temperatura aplicada. Análises feitas pelos autores revelaram que o comportamento da mesma depende sensivelmente da composição da camada $\delta\text{-MnGa}$.

Estudos realizados por Nagaosa e colaboradores^[41] mostraram que o comportamento do EHA pode ser classificado em três regimes: (i) regime de alta condutividade

$[\sigma_{xx} > 10^6 (\Omega cm)^{-1}]$, dominado pelo mecanismo “skew-scattering” e onde o ângulo Hall (Ω_{Hall}) é constante; (ii) regime intrínseco ou independente de espalhamento $[\sigma_{xx} \sim 10^4 a 10^6 (\Omega cm)^{-1}]$, onde $\rho_{EHA} \propto \rho_{xx}^2$. Nesta região metálica intermediária o mecanismo intrínseco é assumido como dominante. O domínio do mecanismo intrínseco sobre o salto lateral é sugerido em alguns cálculos do modelo, mas não há uma compreensão firme dos limites dessa suposição simplificadora; (iii) Regime hopping $[\sigma_{xx} < 10^4 (\Omega cm)^{-1}]$, sendo $\rho_{EHA} \sim \rho_{xx}^2$.^[41] De acordo com estes regimes as condutividades são escritas como:

$$\sigma_{xy}^{AH} \approx B + A\sigma_{xx} = A\sigma_{xx}, \quad (\text{caso “skew-scattering”})$$

$$\sigma_{xy}^{AH} \approx B + A\sigma_{xx} = B, \quad (\text{caso intrínseco})$$

$$\sigma_{xy}^{AH} \approx B + A\sigma_{xx} = A(\sigma_{xx})^x, \quad \text{com } 1 < x < 2 \quad (\text{caso hopping})$$

Sendo “A” e “B” constantes predominantes a serem definidas em cada um dos casos. Ademais, “A” tem origem no espalhamento devido ao acoplamento spin-órbita do elétron ou por uma impureza. “B” pode ter origem no espalhamento por impurezas, sendo independente das densidades destas no caso chamado de “side-jump” ou ainda provir da deflexão intrínseca independente de impurezas devido ao acoplamento spin-órbita e da curvatura de Berry. A Figura 1.9 apresenta um diagrama esquemático dos três regimes para o EHA em termos da condutividade longitudinal e da temperatura (T).

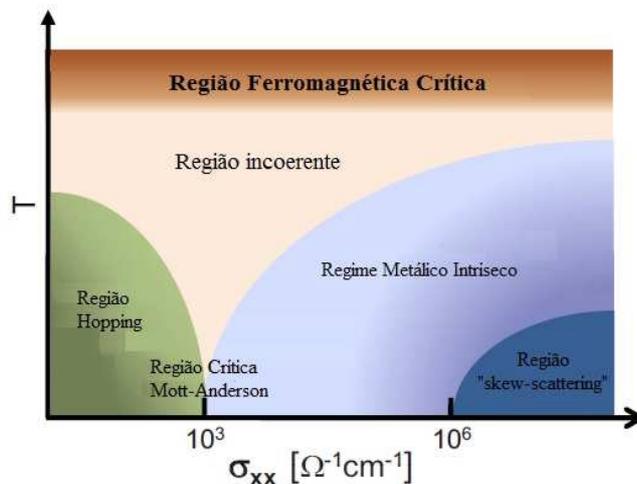


Fig. 1.9 - Diagrama esquemático dos três regimes de fase para o efeito Hall anômalo em termos da condutividade longitudinal e da temperatura. (Adaptado da referência 41)

Verifica-se que o diagrama de fases, na Figura 1.9, reflete o fato empírico de que espalhamento inelástico remove a contribuição extrínseca “skew-scattering” de forma mais eficaz, deixando as contribuições intrínseca e “side-jump” dominantes em uma temperatura finita.

De acordo com esta classificação, as condutividades da série $\delta\text{-Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$, estudadas por Bedoya e colaboradores^[21] estão no limite entre o intrínseco e o regime de hopping. Este é o caso para a amostra perto da estequiometria Mn-Ga ($x = 0,49$), como pode ser visto na Figura 1.8 (b). Segundo os autores, à medida em que a concentração de Mn aumenta ($x \geq 0,5$), os valores encontrados não condizem com nenhuma teoria clássica de espalhamento dependente de spin.^[21]

1.4.1.1 Fase de Berry e a Curvatura de Berry

Desde a sua concepção por Michael Berry em 1984, a fase de Berry tornou-se um conceito de fundamental importância em mecânica quântica, incentivando trabalhos teóricos que visam buscar sua aplicação em inúmeras áreas da Física. De modo a introduzir esse conceito consideremos um sistema quântico em seu estado fundamental que de acordo com o teorema adiabático estabelece que o Hamiltoniano responsável por descrever o sistema muda lentamente, permanecendo o sistema em seu estado fundamental ao longo da evolução.^[81] De acordo com a teoria de Berry, quando o Hamiltoniano de um sistema muda de forma adiabática percorrendo um determinado caminho fechado o estado do sistema irá adquirir uma fase em relação ao seu estado inicial, descrita como:^[41,49,51,81]

$$\phi = \oint \vec{A} \cdot d\vec{k} \quad , \quad (1.9)$$

sendo \vec{A} o vetor de Berry que é definido em termos dos estados de Bloch $|u_{n\vec{k}}\rangle = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} |\psi_{n\vec{k}}\rangle$ num sólido cristalino metálico como:^[41,51]

$$\vec{A}_n(\vec{k}) = i \sum_n \langle u_{n\vec{k}} | \nabla_{\vec{k}} | u_{n\vec{k}} \rangle, \quad (1.10)$$

sendo $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ é a auto-função periódica cristalina com o vetor de onda \vec{k} e o índice de banda n . A soma estende-se sobre todos os estados ocupados, que no caso de metais variam com \vec{k} . A curvatura de Berry, também denominada conexão de Berry, ou ainda potencial de Berry, é descrita em termos do vetor de Berry, como: ^[41,51]

$$\Omega_n(\vec{k}) = \nabla_{\vec{k}} \times \vec{A}_n(\vec{k}) = -\text{Im} \left\langle \nabla_{\vec{k}} u_{n\vec{k}} \left| \times \right| \nabla_{\vec{k}} u_{n\vec{k}} \right\rangle, \quad (1.11)$$

que é independente do calibre, em contraste com o vetor de Berry. O vetor e a curvatura de Berry desempenham um papel importante na descrição de várias propriedades eletrônicas dos cristais como, por exemplo, no efeito Hall anômalo.

Fazendo uma generalização matricial do vetor de Berry, temos: ^[41,51]

$$\vec{A}_{nm}(\vec{k}) = \left\langle u_{n\vec{k}} \left| i \nabla_{\vec{k}} \right| u_{m\vec{k}} \right\rangle = \vec{A}_{mn}^*(\vec{k}), \quad (1.12)$$

e, desta maneira, podemos escrever a curvatura de Berry como um tensor anti-simétrico,

$$\Omega_{n,\alpha\beta}(\vec{k}) = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \Omega_{n,\gamma}(\vec{k}) = -2 \text{Im} \left\langle \nabla_{\vec{k}\alpha} u_{n\vec{k}} \left| \nabla_{\vec{k}\beta} u_{n\vec{k}} \right\rangle, \quad (1.13)$$

Enquanto muitas descobertas no campo do EHA estão sendo realizadas tanto experimentalmente ^[47,48] como computacionalmente ^[49,50], um esforço conjunto é essencial para explicar os resultados de experimentos com a moderna teoria de EHA. Isto torna-se óbvio quando se ajusta a resistividade anômala Hall ρ_{EHA} medida à soma dos termos linear e quadrático na resistividade longitudinal ρ_{xx} : ^[43]

$$\rho_{EHA} = \Phi_{Hall} \rho_{xx} + \left(\kappa^{sj} - \frac{e^2}{8\pi^3 \hbar} \int_{BZ} \Omega(\vec{k}) d^3 \vec{k} \right) \rho_{xx}^2, \quad (1.14)$$

Nesta relação, o termo linear que corresponde ao mecanismo “skew-scattering” é expresso em termos do ângulo Hall Φ_{Hall} , enquanto que o termo quadrático é uma contribuição intrínseca dada pela integral da curvatura de Berry $\Omega(\vec{k})$ sobre as bandas

eletrônicas ocupadas. Ainda no termo quadrático, κ^{sj} (mecanismo “side-jump” formulado por Berger) acumula todas as outras contribuições extrínsecas para ρ_{EHA} . Entre as três contribuições na Eq. (1.9), a parte intrínseca pode ser calculada razoavelmente bem a partir de cálculos de primeiros princípios.

Nos últimos anos, inspirado pela nova visão sobre os efeitos de fase Berry nos elétrons de Bloch^[48], uma série de grupos avaliaram a condutividade Hall anômala intrínseca (CHAI) para semicondutores ferromagnéticos,^[7] metais de transição,^[8] e óxidos,^[9] usando cálculos de primeiros princípios.^[41,48,49] A contribuição intrínseca pode ser bastante grande, e, pela primeira vez, o acordo quantitativo entre a teoria e experimento pareceu bastante razoável.^[41,48,49] Curiosamente, este efeito intrínseco não leva em conta espalhamento por impurezas ou fônons. Ele decorre do acoplamento spin-órbita na estrutura de bandas do cristal, como já mencionado anteriormente.^[42] Assim sendo, ambas contribuições, deflexão intrínseca e “side-jump”, estão inseridas na constante γ da equação 1.8.

De acordo com a teoria de transporte semi-clássica, a condutividade Hall anômala intrínseca (CHAI) pode ser expressa em termos da curvatura de Berry:^[40,41,50,51]

$$\sigma_{xy}^{HAI} = \frac{e^2}{8\pi^3\hbar} \int_{BZ} \Omega(\vec{k}) d^3\vec{k}, \quad (1.15)$$

sendo $\Omega(\vec{k})$ a curvatura de Berry. A condutividade Hall anômala intrínseca pode ser calculada a partir da estrutura de banda eletrônica do material.^[50,51]

Yao e colaboradores^[49] realizaram cálculos de primeiros princípios do efeito Hall anômalo para o *Fe-bcc* empregando o método de bases híbridas de ondas planas e orbitais localizados (FP-LAPW - acrônimo da locução inglesa “Full Potential – Linearized Augmented Plane Wave”), com aproximação do gradiente generalizado (GGA). Os cálculos foram realizados utilizando o pacote de programa WIEN2K.^[49] A Fig. 1.10 apresenta o comportamento da estrutura de banda e a curvatura de Berry obtidas a partir do cálculo.^[49]

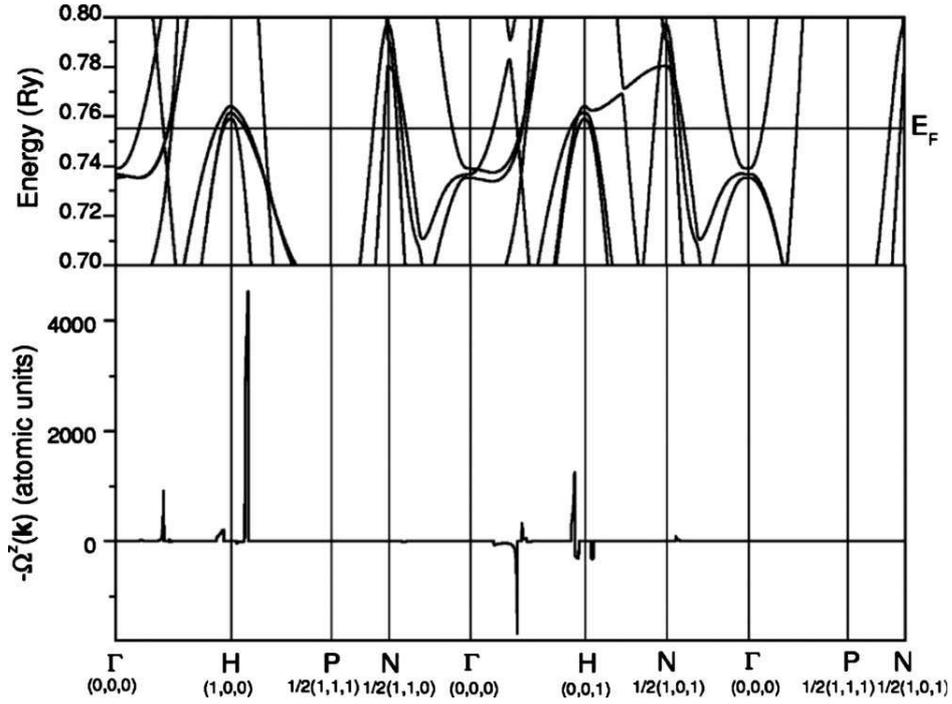


Fig. 1.10 – Estrutura de banda perto da energia de Fermi (painel superior) e curvatura de Berry $\Omega^z(\vec{k})$ (Painel inferior) ao longo das linhas de simetria.^[49]

Segundo os autores, os resultados indicam uma contribuição intrínseca à condutividade Hall anômala relacionada à fase de Berry junto aos pontos de cruzamentos de bandas ao longo dos caminhos de simetria na superfície de Fermi.^[49] O valor de condutividade Hall anômala intrínseca obtida a partir dos cálculos e da equação 1.10 apresentou valor de $7,5 \times 10^2 (\Omega \text{cm})^{-1}$, valor este razoavelmente de acordo com o experimento.^[49]

Experimentalmente, a condutividade Hall anômala intrínseca pode ser obtida fazendo a razão entre o efeito Hall anômalo intrínseco e o quadrado da resistividade longitudinal:

$$\sigma_{HAI} = \frac{\rho_{EHA}}{\rho_{xx}^2}, \quad (1.16)$$

onde a contribuição intrínseca do EHA é obtida subtraindo $(\alpha + \beta \rho_{xx})$ do ρ_{EHA} experimental.

1.4.2 Ângulo Hall

O ângulo Hall (Φ_{Hall}) mede a eficiência de conversão da corrente de spin em corrente de carga e vice-versa.^[40] Desta maneira, podemos medir indiretamente a corrente de spin através da medida direta de uma tensão elétrica. Quando o efeito Hall de spin (SHE – acrônimo da locução inglesa Spin Hall Effect) é usado para produzir uma corrente de spin transversal, o rendimento máximo de transformação de uma corrente de carga longitudinal em uma corrente de rotação transversal está relacionado pelo ângulo Hall de spin, definido como:^[40]

$$\Phi_{Hall} = \frac{\rho_{xy}}{\rho_{xx}}, \quad (1.17)$$

Na qual ρ_{xy} é a resistividade Hall e ρ_{xx} é o termo diagonal do tensor resistividade. O conhecimento desta quantidade torna-se, portanto, importante do ponto de vista de aplicações práticas em Spintrônica.^[40]

Capítulo 2

Estrutura Cristalina e Propriedades Magnéticas do *MnGa*

Compostos à base de manganês, tais como ligas de *MnGa* e *MnAs*, entre outros, mostram várias propriedades magnéticas e magneto-ópticas. A anisotropia magnética nestas ligas crescidas sobre substratos de *GaAs*, tem formado combinações interessantes para aplicações magneto-eletrônicas e magneto-ópticas.^[54] Esta é uma das razões pelas quais o crescimento pela técnica de epitaxia de feixe molecular (MBE) destes materiais e a investigação de suas propriedades físicas tem sido intensivamente investigadas.^[53,54] No sistema binário *MnGa*, por sua vez, tem sido investigado a presença de seis fases,^[53,54] a grande adaptabilidade dos parâmetros de rede às diferentes estruturas cristalinas e a versatilidade da resposta magnética das ligas *MnGa* ricas em *Mn*, sob controle da estequiometria e condições de crescimento e tratamentos térmicos. Neste capítulo é realizada revisão sobre algumas fases apresentadas pelo *MnGa*, estruturas cristalinas e suas respectivas propriedades magnéticas e de transporte eletrônico.

2.1 – Diagrama de Fase

As ligas *MnGa* possuem um diagrama de fase complexo com estrutura cristalina e comportamento magnético fortemente dependente do conteúdo de *Mn* e do procedimento de preparação. Dentre as diversas fases termodinamicamente estáveis apresentadas pelo *MnGa*, apresenta-se a fase δ -*MnGa*, descoberta por Tanaka e colaboradores.^[14,23] Esta fase é apenas uma das fases termodinamicamente estáveis do sistema binário e refere-se a uma região de fase estável no sistema *MnGa*, também conhecido como α -*Mn₃Ga₂*. Todavia, Tanaka e

colaboradores identificaram esta fase simplesmente como Mn_xGa_{1-x} ($0,55 \leq x \leq 0,60$) em seus estudos de crescimento de filmes sobre *GaAs*.^[14,23] A Tab. 2.1 apresenta dados de estrutura cristalina para o *MnGa*.^[14,23,55]

Tab. 2.1 – Dados de estrutura cristalina para o *MnGa*.^[55]

Fase	Composição at. % Mn	Símbolo de Pearson	Grupo Espacial	Designação de Estrutura	Tipo de Estrutura
(Ga)	0	oC8	Cmca	A11	α Ga
ω	~18	oC28	Cmcm	D2 _h	Al ₆ Mn
ϕ	~22 para 24
χ	~30	tP14	P4/mbm
λ	~39.5 para 55	hR26	R3m	D8 ₁₀	Cr ₅ Al ₈
η	40 para 50
(δ Mn)	~100	cI2	Im $\bar{3}$ m	A2	W
γ_1 (γ Mn)	~100	cF4	Fm $\bar{3}$ m	A1	Cu
γ_2	~100	tI8	I4/mmm	D0 ₂₂	Al ₃ Ti
γ_3	?	tP4	P4/mmm	L1 ₀	AuCu
(β Mn)	~100	cP20	P4 ₁ 32	A13	β Mn
(α Mn)		cI58	I $\bar{4}$ 3m	A12	α Mn

Até o ano de 2012, algumas versões de diagrama de fase para o sistema binário *MnGa* tinham sido relatadas por Lu e colaboradores,^[56] Wachtel e Nier^[57] e Meissner e Schubert.^[58] A Fig. 2.1 mostra estas três versões de diagramas de fase na parte rica em *Mn* do sistema binário *MnGa*, reportado por estes autores.^[53]

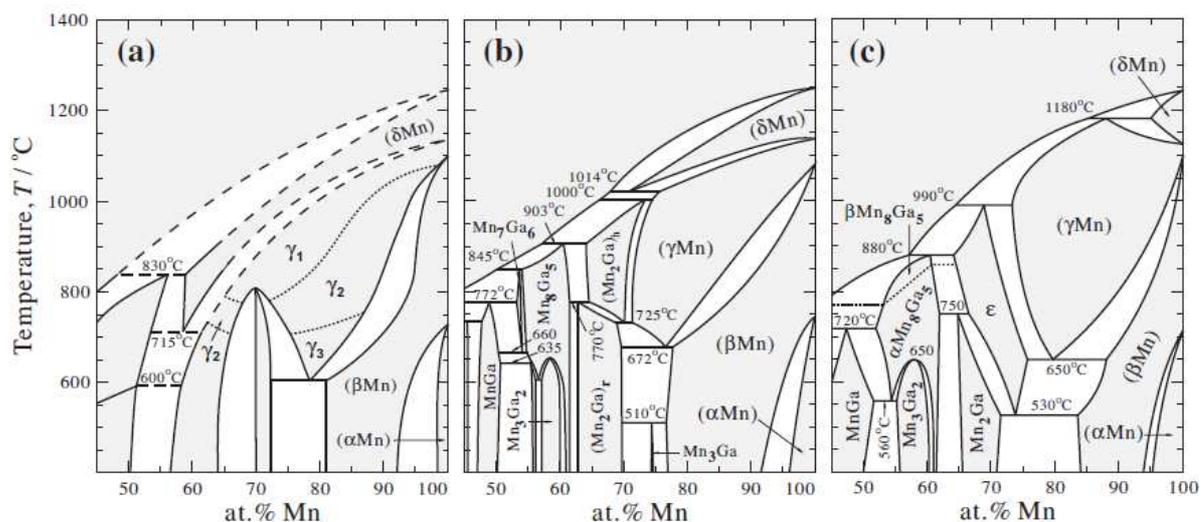


Fig. 2.1 – Diagramas de fase para o *MnGa* binário, relatadas por: (a) LU e col., (b) WACHTEL e NIER, (c) MEISSNER e SCHUBERT revisada por OKAMOTO.^[53]

De acordo com as versões relatadas na Fig. 2.1 por Lu e colaboradores,^[56] Wachtel e Nier,^[57] assim como, Meissner e Schubert,^[58] Minakuchi e colaboradores, determinaram os equilíbrios de fase na parte rica em *Mn* do sistema binário *MnGa* experimentalmente. A Fig. 2.2 mostra o diagrama de fase obtido pelos autores.^[53]

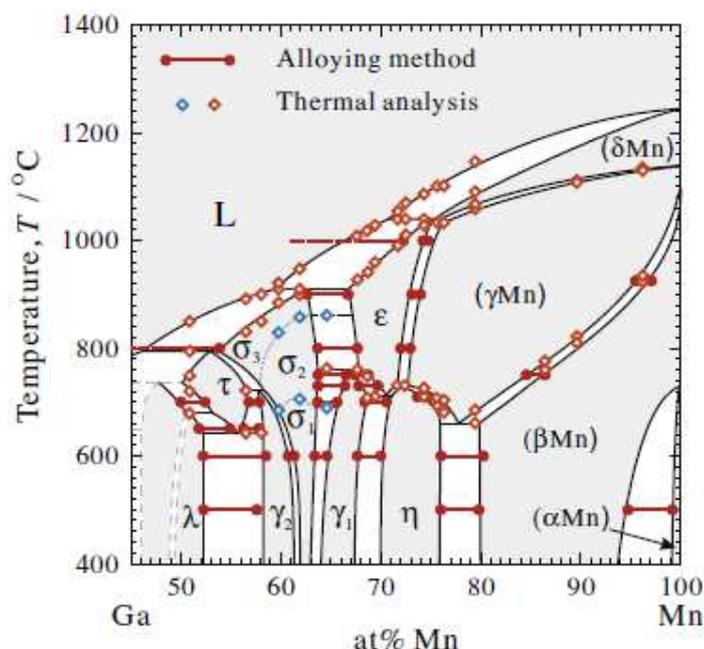


Fig. 2.2 – Diagrama de fase para o sistema *Mn-Ga*, relatada por Minakuchi e colaboradores.^[53]

De acordo com Minakuchi e colaboradores, a característica topológica do diagrama determinado por eles foi encontrada de modo a ser semelhante à relatada por Wachtel e

Nier.^[57] Enquanto a fase η , com a estrutura DO_{19} , existe em uma faixa de temperatura e composição mais ampla e a fase τ tem uma faixa mais ampla de solubilidade. A Tab. 2.2 apresenta dados cristalográficos obtidos por meio da técnica de difração de raios X (XRD) para o *MnGa* binário em função da concentração de *Mn*, obtidos por Minakuchi e colaboradores.^[53]

Tab. 2.2 – Dados cristalográficos determinados por exame de DRX para o *MnGa* rico em *Mn*.^[53]

Composição (at. % <i>Mn</i>)	Designação de Fase	Parâmetros de Rede				Símbolo de Pearson	Grupo Espacial
		a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)		
74,3	ε	2,705		4,362		hP2	P63/mmc
64,4	γ_1	2,759		3,630		tP2	P4/mmm
59,8	γ_2	2,755		3,666		tP2	P4/mmm
59,8	σ_1	9,023				cP52	$P\bar{4}3m$
56,5	τ	12,602		8,056		hR78	$R\bar{3}mh$
50,9	λ	20,157	14,718	14,889	121,349	mS276	C12/c1

No sistema binário *Mn-Ga*, existem também muitos compostos intermetálicos, e, especialmente, dois compostos, *MnGa-L1₀* e *Mn₃Ga-DO₂₂*, com estruturas tetragonal de face centrada (FCT) ordenados, são conhecidos por exibirem propriedades ferromagnéticas ou ferrimagnéticas com elevada coercividade.^[53] A polarização magnética decorrente das densidades de estado eletrônicas nas fases $L1_0$ e DO_{22} ^[53] com diferentes parâmetros de rede e distorção tetragonal é um tema de grande interesse, pois encontra-se associada aos diferentes tipos de ordenamento magnético observados em amostras massivas e em filmes finos cristalinos.^[53]

Dentre os compostos com estruturas cristalinas conhecidas, temos: *Mn₃Ga₅* que é tetragonal, o *Mn₅Ga₇* que é ortorrômbico, o *Mn₅Ga₆* tem duas estruturas ortorrômbicas diferentes, o *Mn₂Ga* tetragonal, o *Mn₃Ga* possui três estruturas (cúbica, hexagonal e tetragonal), o *Mn₃Ga₂* é tetragonal, e *Mn₈Ga₅* que é cúbico.^[11-14,16,17,21] Ligas de *MnGa* crescidas sobre substratos semicondutores de *GaAs* por epitaxia de feixe molecular (MBE) têm se tornado candidatas interessantes para aplicações nanotecnológicas nas áreas de dispositivos e mídias magnéticas, assim como, na optoeletrônica acoplada a dispositivos spintrônicos. Isso se deve à sua estabilidade termodinâmica, à grande polarização de spin, os largos ciclos de histerese e também por apresentar grande anisotropia magnética.^[11-13,17]

2.2- δ -*MnGa*

O δ -*MnGa* é apenas uma das muitas fases termodinamicamente estáveis do sistema binário *MnGa*. A notação δ para o sistema *MnGa* foi inicialmente dada por Bither e Cloud para diferenciá-lo das fases α , β e γ , previamente observadas em compostos do sistema *MnGa* ricos em *Mn*. Tanaka e colaboradores identificaram esta fase δ simplesmente como Mn_xGa_{1-x} .^[12,13,19-21,28]

A estrutura cristalina apresentada pelo δ -*MnGa* é do tipo *CuAu* tipo-I ($L1_0$), tetragonal de face centrada (FCT), como mostra a Fig. 2.3 a). Muitas vezes é interessante definir a célula unitária como uma estrutura tetragonal de corpo centrado (BCT), como mostra a Fig. 2.3 b). Alguns autores se referem à estrutura (BCT) que é ser derivada de duas células (FCT) justapostas.^[59]

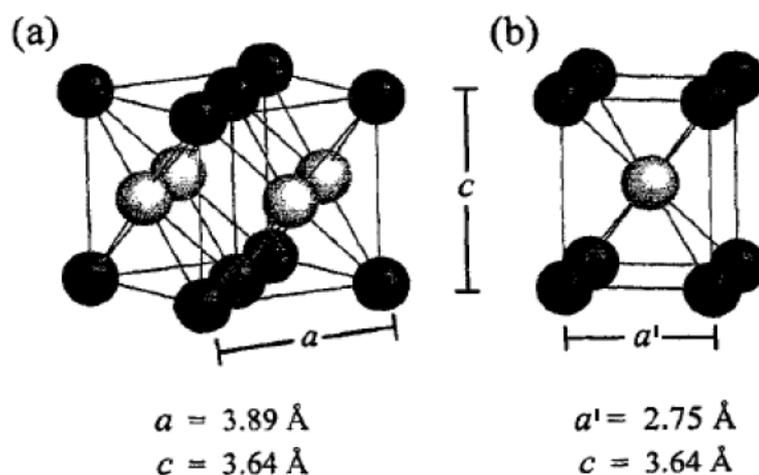


Fig. 2.3 – Estrutura tetragonal do δ -*MnGa*. (a) FCT e (b) BCT.^[59]

A fase δ -*MnGa* é ferromagnética e possui alta temperatura Curie, em torno de 600–646K. Em temperatura ambiente ($\sim 300K$) o δ -*MnGa* tem um momento magnético em torno de $2,5 \mu_B$ por átomo de *Mn* e forte anisotropia magnetocristalina, com o eixo-*c* sendo o eixo fácil de magnetização.^[14,19,60] Segundo a literatura, seu campo de anisotropia está em torno 6,4T e a magnetização de saturação entre 450–510 emu/cm^3 , ao longo do intervalo de 56–59% da concentração de *Mn*.^[14,19,60] Filmes finos de δ -*MnGa* podem exibir uma alta anisotropia magnética perpendicular (PMA), com magnetização de saturação de 460 erg/cm^3 e coercividade de 6,27 kOe.

Bither e Cloud^[22] relataram em seus estudos do δ -*MnGa* ao longo do intervalo de composição de *Mn* entre 70–55%. A Fig. 2.9 mostra as curvas de histerese magnética, obtidas pelos autores.^[22]

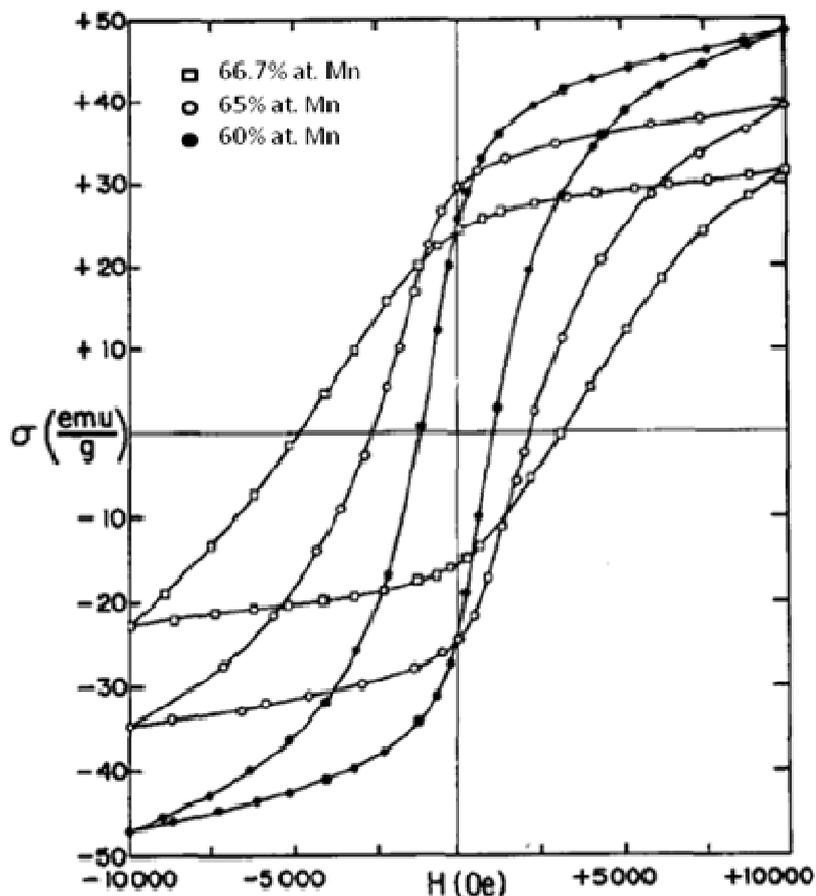


Fig. 2.4 – Histerese magnética para o δ -*MnGa*, a temperatura aplicada de 77K.^[22]

De acordo com a Fig. 2.4, embora o valor de saturação não tenha sido alcançado, a tendência é que com o aumento do conteúdo de *Mn* este valor diminua. Observe também que há aumento na coercividade, H_c , com o acréscimo do conteúdo de *Mn*. Segundo os autores, os resultados indicam um possível aumento na anisotropia de campo com o aumento do teor em *Mn*.^[22]

2.3 *MnGa/GaAs* – TIPO ZINCO-BLENDA (TZB)

Na Figura 2.5 são ilustradas esquematicamente as células unitárias das estruturas cristalinas do *GaAs* e do δ -*MnGa* (BCT), mostrando relação de epitaxia favorável entre elas.^[11-13,17]

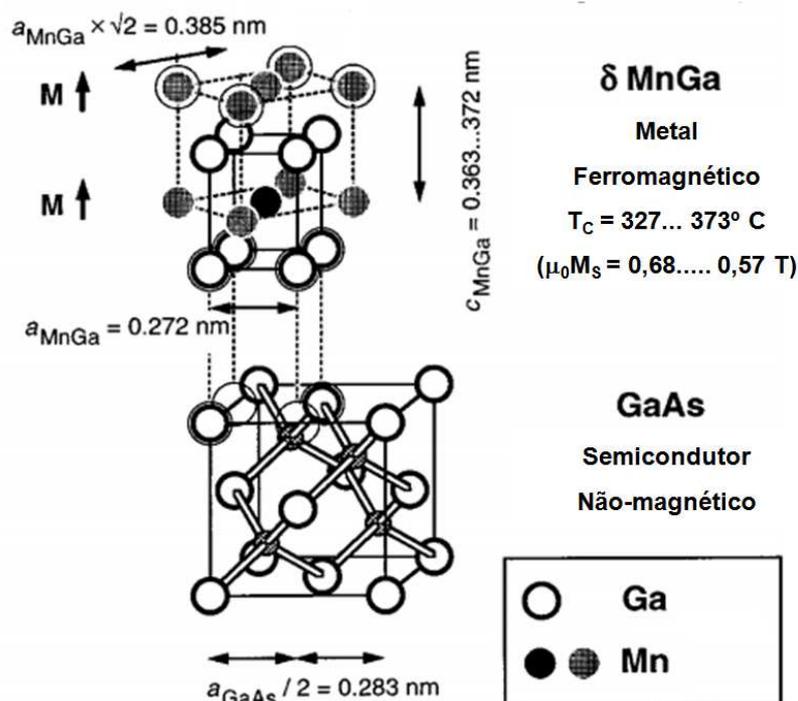


Fig. 2.5 - Estrutura cristalina e relação epitaxial dos materiais. Na parte inferior: *GaAs*, célula unitária tipo zinco-blenza. Na parte superior: δ -*MnGa*, célula unitária tetragonal com ordenação *CuAu* tipo-I, ordenação BCT (linha sólida). Também é apresentada a célula unitária FCT, fora do padrão, usando círculos sombreados e linhas pontilhadas, que é $\sqrt{2}$ vezes maior e com uma rotação de 45° em relação a BCT.^[11]

De acordo com a Fig. 2.5, verifica-se que o parâmetro de rede do *MnGa* é $0,272 \text{ nm}$, apenas 4% menor que a metade do parâmetro de rede do *GaAs* (aproximadamente $0,283 \text{ nm}$), permitindo o crescimento epitaxial de filmes monocristalinos sobre substratos de *GaAs*(001).^[11-13,17]

O crescimento do composto $Mn_x Ga_{1-x} (L1_0)$ ferromagnético foi estudado em diversos semicondutores *GaN*, *ScN*, *GaSb*, *Si* e *GaAs*.^[11-13,17] No entanto, respostas magnéticas mais adequadas para possíveis aplicações práticas foram verificadas nos filmes

depositados sobre *ScN* e de *GaAs* que apresentaram magnetização de saturação e coercividade próximos a 450 emu/cm^3 e $6,0 \text{ kOe}$ em temperatura ambiente.^[11-13,17]

Arins e colaboradores,^[11-13,17] investigaram as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de ligas binárias *MnGa* sobre substratos comerciais de *GaAs(111)B* usando a técnica de epitaxia por feixe molecular.^[11-13,17] De acordo com os relatos dos autores, os filmes de Mn_xGa_{1-x} estudados tiveram variações de composição entre $(0,37 \leq x \leq 0,60)$ a espessura das camadas $(5-100 \text{ nm})$ e a temperatura dos substratos $(25-250 \text{ }^\circ\text{C})$. Os filmes de Mn_xGa_{1-x} com 5 nm de espessura com x entre $0,53$ e $0,60$, adotaram uma estrutura cristalina com célula unitária tetragonal do tipo zinco-blenda (TZB), com parâmetros $a = 5,50 \text{ \AA}$ e $c = 6,10 \text{ \AA}$, como mostra a Fig. 2.6.^[11]

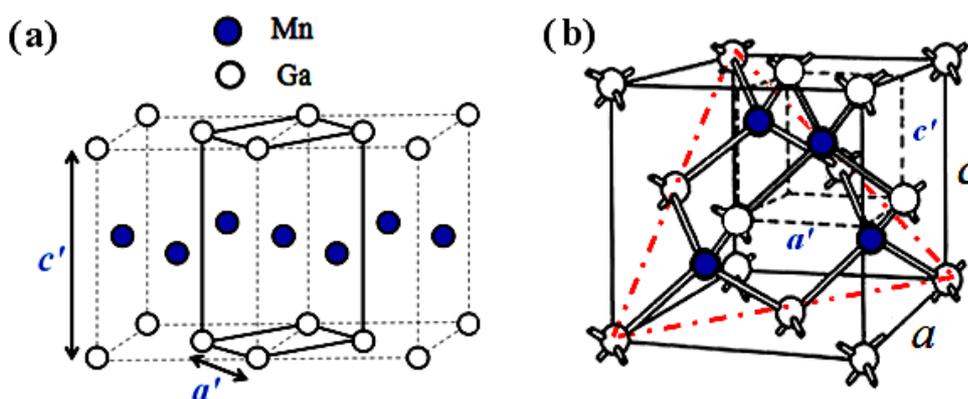


Fig. 2.6 – Estrutura cristalina do *MnGa*. (a) Vista em perspectiva da célula de *MnGa* com estrutura $L1_0$ mostrando célula unitária BCT derivada de duas células FCT justapostas. (b) Estrutura da célula TZB, onde as linhas tracejadas no canto superior direito indicam uma sub célula BCT com um átomo de *Mn* ocupando o centro da malha. As linhas vermelhas (traço-ponto) indicam o plano (111) da célula TZB.^[11]

A formação da célula unitária TZB pode ser obtida e descrita qualitativamente a partir de uma modelo geométrico simples onde admite-se o empilhamento de células BCT, já relatadas por Tanaka e colaboradores. A célula BCT pode ser obtida a partir de duas células tetragonais de face centrada (FCT) justapostas, preservando as regras geométricas de uma estrutura tipo $L1_0$ do *MnGa*.^[11] A Fig. 2.6 (a) mostra a célula BCT do *MnGa* com parâmetros de rede $a' = 2,75 \text{ \AA}$ e $c' = 3,05 \text{ \AA}$. A célula TZB mostrada na Fig. 2.6 (b) é formada assumindo que $a \approx 2a'$ e $c = 2c'$, devido o empilhamento dos planos (111) de células BCT do *MnGa* sobre a superfície reconstruída $(1 \times 1)_{HT}$ do *GaAs(111)B*.^[11] Cabe ressaltar que alguns sítios

do *Ga* nos vértices da célula BCT ficam vacantes na formação da célula TZB, conforme esse modelo geométrico. A hipótese de formação da estrutura TZB a partir da superposição de células BCT com sítios de *Ga* vacantes, segundo os autores, é promissora para uma modelagem teórica detalhada, pois é condizente com a formação e empilhamento de planos BCT(111) densos sobre a superfície *GaAs*(111) reconstruída (1×1).^[11-13,17]

Arins e colaboradores, também analisaram as propriedades magnéticas do *MnGa*–TZB. A Fig. 2.7 apresenta os ciclos de histerese magnética medidos a temperatura ambiente, com o campo magnético aplicado ao longo de diferentes eixos cristalográficos relativos ao plano (111) de uma epicamada *MnGa*/*GaAs*.^[11,12]

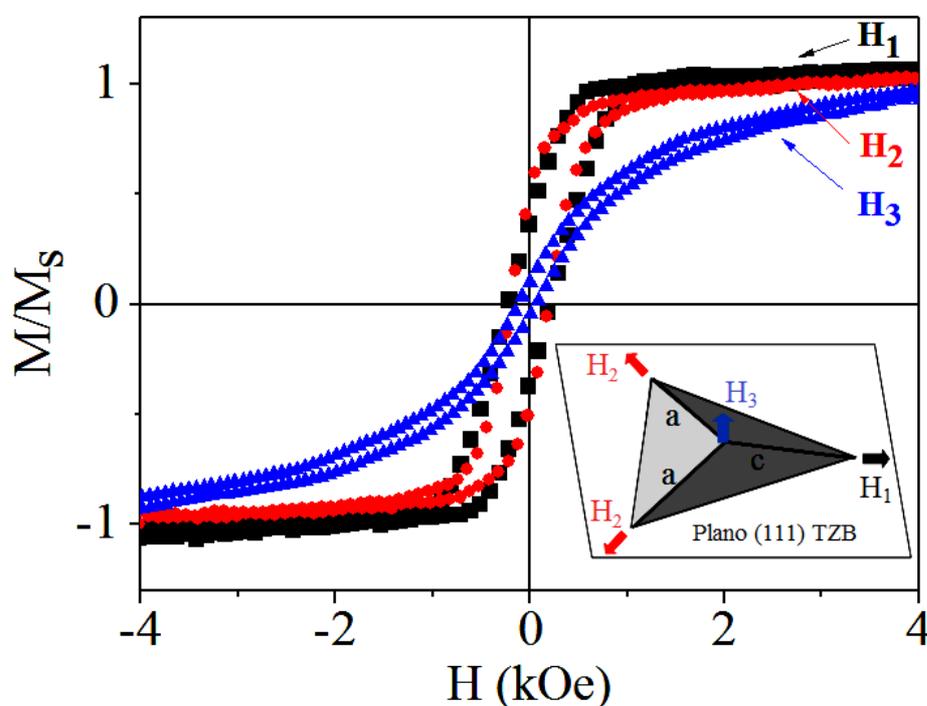


Fig 2.7 - Ciclos de histerese medidos a 300 K, com o campo magnético aplicado ao longo de diferentes eixos cristalográficos relativos ao plano (111) de uma epicamada *MnGa*/*GaAs*. O inserto da figura mostra os eixos cristalográficos e as orientações dos campos magnéticos aplicados. Nos experimentos, H1 e H2 encontram-se no plano do filme e H3 ao longo da normal do filme.^[12]

De acordo com a Fig. 2.7, a magnetização de saturação obtida no plano do filme foi $M_s = 650 \text{ emu} / \text{cm}^3$, que corresponde a $12,9 \mu_B$ por célula TZB ou $3,2 \mu_B$ por átomo de *Mn*.^[12] As magnetizações remanentes (M_r), obtidas com \vec{H} ao longo do plano e perpendicular ao plano dos filmes são respectivamente cerca de 50% e 36% da magnetização de saturação (M_s).^[58] Os campos coercivos (H_c) são cerca de 210 Oe para \vec{H} aplicado no

plano. Fora do plano, o ciclo de histerese revelou M_R sendo cerca de 6% da M_S com $H_C = 110 Oe$.^[12] Os resultados obtidos por Arins e colaboradores merecem especial atenção, uma vez que o valor estimado de $3,2 \mu_B$ por átomo de *Mn* para camadas de *MnGa* com estrutura *TZB* é maior do que os valores experimentais reportados anteriormente para as células de *BCT* do δ -*MnGa*.

No que diz respeito à estrutura eletrônica, Arins e colaboradores realizaram estudos teóricos com base na teoria do funcional da densidade (DFT).^[13] Resultados revelaram o estado meta-estável apresentado pelo *MnGa-TZB*, com energia total e momento magnético fortemente dependente do parâmetro de rede. De acordo com os autores, a integração bem sucedida do *MnGa-TZB* em *GaAs* permite um certo controle das propriedades magnéticas, como do momento magnético, da energia anisotrópica magnetocristalina (EAM) e da polarização de spin. Os cálculos realizados revelaram que o momento magnético por célula e a EAM estão em boa concordância com os resultados experimentais obtidos, indicando que a forte EAM apresentada pelo material está associada com a anisotropia do momento magnético orbital.^[11-13]

Capítulo 3

Técnicas Experimentais: Procedimentos e Equipamentos

Neste capítulo serão descritos os equipamentos e os processos experimentais empregados para a produção dos filmes finos.

3.1- Epitaxia por Feixe Molecular (MBE)

A MBE é uma técnica de crescimento epitaxial de filmes finos sobre substratos em condições de ultra-alto-vácuo, permitindo que filmes cristalinos sejam produzidos com alto grau de pureza. O princípio básico de funcionamento lembra muito a evaporação térmica de metais, ou seja, os elementos que se deseja depositar são aquecidos e evaporados, com átomos atingindo o substrato alvo com energias térmicas da ordem de algumas centenas de meV .^[11,61]

A técnica de MBE permitiu o desenvolvimento da eletrônica e optoeletrônica de semicondutores, baseada no crescimento de camadas ultrafinas de compostos cristalinos sobre substratos de mesmo material (homoepitaxia) ou material diferente (heteroepitaxia).^[11]

Os filmes finos apresentados neste estudo são produzidos no laboratório de superfícies e interfaces (LSI) da UFPR. O LSI conta com um sistema multicâmaras em ultra-alto-vácuo (UHV - acrônimo da locução inglesa Ultra high vacuum), composto por quatro câmaras interligadas: câmara de carregamento, câmara de distribuição, câmara de análises equipada com as técnicas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) e Espectroscopia de fotoelétrons gerados por ultravioleta

(UPS: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy), e a câmara de crescimento MBE equipada com a técnica RHEED. O sistema multicâmaras pode ser visualizado na Fig. 3.1.

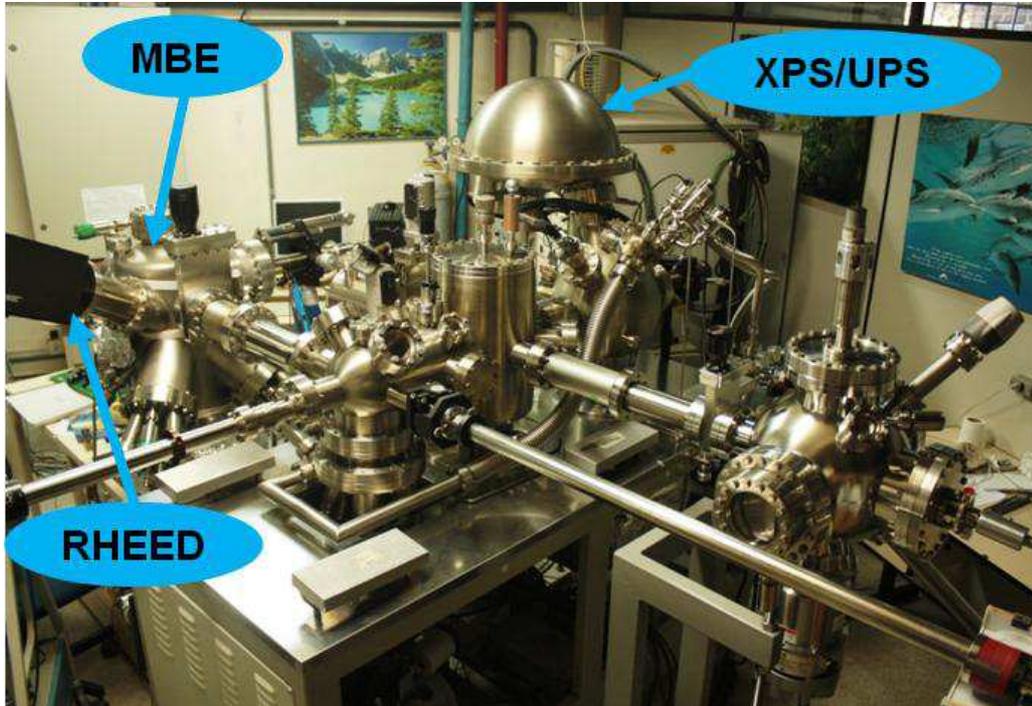


Fig 3.1 – Sistema multicâmaras UHV instalado no LSI na UFPR.

Neste sistema, a pressão de base é 10^{-8} mbar na câmara MBE que possui, além de um canhão de elétrons e uma tela de fósforo assistida por uma câmera tipo CCD, três células de efusão tipo Knudsen contendo *Mn*, *Ga* e *Ni*. As amostras são transferidas entre as câmaras de UHV por meio de um suporte móvel (tipo carrinho) compatível com o porta-amostras tipo “*stub*” e “*moly-block*” de molibdênio.^[11] Uma vez introduzidas as amostras, a câmara de carregamento é fechada e evacuada, permanecendo em ambiente de alto vácuo por cerca de 10 horas para que o processo de desgaseificação ocorra. Somente após essa etapa, os porta-substratos são levados através de translado e transferência ao interior da câmara MBE e posicionado no porta-amostra do braço manipulador em frente às células de efusão tipo Knudsen. A Fig. 3.2 (a) apresenta uma visão da câmara de MBE e da câmera tipo CCD. A Fig. 3.2 (b), apresenta uma visão interna do translado do porta-amostra entre câmara de carregamento e câmara MBE.



Fig. 3.2 – (a) Câmara MBE e Câmera tipo CCD (caixa escura) em primeiro plano; (b) Visão interna do porta-amostra dentro da câmara MBE em frente a abertura do túnel de carregamento.

3.1.1- Sistema MBE e as Células de Efusão

Em um sistema de epitaxia por feixe molecular, os elementos que se desejam depositar são colocados no interior de cadinhos em células de efusão e evaporados (ou sublimados) através de um sistema de filamentos resistivos que envolvem o cadinho. A câmara de crescimento UHV, localizada no LSI, está equipada com três células de evaporação tipo *Knudsen* com volume de 10 cm^3 parcialmente carregadas (2/3 do volume), uma com manganês (*Mn*), uma com Gálio (*Ga*) e outra com Níquel (*Ni*). A pureza desses materiais é melhor do que 99,998%. A câmara MBE é mantida fechada em vácuo estático mantido por uma bomba iônica (600 litros/s), um poço sublimador de titânio e um painel de refrigeração criogênica com nitrogênio líquido, que é acionado durante o crescimento de amostras.

Controladores eletrônicos de potência e sensores tipo termopar são usados para manter constante a temperatura das células de modo a gerar um fluxo estável de material. As células podem ser abertas de forma independente, através de obturadores mecânicos que permitem que os feixes sejam interrompidos quando necessário. Isso possibilita o crescimento simultâneo ou crescimento de camadas alternadas de diferentes materiais com interfaces abruptas. Existe ainda um obturador geral em frente ao painel de células. A Fig. 3.3 (a) mostra um diagrama da configuração das células e substrato. A Fig. 3.3 (b) mostra a disposição das células de efusão no painel de células acoplado à câmara MBE instalada no LSI. Cabe salientar que todos os processos físicos (fisorção) e químicos (quimisorção/reação) envolvidos no crescimento acontecem na superfície do substrato.

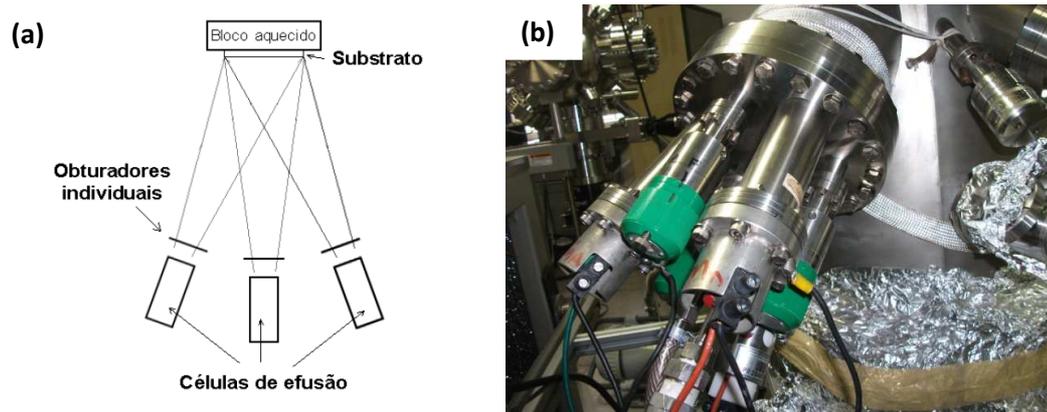


Fig. 3.3 – (a) Diagrama da disposição geométrica das células de efusão em um sistema de crescimento epitaxial. (b) A câmara de MBE instalada no LSI conta com três células de efusão; Disposição das células de efusão da câmara MBE instalada no LSI.

Como pode ser visualizado na Fig. 3.3, a disposição geométrica das células na câmara de ultra-alto-vácuo é feita de modo que todos os feixes moleculares se cruzem na posição do porta-molyblocks aquecível (até 1000 K) em que o porta-amosta com o substrato é colocado. É importante mencionar que cada célula funciona como um forno onde a temperatura é escolhida de modo que a pressão de vapor do material seja alta o suficiente para gerar um feixe molecular (átomos e moléculas com aproximadamente igual velocidade e com quase nenhuma colisão entre si). Basicamente, o crescimento epitaxial em um sistema de MBE se processa pela adsorção físico-química, sob ultra-alto-vácuo, sobre um substrato cristalino em taxas da ordem de uma monocamada atômica por minuto.^[11,61]

A taxa de crescimento de uma camada composta por dois materiais numa dada estequiometria necessita ser previamente calibrada. A taxa de crescimento típica é aproximadamente 1 a 3 nm/min . No caso dos nossos materiais a taxa de crescimento foi de $0,12\text{ nm/min}$. A estequiometria de uma camada de liga metálica é determinada mediante análises de XPS.

3.1.2- Preparo do “moly-block” e Remoção de Óxido do Substrato

Foram crescidos filmes finos de $MnGa$ sobre substratos de $GaAs$ comerciais tipo “*epi-ready*” com orientação de corte nas direções $[111]B$ e $[001]$. Antes de encaminhar o conjunto “*molyblock*” com amostra para a câmara de carregamento foi realizado um processo de limpeza deste “*molyblock*”. Esta limpeza é feita através da imersão deste em uma solução

de 99% de etanol e 1% de bromo, onde permanece em torno de 5 min . Após este tempo de imersão, o “*molyblock*” é enxaguado com etanol para remoção da mistura de banho e transferido para uma chapa quente para secar. Essas etapas ocorrem com manipulação dentro de uma capela química com exaustão externa.

Uma vez feita a clivagem do “*wafer*” comercial de *GaAs*, um pedaço do substrato com área em torno de 2cm^2 é colado no “*molyblock*” utilizando esferas de Índio que são fundidas sobre o “*molyblock*” em contato com a chapa quente. Feito este procedimento de colagem, o conjunto “*molyblock*”+substrato é transferido para a câmara de carregamento do sistema MBE, onde passará por um processo de desgaseificação em ambiente UHV, permanecendo desta forma por aproximadamente 10 horas . Terminado o processo de desgaseificação, o porta-amostra é transferido por meio de transferidores lineares até o braço manipulador da câmara MBE. Cabe salientar que todo este procedimento de transferência é realizado em ambiente UHV. A Fig. 3.4 mostra o conjunto “*molyblock*”+substrato, após procedimento de crescimento por MBE.



Fig. 3.4 - Conjunto “*molyblock*”+substrato.

Uma vez fechada a câmara da MBE, é necessário realizar um procedimento de dessorção de óxidos nativos e do carbono adventícios e água presentes no substrato de *GaAs*, devido a exposição deste ao ar. Esta dessorção térmica é prevista para “*wafers*” de *GaAs* do tipo “*epi-ready*”. Neste processo de dessorção térmica, o substrato é aquecido até aproximadamente $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de aproximadamente $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para iniciar a dessorção térmica da camada de óxidos, via de regra, composta por Ga_2O_3 , As_2O_3 , As_2O_5 .^[74] A finalização do processo de dessorção dá-se entre $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $580\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob uma taxa de aquecimento de aproximadamente $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O monitoramento deste processo de dessorção é

feito em “*situ*”, via técnica de difração de elétrons de alta energia refletidos (RHEED). Além de permitir observar a remoção da camada de óxidos por aparecimento de um padrão de RHEED, pode-se obter informação da reconstrução da superfície do substrato e da densidade de poços rasos (pits) subsequentes ao processo de dessorção.

3.2 Difração de Elétrons de Alta Energia Refletidos (RHEED)

A caracterização estrutural das camadas de *MnGa* depositadas sobre os substratos de *GaAs* e monitoramento do processo de dessorção de óxidos nativos e reconstrução da camada superficial do *GaAs* foram realizadas “*in situ*” por meio da técnica de difração de elétrons de alta energia refletidos (RHEED – Acrônimo da locução inglesa Reflection High Energy Electron Diffraction).

Fundamentada na natureza ondulatória dos elétrons e empregando a interação destes com uma superfície, a técnica RHEED é empregada desde os primórdios da epitaxia por feixe molecular, como uma ferramenta de caracterização “*in situ*” do crescimento.^[11,62,63] Sendo, portanto, uma ferramenta importante para a análise estrutural de superfícies e a dinâmica de crescimento. Além disso, a geometria de incidência e espalhamento do feixe quase paralelos ao plano da amostra é totalmente compatível com a geometria de crescimento quase perpendicular da MBE. A Fig. 3.5 mostra uma ilustração esquemática da incidência do feixe de RHEED em relação a superfície do substrato.^[64]

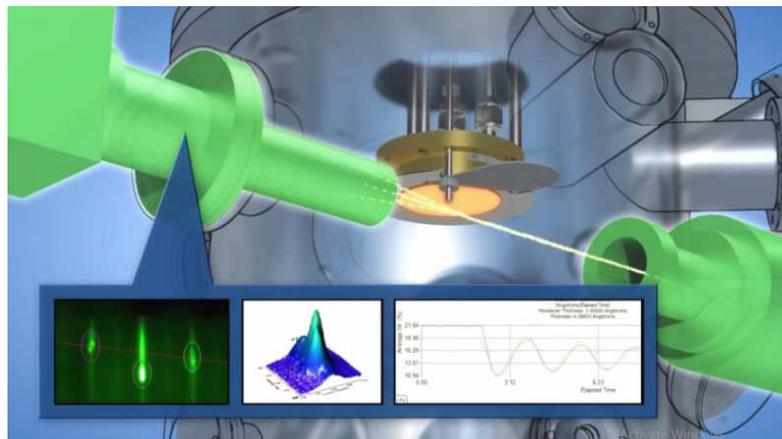


Fig. 3.5- Ilustração esquemática da incidência do feixe de RHEED em relação a superfície de um material. A tira inserida na parte inferior ilustra um padrão RHEED, o perfil tridimensional de uma estrutura difratada e o perfil de intensidade do feixe principal especular em função do tempo de crescimento.^[64]

De forma geral, o RHEED consiste de um feixe incidente de elétrons de alta energia (10 keV em nosso caso) provenientes de um canhão de elétrons. Este feixe incide sob um ângulo rasante inferior a 3° e a análise do feixe resultante da interação dos elétrons com os átomos da superfície se dá através do padrão de difração, resultante da interação dos elétrons com os átomos da superfície, projetado em uma tela de fósforo, conforme pode ser observado na Fig. 3.6. Esta configuração do sistema permite obter a difração de elétrons durante a deposição sem interferir no processo de crescimento do material.^[11] Cabe salientar que, devido ao baixo ângulo, o feixe de elétrons interage principalmente com os átomos das camadas atômicas mais próximas da superfície. Assim, a informação estrutural contida no padrão RHEED será devido a estas camadas atômicas na chamada frente de crescimento da camada.^[11,62,63]

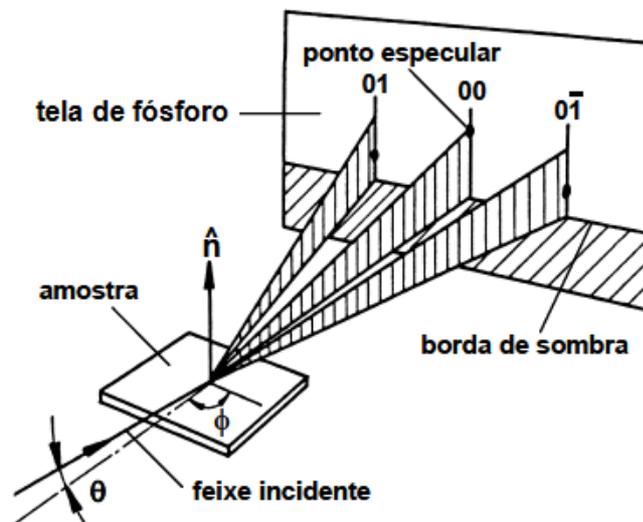


Fig. 3.6 - Esquema da geometria do RHEED usada para obtenção do padrão de difração com um feixe de elétrons de incidência rasante sobre a superfície plana de uma amostra.^[62]

A imagem do padrão projetado na tela de fósforo é filmada por uma câmera CCD e as imagens coletadas podem ser utilizadas para análises qualitativas e/ou quantitativas da superfície da amostra.^[11] O padrão de difração apresentado pode fornecer informações substanciais sobre a superfície, mesmo que em termos qualitativos. O alargamento ou estreitamento das linhas de RHEED têm relação direta com a perfeição cristalina, ou seja, quanto melhor a superfície, mais estreitas e contínuas serão as linhas difratadas. Já o espaçamento entre as linhas do padrão de difração é inversamente proporcional ao espaçamento inter-atômico da superfície do cristal. Através da incidência do feixe eletrônico ao longo de diferentes azimutes dos eixos cristalinos conhecidos do substrato é possível

estudar a orientação da superfície. Pode-se também obter as relações de epitaxia entre camada e substrato, o parâmetro de rede das camadas epitaxiais e a periodicidade de superfícies reconstruídas.^[11,62] Para que ocorra espalhamento elástico dos elétrons incidentes, os vetores de onda incidente k_0 e difratado k' têm que ser iguais em módulo. As condições para interferência construtiva dos elétrons espalhados podem ser compreendidas através da construção da esfera de Ewald no espaço recíproco.

O sistema RHEED instalado no LSI é composto por um canhão de elétrons de 10 keV , cujo comprimento de onda dos elétrons é de $\lambda = 12,3\text{ pm}$, a corrente de emissão é da ordem de 2 mA e tamanho de feixe de aproximadamente 1 mm^2 sobre a superfície das amostras. As análises das imagens dos padrões RHEED adquiridos são tratadas com o auxílio do software de análises de imagens (*Image-J*). Cabe salientar que a correta interpretação das imagens do padrão RHEED é de fundamental importância no que diz respeito a determinação precisa dos espaçamentos interplanares “ d ”.

A Fig. 3.7 mostra um padrão de difração RHEED típico para a superfície reconstruída do $\text{GaAs}(111)\text{B}$.^[11]

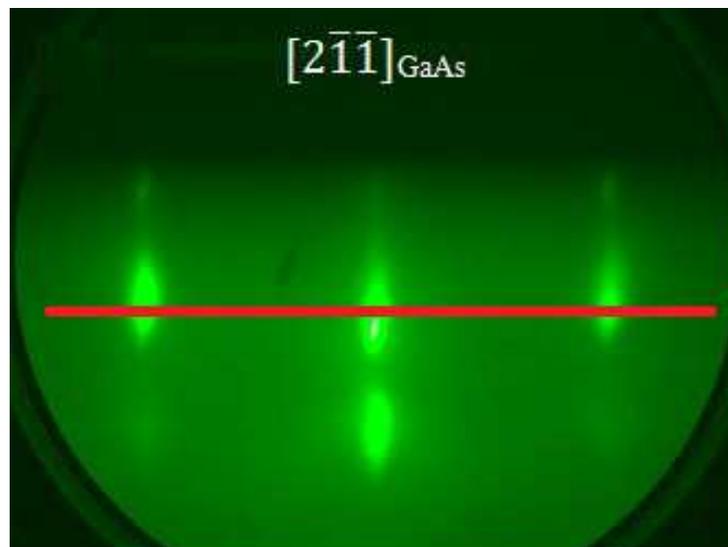


Fig. 3.7 – Padrão de difração RHEED da superfície limpa do $\text{GaAs}(111)\text{B}$ com superfície reconstruída $(1\times 1)\text{ HT}$ tipo alta temperatura (*HT*) obtido com o feixe incidindo ao longo da direção de azimute $[2\bar{1}\bar{1}]$ do GaAs (Energia 10 keV e ângulo de incidência $\sim 3^\circ$).^[11]

O padrão apresentado na Fig. 3.7 foi obtido com o feixe de incidência ao longo do azimute $[2\bar{1}\bar{1}]$, com energia de 10 keV e ângulo de incidência $\sim 3^\circ$. Este padrão RHEED foi

obtido durante o processo de dessorção térmica da camada de óxidos da superfície do material.^[11]

O processo de dessorção térmica é prevista para “wafers” de *GaAs* do tipo “*epi-ready*”, neste processo de dessorção, a fim de minimizar a energia da superfície, ocorre uma diminuição no número de ligações atômicas pendentes e os átomos superficiais se rearranjam gerando um fenômeno chamado de reconstrução superficial.^[11] A energia da superfície do *GaAs* tende a ser minimizada através do preenchimento das ligações pendentes com átomos de *As*. No entanto, este processo pode ser alterado pela estequiometria da superfície que pode não ter um número igual de átomos de *Ga* e *As*. Isto é especialmente verificado nas superfícies polares de *GaAs*, como em orientações (001) e (111), que ocorrem naturalmente em camadas completas (ou bicamadas) de cada elemento. Nestes casos, as alterações da superfície dependem da temperatura, pois sua estequiometria varia devido à taxa mais elevada de dessorção de *As* em relação ao *Ga*.^[11]

Todos os substratos de *GaAs* utilizados foram adquiridos da AXT e são do tipo “semi-insulating” e “epi-ready”. Ou seja, consistem de *GaAs* cristalino orientados sem dopagem, crescidos por processo tipo “Czochralski”, com excesso de *As* presente, o que confere o caráter isolante. Além disso, são recobertos por uma camada de óxidos de proteção (principalmente Ga_2O_3 e As_2O_3). O ângulo de desalinhamento das orientações cristalográficas (111) e (001) é aproximadamente 0,5 graus.

3.2.1 Substratos *GaAs*(001) e *GaAs*(111)B

O semicondutor *GaAs* pertencente aos grupos III-V, apresentam uma estrutura derivada do tipo diamante. Tal estrutura é conhecida como esfarelita, *ZnS*-cúbica ou zinco-blenda (ZB). De acordo com esta estrutura, os átomos dos grupos III-V formam uma rede cúbica de face centrada (FCC) interpostas com suas origens deslocadas de (1/4,1/4,1/4) do parâmetro de rede, conforme é observado na Fig. 3.8.^[11]

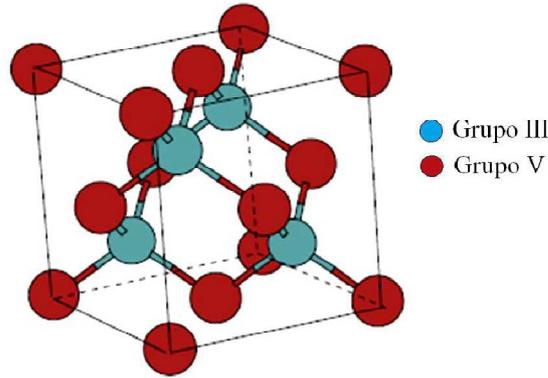


Fig. 3.8 – Estrutura cristalina do tipo ZB para *GaAs*.^[11]

A ligação química entre os elementos destes semicondutores é parcialmente iônica, devido à diferença de eletronegatividade. Nos semicondutores do grupo III-V o átomo do grupo III participa com três elétrons de valência e o do grupo V com cinco elétrons. Desta maneira, ao longo da ligação os elétrons distribuem-se preferencialmente junto do átomo mais eletronegativo. O desenvolvimento de dispositivos a partir do depósito de filmes finos sobre substratos semicondutores depende da formação da interface e dos mecanismos de crescimento. A Fig. 3.9 apresenta em (a) a superfície (001) e em (b) a superfície (111) e suas respectivas ligações.^[11]

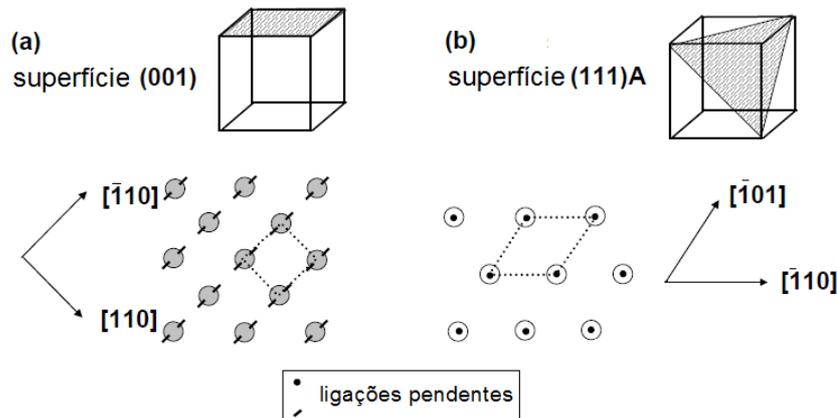


Fig. 3.9 - Reconstrução (1x1) da (a) superfície (001) e (b) superfície (111) de um semiconductor do tipo III-V.^[11]

Neste trabalho de doutorado foram utilizados dois tipos de substratos comerciais do tipo epi-ready: o *GaAs*(001) e o *GaAs*(111)B. A superfície (001) pode ser formada a partir de átomos de qualquer um dos grupo III e V, numa estrutura de superfície quadrada orientada ao longo das direções [110] e $\bar{[110]}$, como pode ser visualizado na Fig. 3.9 (a). Denota-se por B uma superfície com terminação em átomos de As. Cabe destacar que também é possível

encontrar em substratos comerciais uma superfície com terminação em *Ga*, denominada tipo A, como pode ser visualizado na Fig. 3.9 (b).

3.2.2 Reconstrução da Superfície do *GaAs*

A Fig. 3.10 mostra os padrões de difração RHEED para a superfície do *GaAs* (001). Em (a) antes da remoção da camada de óxidos nativos e em (b) e (c) após o processo de dessorção. Os padrões de difração em (b) e (c) foram adquiridos com o feixe de elétrons incidindo ao longo dos azimutes $[01\bar{1}]$ e $[011]$ sob um ângulo de incidência $\sim 3^\circ$ com energia de 10keV .

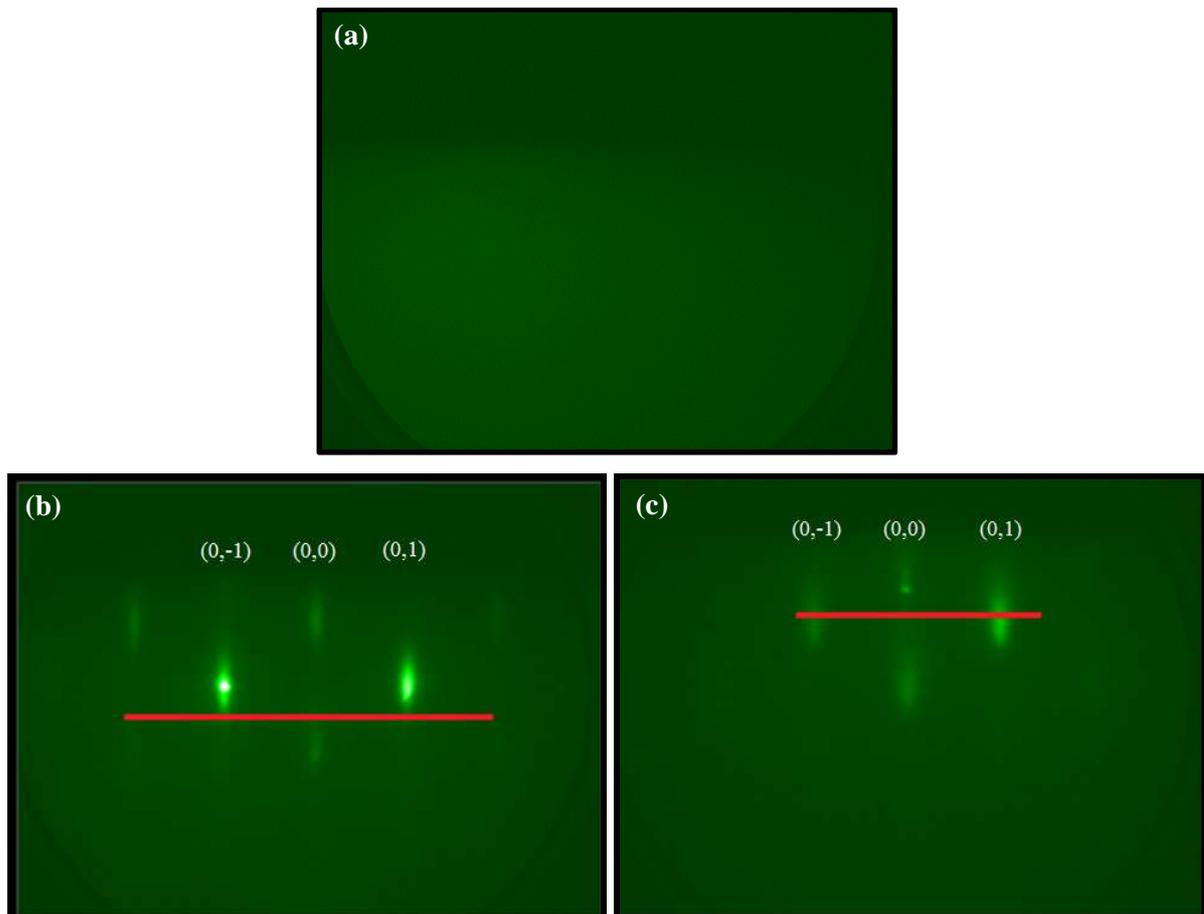


Fig. 3.10 – (a) Padrão de difração RHEED (inesistência de um) antes do processo de dessorção de óxidos nativos. Padrões de difração RHEED da superfície reconstruída (001)-(1x1) rica em *As* do *GaAs* com feixe incidindo ao longo dos azimutes (b) $[01\bar{1}]$ e (c) $[011]$. ($E = 10\text{keV}$ e ângulo de incidência $\sim 3^\circ$).

Os padrões difração do RHEED coletado pela câmara CCD, conforme observados na Fig. 3.10, mostra em (a) a ausência de um padrão de difração antes do início do processo de dessorção de óxidos nativos. A observação destes padrões de reconstrução da superfície do *GaAs* (001) foi realizada à temperatura ambiente após dessorção de óxidos nativos da superfície por 25 min à 580°C . Note que em ambas as imagens (b) e (c) observam-se raias, caracterizando assim uma superfície reconstruída (1×1) rica em As livre de óxidos. No entanto, a descontinuidade destas linhas, segundo a literatura,^[11] indica que o processo de dessorção pode ter induzido a formação de poços rasos em uma superfície com degraus e terraços atômicos. Uma superfície livre desses poços apresentaria linhas contínuas.^[11]

Nas superfícies *GaAs*(001)-(1×1) e *GaAs*(111)-(1×1)B (padrões de REHEED mostrados na Fig. 3.7 e 3.10) contém espaçamentos interplanares $d(011) = 0,199\text{ nm}$ do *GaAs* com simetrias biaxial e pseudo-hexagonal, respectivamente. As amostras foram crescidas simultaneamente em temperatura ambiente por 90 min, abrindo-se, ao mesmo tempo, os cachês de *Mn* e *Ga*, cujas células foram mantidas em $T_{Mn} = 830^\circ\text{C}$ e $T_{Ga} = 780^\circ\text{C}$. A pressão da câmara durante o processo de crescimento $1,1 \times 10^{-8}\text{ mbar}$, com uma taxa de crescimento de $0,12\text{ nm/min}$. Após o crescimento, os filmes foram recozidos a 200°C por 60 min. Foram realizados o crescimento de quatro amostras, sendo duas sobre substratos *GaAs*(001) e duas sobre substratos *GaAs*(111)B.

3.3- Técnicas de Caracterização Estrutural

As amostras *MnGa/GaAs* tiveram suas estruturas cristalinas analisadas por meio da técnica de difração de raios X e mapeamento de espaço recíproco. As medidas foram realizadas no Laboratório de Óptica de Raios X da UFPR, utilizando um difratômetro da marca BRUKER modelo D8 Discover sendo utilizadas varreduras $\theta-2\theta$, ω e ϕ com comprimento de onda característico $\lambda = 1,5406\text{ \AA}$ (radiação Cu K_α). As configurações de varreduras utilizadas podem ser visualizadas no diagrama esquemático apresentado na Fig. 3.11. O difratômetro foi operado com microfona operando com 50 kV e 1000 μA . As varreduras $\theta-2\theta$ foram realizadas para obter a difração de raios X dos planos cristalinos da rede paralelos à superfície da amostra. As medidas de Rocking-curve, onde se mantém 2θ fixo enquanto se faz uma varredura angular (ω), possibilitou obter informações sobre os desvios da

3.3.1 Difratometria de Raios X

A técnica de difração de raios X é muito utilizada na caracterização de filmes finos. Tem como princípio básico a identificação das fases cristalinas presentes nos materiais, assim como, a avaliação das propriedades estruturais destas fases. Esta técnica consiste em incidir um feixe de raios X monocromático sobre a superfície do material a ser analisado com a finalidade de determinar o(s) espaçamento(s) interplanar(es). Quando a condição de Bragg para interferência construtiva (Eq. 3.1) é obtida com o vetor de espalhamento sondando a direção normal a um plano cristalográfico, então um máximo de intensidade é produzido, conforme pode ser observado na Fig. 3.12.^[2]

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta, \quad (3.1)$$

sendo θ é o ângulo entre o feixe incidente e os planos do cristal, d é a distância entre os planos de átomos e n é a ordem de difração.

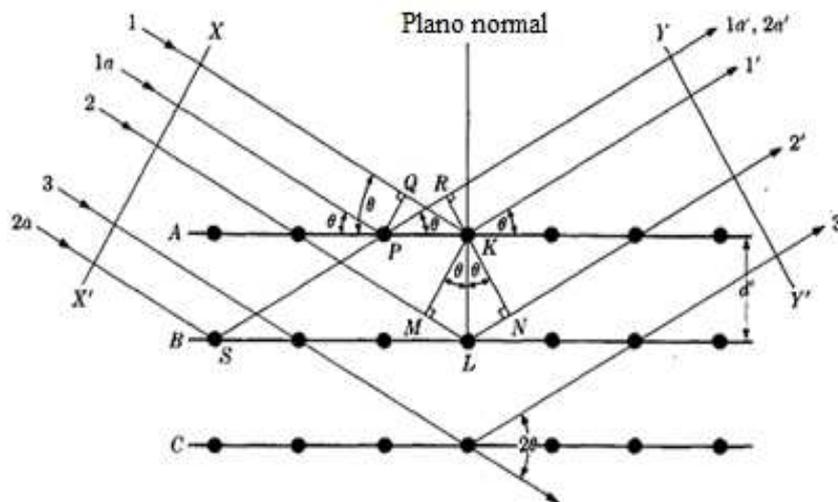


Fig. 3.12 – Esquema ilustrativo da interferência de raios X refletidos por planos atômicos de um cristal usados para a condição de difração de Bragg.^[2]

Nos difratogramas obtidos pela técnica de difração de raios X (DRX), as posições angulares, intensidades e larguras dos picos fornecem informações importantes sobre a estrutura do material a ser analisado, assim como, eventuais mudanças na posição dos picos podem representar variação na posição e/ou composição na tensão interna das superfícies.^[2]

Os parâmetros de rede a , b e c , para uma rede tetragonal, são obtidos por meio da aplicação da Eq. 3.2, a seguir:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (3.2)$$

No qual h , k e l são os índices de Miller^[23] admitindo que $a = b$ e c são os parâmetros de rede. O parâmetro d é adquirido segundo a lei de Bragg, Eq. 3.2.

3.3.1.1 Curvas de Oscilação (“Rocking Curve”)

A técnica de “Rocking-curve” consiste em fixar o ângulo 2θ , correspondente ao pico de difração da fase pretendida, enquanto a amostra efetua uma varredura angular (ω) em torno da condição de Bragg $\theta \pm \Delta\theta$.^[65] Quando se move ω mantendo 2θ fixo é possível fazer uma variação em torno do vetor de espalhamento em um caminho circular em torno da posição ideal de difração. O desaparecimento da intensidade em torno desta posição ideal do pico de difração fornece informações sobre a orientação dos planos correspondentes. Uma queda rápida da intensidade significa pequena dispersão e uma queda lenta uma grande dispersão. Por exemplo, no caso de materiais policristalinos em que qualquer orientação possível dos planos está presente, não haverá variação da intensidade ao longo da curva, a única variação será devido a razões geométricas.^[65]

Cabe salientar que devido à independência da varredura ω em relação ao ângulo 2θ é possível explorar a qualidade estrutural do material. O parâmetro mais importante na medida é a largura a meia altura do pico. Quanto menor for o valor desta, melhor será a qualidade cristalográfica do cristal. A Fig. 3.13 apresenta uma visão interna do difratômetro da Bruker modelo D8 Discover, instalado no Laboratório de Óptica de Raios X da UFPR.

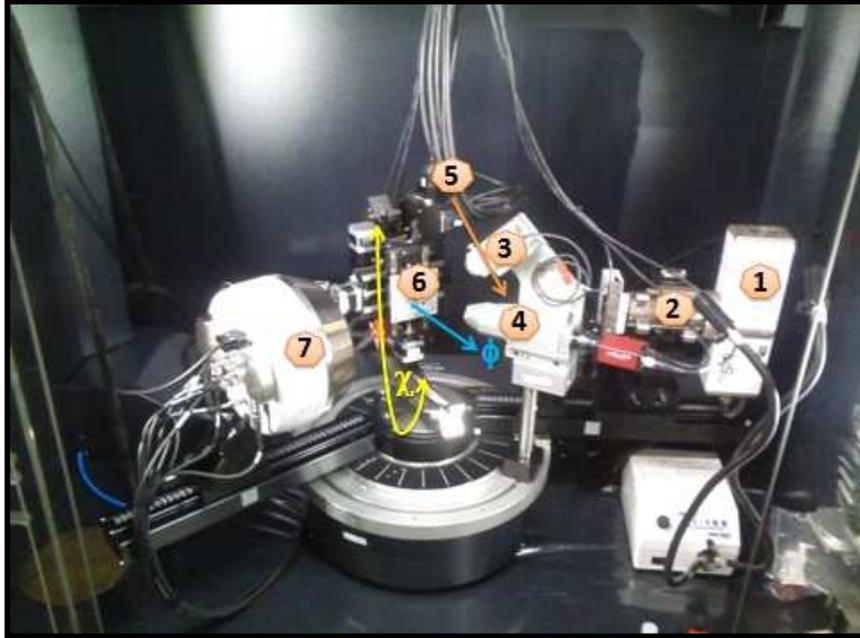


Fig. 3.13 – Visão interna do Difratorômetro da BRUKER modelo D8 Discover instalado no Laboratório de Óptica de Raios X da UFPR.

De acordo com a Fig. 3.13 podemos identificar os principais elementos que constituem o difratorômetro:

- 1- Tubo de raios X;
- 2- Espelho Montel;
- 3- Laser;
- 4- Câmera;
- 5- Colimador Pinhole;
- 6- Suporte de Amostra;
- 7- Detector.

Com o intuito de acessar as relações epitaxiais dos filmes em relação ao *GaAs*, foi realizado um procedimento de varredura em χ . A Fig. 3.14 mostra detalhe do aparato experimental montado no Laboratório de Óptica de Raios X da UFPR para a realização do procedimento.

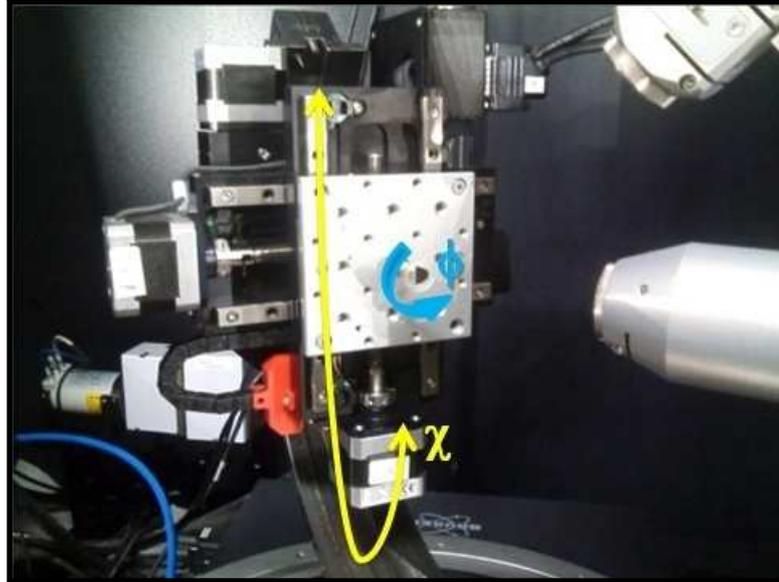


Fig. 3.14 – Aparato experimental do difratômetro da BRUKER modelo D8 Discover para realização do procedimento de verificação dos pontos de simetria dos materiais. A imagem mostra o detalhe da montagem da amostra *MnGa/GaAs(111)B*.

Primeiramente é realizado o alinhamento do feixe incidente em relação aos planos (001) e (111) do *GaAs*. Em seguida fixa-se 2θ em 41° , que corresponde ao ângulo de reflexão de Bragg do *MnGa(111)*. Uma vez realizado este procedimento, move-se χ . No caso de ambas amostras a variação foi de $\chi = 0^\circ \rightarrow \chi = 50^\circ$ obtendo-se novamente a imagem de difração. Para serem observadas as difrações se faz necessário realizar uma varredura em diferentes valores de ϕ . Para o filme de *MnGa/GaAs(001)*, as difrações foram obtidas em $\phi = 36^\circ, \phi = 132^\circ, \phi = 216^\circ$ e $\phi = 312^\circ$. Para o filme de *MnGa/GaAs(111)B* as difrações foram obtidas em $\phi = 60^\circ, \phi = 180^\circ$ e $\phi = 300^\circ$.

3.4- Medidas de Magnetização DC e de Magnetotransporte Eletrônico

As medidas de magnetização DC e de magnetotransporte eletrônico foram realizadas através de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM – Vibrating Sample Magnetometer) que se constitui num módulo opcional do PPMS (Sigla em inglês de Physical Property Measurements System) modelo EverColl II da Quantum Desing, instalado no Laboratório de Caracterização Magnética de Materiais da UFPR.



Fig. 3.15 - PPMS Ever Cool II da Quantum Desing instalado no Laboratório de Caracterização Magnética de Materiais da UFPR.

A seguir serão explicados os procedimentos utilizados nas medidas de magnetização DC e de magnetotransporte eletrônico para as amostras produzidas.

3.4.1 – O Magnetômetro por Amostra Vibrante

A magnetometria por amostra vibrante (VSM) está baseada na mudança do fluxo magnético de uma bobina quando em seu interior se faz vibrar uma amostra que está sob a ação de um campo magnético uniforme aplicado.^[2,66,67] A técnica VSM permite realizar medidas em função do campo magnético, da temperatura e da orientação cristalográfica, sendo assim aplicada em diferentes tipos de materiais magnéticos.^[2,67]

O equipamento PPMS é um sistema integrado de medidas usado na caracterização de materiais em um amplo intervalo de temperaturas (de 1,9 a 400K) e na presença de um campo magnético aplicado (até 9T). O sistema permite a realização de diferentes tipos de medidas automatizadas, sendo possível investigar várias propriedades físicas como resistividade e magnetização.^[67]

A amostra é fixa na extremidade de uma haste rígida e o campo magnético é aplicado na direção longitudinal à direção de vibração.^[2] O VSM possui uma sensibilidade na faixa de $1 \times 10^{-6} emu$, permitindo medidas de filmes finos e ultrafinos (espessuras de alguns nanômetros).^[2,67] A Fig. 3.16 ilustra o VSM e sua sonda indutiva instalada no interior da bobina supercondutora. O arranjo da figura pode operar tanto por VSM, quanto por magnetometria por extração.^[2]

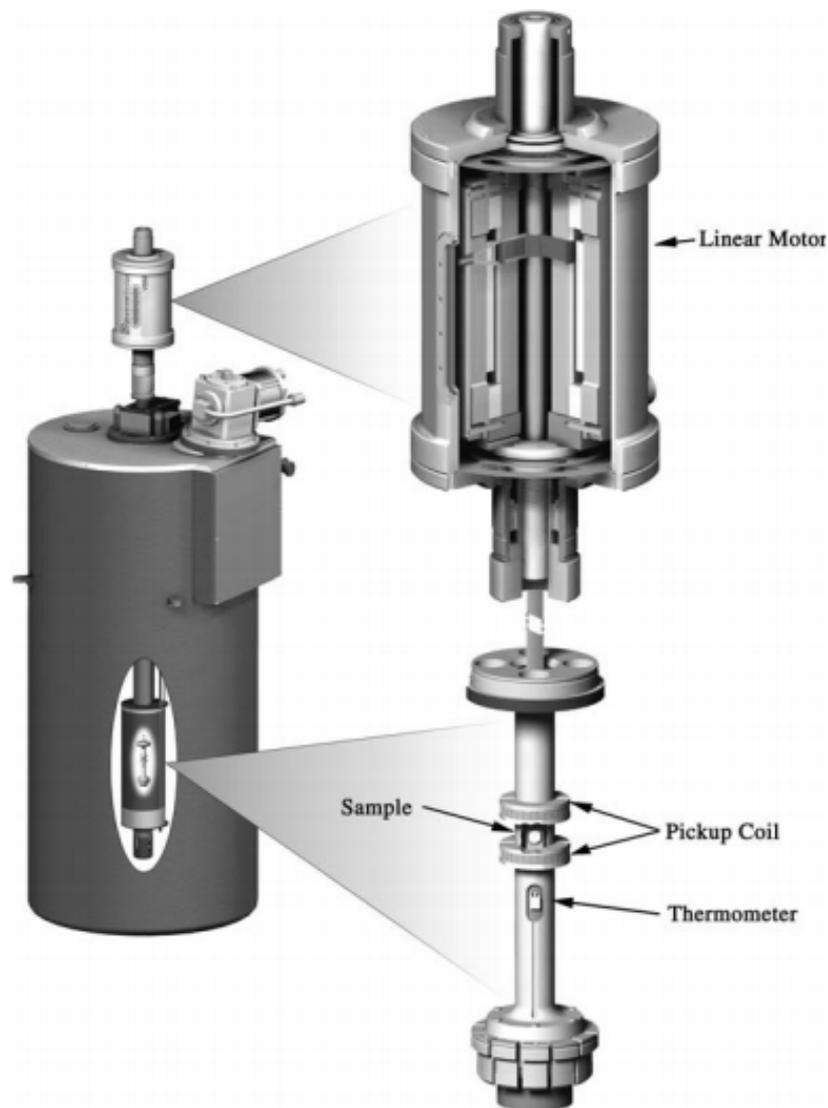


Fig. 3.16 – O VSM e sua sonda indutiva no interior da bobina supercondutora. O movimento oscilante da amostra é proveniente de um motor linear.^[2]

3.4.2 – Medidas de Magnetização

Foram realizadas medidas de magnetização $M(H)$ a T fixa para a determinação dos ciclos de histerese magnética. As histereses foram obtidas a partir de medidas num ciclo de $-60kOe$ à $60kOe$ em temperaturas de $10K$, $100K$, $200K$ e $300K$. A seguir, serão descritos detalhadamente o processo de montagem das amostras e os procedimentos experimentais implementados.

3.4.2.1 - Montagem das Amostras e Procedimentos de Medidas

As amostras selecionadas dentre ao conjunto preparado foram clivadas e fixadas com o auxílio de verniz especial à superfície de uma vareta de quartzo. As medidas foram realizadas tanto na geometria com campo magnético aplicado paralelamente ao plano do filme quanto perpendicularmente. O conjunto vareta de quartzo e amostra colada com verniz pode ser visualizado na Fig. 3.17.

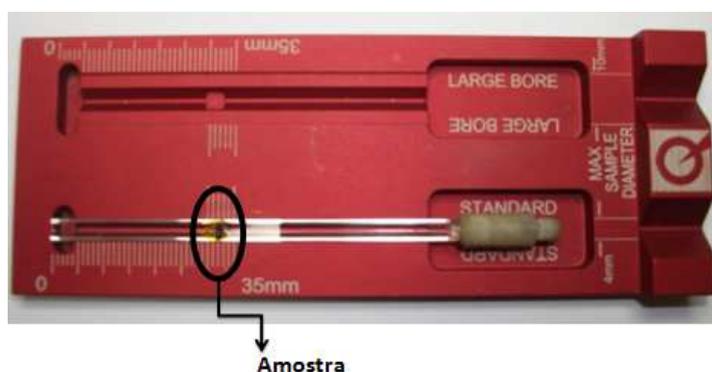


Fig. 3.17 – Conjunto vareta de quartzo e amostra. Colagem feita para medidas com \vec{H} paralelo ao plano do filme.

A etapa seguinte consiste no processo de centragem da amostra em relação às bobinas de aplicação de campo. Este processo tem por finalidade fazer com que o sinal magnético correspondente à amostra seja determinado pelo sensor com a máxima magnitude e precisão possíveis. Para tanto, submete-se o conjunto porta amostra e amostra ao procedimento de centragem sob a ação de um campo magnético. A posição da amostra é registrada de forma que o sinal por ela fornecido seja otimizado em relação a sua posição

relativa à bobina de detecção. Em seguida, procede-se a elaboração da sequência de medidas a serem executadas pelo programa de controle do PPMS ECII denominado MultiVu.

Foram realizadas medidas de magnetização DC em função de campo aplicado para várias temperaturas ($10K$, $100K$, $200K$ e $300K$). Os ciclos de histerese magnética das amostras permitem obter as magnetizações de saturação (M_S), campos de saturação (H_S), campos coercivos (H_C) e magnetizações remanentes (M_R).

Cabe salientar que todas as medidas magnéticas passaram pela devida correção do campo remanente da bobina supercondutora do PPMS (cerca de $15 Oe$). A Tab. 3.1 apresenta os valores de correção para cada amostra de acordo com a amplitude de vibração utilizada nas medidas magnéticas destas.

Tabela 3.1 – Valores de correção devido a remanência da bobina do PPMS para os filmes finos de $MnGa/GaAs(001)$ e $MnGa/GaAs(111)B$.

<i>MnGa/GaAs(001)</i>		<i>MnGa/GaAs(111)B</i>	
Orientação	L (mm)	Orientação	L (mm)
\vec{H} no plano (vertical)	5,0 Correção = 0,967	\vec{H} no plano (vertical)	2,0 Correção = 1,051
\vec{H} na perpendicular (horizontal)	0,35 Correção = 1,073	\vec{H} na perpendicular (horizontal)	0,36 Correção = 1,073

➤ Amplitude de vibração da amostra utilizada nas medidas foi de 2,0 mm.

3.4.3 – Medidas de Magnetotransporte Eletrônico

As amostras foram submetidas a medidas de resistividade em função da temperatura e do campo magnético aplicado. Essas medidas foram realizadas na opção “*Resistivity*”, que utiliza a mesma eletrônica que mede a temperatura nos termômetros do PPMS ECII. Antes de iniciar essas medidas são informados os valores de corrente, tensão e potência máxima a serem aplicados. O equipamento limita a corrente em $5mA$, a tensão em $95mV$ e a potência em $1mW$. A máxima resolução desta opção depende dos valores máximos de corrente e

tensão. As medidas de resistividade das amostras seguiram estes padrões de corrente, tensão e potência.

Salienta-se que, para determinar a resistência elétrica da amostra, o equipamento aplica uma corrente de valor conhecido e mede a tensão.^[67] Logo após, o sistema aplica o mesmo valor de corrente a um resistor de referência. A tensão neste resistor é medida para determinar um fator de ajuste. Este procedimento aumenta a acurácia da medida. O fabricante denomina esta opção de medida como modo “*standard*”.^[67]

3.4.3.1 Montagem das amostras e Procedimento de Medida

Para proceder com as medidas de resistividade Hall (ρ_{xy}), é necessário preparar o material com contatos elétricos como mostra o esquema dado pela Fig. 3.18. Para o estabelecimento dos contatos elétricos, os fios são presos por cola prata nas extremidades da superfície da amostra e dois fios nas laterais. Os fios nas extremidades são para a entrada e saída de corrente elétrica e os fios nas laterais para verificar a diferença de potencial. O campo magnético é aplicado na direção perpendicular ao plano dos filmes.

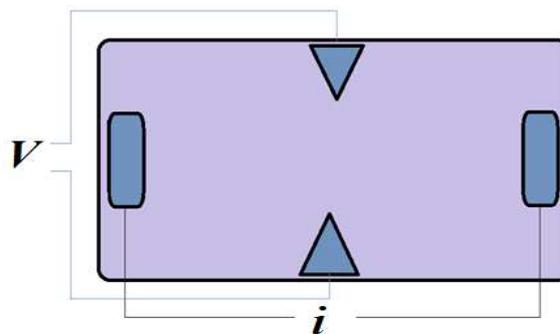


Fig. 3.18- Disposição dos contatos elétricos numa amostra. (I: corrente elétrica; V: diferença de potencial entre os pontos).

Para proceder com as medidas de resistividade longitudinal (ρ_{xx}), assim como medidas de magnetoresistência é necessário preparar o material com contatos elétricos como mostra o esquema dado pela Fig. 3.19. Para o estabelecimento dos contatos elétricos, duas trilhas de cola prata são pintadas nas extremidades da superfície da amostra. Essas trilhas são utilizadas para a entrada e saída de corrente elétrica. Outras duas trilhas, entre essas últimas, são feitas para a verificação da diferença de potencial. Cabe salientar que esta configuração

para resistividade longitudinal é a mesma utilizada para medidas de magnetotransporte eletrônico.

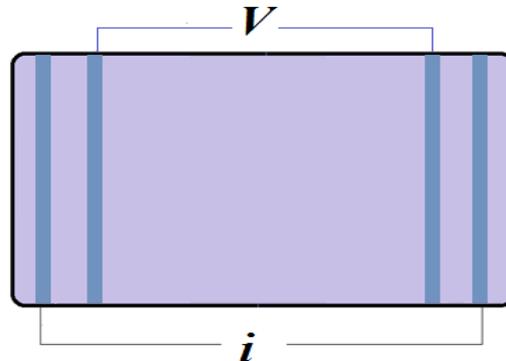


Fig. 3.19- Disposição dos contatos elétricos numa amostra, para medidas de resistividade longitudinal. Neste caso, os contatos externos são utilizados para a passagem de corrente e os internos para determinar a tensão.

A opção de medida de transporte no PPMS consiste de um suporte de amostra onde são soldados os fios dos contatos elétricos. Um exemplo deste suporte é mostrado na Fig. 3.20. Ele utiliza a configuração de quatro contatos para a medida de resistividade, o que permite eliminar os efeitos da resistência dos contatos na medida da resistividade da amostra.



Fig. 3.20 – Suporte de amostra (“puck”) para medidas de transporte no PPMS. Configuração utilizada para medidas de resistividade longitudinal.

As medidas de resistividade longitudinal cobriram uma faixa de temperatura de $10K$ à $300K$ a uma taxa de variação de temperatura de $5 K / \text{min}$. Para as medidas de resistividade Hall em função do campo aplicado, as temperaturas de ciclagem por medida foram de $2,10,100,200$ e $300 K$. Em todas as medidas, os campos aplicados variaram de $-90kOe$ a $+90kOe$.

Capítulo 4

Métodos Computacionais: Formalismo Empregado

Este capítulo apresenta resumidamente o formalismo teórico baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT),^[68] para a obtenção das propriedades estruturais e eletrônicas dos materiais estudados neste trabalho. Os cálculos computacionais foram empregados utilizando dois códigos: o Quantum ESPRESSO (QE),^[69] que utiliza uma base e ondas planas (*Plane Waves*) para expandir os orbitais de Kohn-Sham,^[68] além de pseudopotenciais para descrever a interação elétron-íon; e o Wannier90 que calcula as funções Wannier maximamente-localizadas^[52,70] (MLWFs) de um sistema a partir dos cálculos realizados com o QE.

4.1 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da densidade (DFT) pode ser vista como uma reformulação da mecânica quântica baseada, não em funções de onda, mas no conceito de densidade eletrônica.^[68,71,72] A mesma foi estabelecida durante os anos 60 a partir dos teoremas de Hohenberg-Kohn e as equações de Kohn-Sham, emergindo como uma alternativa aos tradicionais métodos “*ab-initio*” e semi-empírico no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares.^[68,71,72] Em 1998 Walter Kohn e John A. Pople foram agraciados com o prêmio Nobel de Química. Kohn pelo desenvolvimento da DFT e Pople pelo desenvolvimento de métodos computacionais em química quântica.

Caracterizando-se por ser uma teoria eficiente aplicada nos estudos de química quântica e na física da matéria condensada, a ideia base deste método é que a energia E de um sistema de N elétrons pode ser expressa em termos da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ deste sistema e não na função de onda, como é a forma mais convencional. A grande vantagem da metodologia da DFT está no ganho em velocidade computacional e espaço em memória, sendo, particularmente, útil no estudo de grandes sistemas moleculares, descrevendo com boa precisão sistemas orgânicos, inorgânicos, metálicos e semi-condutores.^[73] Em muitos casos os resultados de cálculos em DFT para sistemas de estado sólido concordam satisfatoriamente com os dados experimentais, como tem sido observado no presente estudo.

A DFT ganhou grande impulso após a publicação dos teoremas de Hohenberg e Kohn.^[68,71-73]

Teorema 1 – O potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$.

Teorema 2 – A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho_0(\vec{r})$ exata.

De acordo com o primeiro teorema, a densidade eletrônica $\rho_0(\vec{r})$ determina de maneira única o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ a que o sistema está sujeito. Sabe-se que V_{ext} é um funcional da densidade eletrônica. Sabendo que o potencial externo determina a solução de ψ do sistema, conclui-se que a densidade eletrônica determina de maneira única a solução exata do sistema e conseqüentemente o valor de todos os observáveis, ou seja, de acordo com o primeiro teorema, é possível escrever a energia como um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental.^[68,71,72]

$$E = E[\rho_0], \quad (4.1)$$

E o segundo garante que a energia do estado fundamental tem a propriedade do princípio variacional.^[68,71,72]

$$E[\rho_0] < E[\rho], \quad (4.2)$$

Por este termo funcional considera-se que a energia depende somente da densidade através de uma combinação de funções.^[68,71,72] O objetivo do método DFT é de encontrar funcionais que liguem a densidade eletrônica à energia do sistema, assim:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V_{ext}[\rho], \quad (4.3)$$

Na qual $T[\rho]$ é a energia cinética do sistema, $U[\rho]$ é o termo de interação entre elétrons e $V_{ext}[\rho]$ é a energia devido ao potencial externo gerado pelos núcleos.^[68,71,72]

As extensões desses dois teoremas para sistemas spin-polarizados são obtidas de forma direta decompondo-se a densidade de carga no estado fundamental em uma de spin up e outra de spin down. Desta maneira, a energia total e as outras propriedades do estado fundamental também serão funcionais de uma densidade de spin up e down.

No entanto, os teoremas de Hohenberg-Kohn não especificam o funcional que gera a energia total do estado fundamental a partir da densidade eletrônica. Se o verdadeiro funcional fosse conhecido, então poder-se-ia variar a densidade de elétrons até que a energia do funcional fosse mínima, o que possibilitaria uma forma de encontrar a densidade correta. Em 1965 Kohn e Sham propuseram uma maneira para escrever o funcional energia dentro do formalismo de partícula independente.^[68,71,72]

$$E_{KS}[\rho] = T_0[\rho] + U_H[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{xc}[\rho], \quad (4.4)$$

Na qual $T_0[\rho]$ é a energia cinética de um sistema não interagente de elétrons com densidade ρ , $U_H[\rho]$ é o termo de interação coulombiana média entre elétrons e $V_{xc}[\rho]$, chamado de energia de troca-correlação, é o termo que contém a correção da energia cinética ($T - T_0$) e a da energia de Hartree ($U - U_H$), e é chamado de energia de troca-correlação.^[68,71,72]

Explicitando os termos do funcional energia temos:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{xc}[\rho], \quad (4.5)$$

Minimizando este funcional em relação à densidade com o vínculo do número de partículas constantes, obtemos as equações de Kohn-Sham que, por sua vez, descrevem o estado do sistema:^[68,70-73]

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ef}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (4.6)$$

No qual,

$$V_{ef} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}, \quad (4.7)$$

e ε_i são os autovalores de Kohn-Sham e $\psi_i(\vec{r})$ as autofunções de Kohn-Sham.

A Eq. 4.7 é semelhante à equação de Schrödinger para um sistema fictício composto de partículas não interagentes, tal que a densidade eletrônica gerada seja a mesma do sistema real original composto pelas partículas reais interagentes.^[73]

Neste sistema fictício de partículas independentes, a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é escrita em termos dos orbitais de Kohn-Sham:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}), \quad (4.8)$$

O potencial efetivo, na Eq. 4.7, é um funcional da densidade $V_{ef} = V_{ef}[\rho]$. Assim, as equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas de forma auto-consistente, pois o potencial efetivo depende da densidade eletrônica que depende das auto-funções de Kohn-Sham, que deverão ser encontradas.^[73]

A Fig. 4.1 apresenta um fluxograma de um ciclo auto-consistente que pode ser descrito da seguinte maneira: Primeiro é feita a construção de uma densidade inicial de elétrons, ρ^I , a qual deve respeitar critérios físicos aceitáveis. Essa densidade inicial será utilizada para montar o Hamiltoniano. Em seguida, resolve-se a Eq. 4.6, definida de acordo com a densidade inicial para encontrar as funções de onda ψ_i . Uma vez obtidas estas funções

de onda, o próximo passo será calcular uma nova densidade de elétrons por meio da Eq. 4.8. Após este cálculo, compara-se a densidade eletrônica calculada ρ^{i+1} , com a densidade de elétrons inicial utilizada, ρ^I . Se as duas densidades convergirem dentro de certa tolerância, esta será a densidade de elétrons do estado fundamental e pode ser utilizada para calcular a energia total do sistema. Se as duas densidades não convergirem dentro dos critérios adotados, então a densidade teste deve ser atualizada de algum modo a partir desta nova densidade calculada e recomeçar o processo a partir do segundo passo.

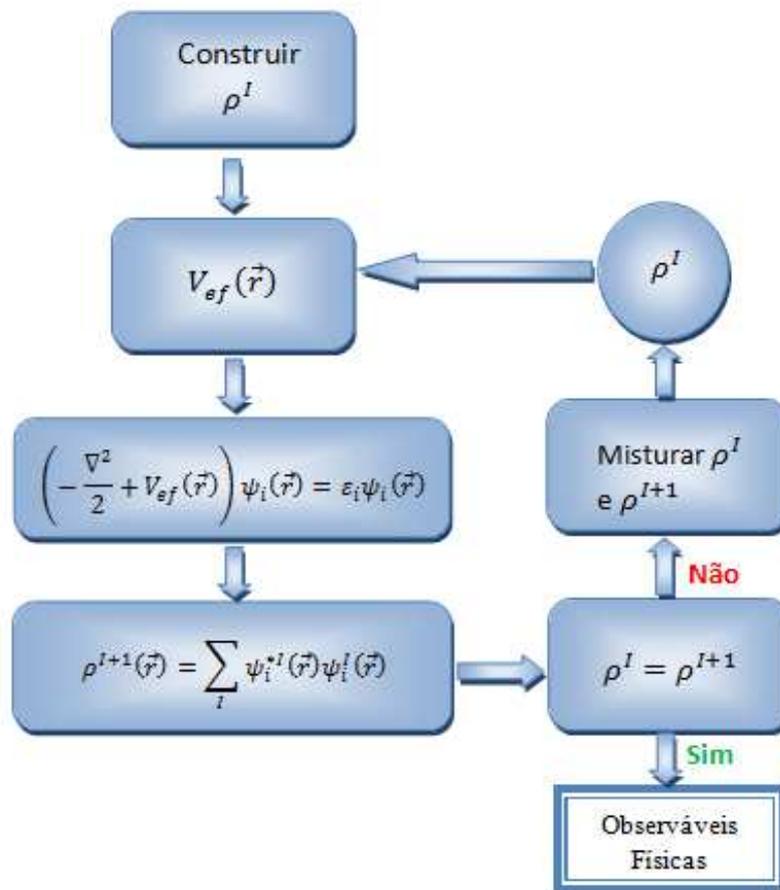


Fig. 4.1 – Fluxograma para as n -ésimas iterações no procedimento autocosistente para resolver as equações de Kohn-Sham.

As equações de Kohn-Sham demonstram que é possível resolver um problema quântico de muitos corpos transformando-o em vários de um único corpo que se move sob um potencial efetivo. Até agora não foi realizada nenhuma aproximação sem ter descontado seus erros dentro do formalismo.^[68,71,72] É preciso lembrar que a complexidade do problema real de

muitos corpos, ou seja, a perda da correlação e da anti-simetria das funções de onda devido ao mapeamento por um sistema de partículas independentes é transferida para o potencial de troca correlação como um funcional da densidade.^[68,71,72] A dependência desse termo com a densidade não é conhecido exatamente neste caso, portanto é preciso tratá-la por meio de aproximações. Existem duas aproximações usuais para o potencial de troca correlação: a aproximação da densidade local^[68] (LDA – Local Density Approximation) e a aproximação do gradiente generalizado^[68] (GGA – Generalized Gradient Approximation). No presente trabalho foi utilizada aproximação GGA/PPE^[31] que será descrita à seguir.

4.1.1 Aproximação dos Potenciais de Troca-Correlação: Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) considera além da densidade eletrônica $\rho(r)$ no ponto r , o gradiente da densidade eletrônica $\nabla\rho(r)$ neste ponto, em que a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada. Assim, o termo de troca e correlação é escrito como:^[31,68]

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (4.9)$$

Nesta aproximação a energia de troca-correlação por elétron é substituída por uma função local da densidade eletrônica e do gradiente da densidade.^[73] A ideia física por trás da GGA é que as densidades de elétrons reais não são uniformes. Portanto, incluindo informações sobre a variação espacial na densidade de elétrons, pode-se criar um funcional com maior flexibilidade para descrever materiais reais.^[73] Com o termo do gradiente da densidade eletrônica presente no funcional de troca-correlação espera-se seja obtida uma melhor descrição dos sistemas não homogêneos seja obtida.^[73]

Existem várias formas em que a informação a partir do gradiente de densidade de elétrons pode ser incluída em um funcional GGA. Dentre as mais utilizadas atualmente encontra-se o funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE),^[31] que foi empregado nos cálculos deste trabalho.

O funcional GGA-PBE consiste em uma simplificação da parametrização proposta por Perdew-Wang.^[31] Em sua construção são usadas somente condições que são energeticamente significativas, de modo a preservar as características corretas da LDA, adicionando, ao mesmo tempo, outras propriedades formais, tais como manter o correto escalonamento de E_x com o spin, manter o limite de gás uniforme e manter a resposta linear da LDA. O funcional de energia de troca do PBE é expresso como:

$$E_x^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho(\vec{r})) F_x^{PBE}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r}, \quad (4.10)$$

No qual F_x^{PBE} é o fator de intensificação e descreve os efeitos associados a não homogeneidade da densidade eletrônica, dependendo da densidade local, da densidade de magnetização, se for considerado o spin, e do gradiente de densidade reduzido, s , que é dado por:

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2\kappa_F\rho}, \quad (4.11)$$

No qual $\kappa_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$ é o vetor de onda de Fermi. O termo de correlação será escrito como:

$$E_C^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) (\varepsilon_C^{PBE} \rho(\vec{r}) + H_C^{PBE}(r_s, t)) d\vec{r}, \quad (4.12)$$

Em que o termo $H_C^{PBE}(r_s, t)$ é dado por:

$$H_C^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right], \quad (4.13)$$

Nas quais κ_s é o número de onda de Thomas-Fermi, r_s é o raio de Seitz, A é um parâmetro e β e γ são constantes. Note que t é um gradiente de densidade sem dimensão.

4.2 Pseudopotenciais

O pseudopotencial é um potencial efetivo construído para substituir o potencial atômico de todo o elétron, ou seja, o potencial total, de modo que os estados do núcleo sejam eliminados e os elétrons de valência sejam descritos por pseudo-funções de ondas com um número significativamente menor de nós.^[69,70,73] Sua utilização reduz a complexidade envolvida com o cálculo da estrutura eletrônica, uma vez que remove do problema a descrição dos elétrons do caroço iônico. Dentre as vantagens de se utilizar pseudopotenciais, citamos algumas, tais como: eles substituem os elétrons do caroço e as funções de ondas se tornam suaves, simplificando os cálculos e reduzindo o número de elétrons e permitindo expansões menores às funções de ondas, incluem efeitos de correlção eletrônica caroço-valência e também podem incluir correções relativísticas.^[73]

Dentre os pseudopotenciais existentes, a classe norma-conservada (“norm-conserving”) é considerada por muitos autores a melhor, pois os pseudopotenciais desta classe são gerados de maneira que as pseudofunções de onda se igualam a função real.^[73] Os cálculos realizados no presente trabalho utilizam pseudopotencial do tipo “norm-conserving” para os cálculos de estrutura eletrônica realizados no Quantum ESPRESSO, que será descrito a seguir.

4.3 Código Quantum ESPRESSO

Os cálculos de estrutura eletrônica, para o *MnGa*, foram realizados por meio do código computacional Quantum ESPRESSO^[69] (QE), com a aproximação do gradiente generalizado (GGA), usando o funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) para o termo de troca-correlação.^[31] O QE implementa a Teoria do Funcional da Densidade em condições de contorno periódicas, por uma base de ondas planas (*Plane Waves*) para expandir os orbitais de Kohn-Sham, além de pseudopotenciais para descrever a interação elétron-átomo. O principal programa PWscf (Acrônimo da locução inglesa: *Plane-wave Self-Consistent Field*) permite calcular a estrutura eletrônica, a energia total e a densidade de carga de materiais com condições de contorno periódicas.

Desenvolvido pela fundação Quantum ESPRESSO, sob a coordenação de Paolo Giannozzi (Univ. Udine, Itália) e Layla Martin-Samos (Univ. Nova Gorica), com forte apoio

do CINECA (*National Supercomputing Center in Bologna*) sob a responsabilidade de Carlos Cavazzoni, o QE é um software livre, distribuído com licença GLP (Acrônimo da locução inglesa: *General Public License*), e pode ser baixado no endereço <http://www.quantumespresso.org/>.^[69]

As simulações foram realizadas com polarização de spin, com o objetivo de analisar, separadamente, as contribuições de spins majoritários e minoritários. Foi simulado o *MnGa* na fase tetragonal de corpo centrado (BCT), com parâmetros de rede obtidos experimentalmente.

Para integrar as equações de Kohn-Sham, na primeira zona de Brillouin, usamos o método de Monkhorst-Pack, que consiste em aproximar a integral por uma soma em um número relativamente pequeno de pontos- \vec{k} na zona de Brillouin.^[68,69,71] Cabe salientar que este número de pontos pode variar dependendo da necessidade. Normalmente é escolhido de maneira a atender critérios de convergência pré-determinados.^[68,69,71] Assim, as autofunções que resultam deste processo serão combinadas em uma soma ponderada de modo a obter-se a densidade eletrônica, lembrando que o peso de cada ponto- \vec{k} na soma será proporcional ao número de pontos equivalentes a ele pelas operações do grupo de simetria do cristal.^[68,69,71]

Desta maneira, a energia de corte (cutoff) usada para a expansão das ondas planas nas funções de ondas foi de $400 Ry$ ($1 Ry \sim 13,6 eV$) e a malha de pontos \vec{k} utilizada foi de $18 \times 18 \times 18$, gerando 5832 k pontos. Todos estes parâmetros foram obtidos a partir de vários testes de convergência realizados. Primeiramente, fixou-se o valor de pontos \vec{k} em uma malha pequena, e variaram-se os valores de “cutoff” até que o sistema atingisse a convergência. Depois se fixou o valor de “cutoff” obtido e variou-se o número de pontos \vec{k} até que o sistema atingisse a convergência. O critério de convergência para a energia total foi de $10^{-8} Ry$.

Para o cálculo de auto-consistência (scf) foi utilizado o “smearing” “marzari-vanderbilt” com alargamento de $0,02 Ry$, com o objetivo de determinar a ocupação dos estados segundo Kohn-Sham.^[69] Este ajuste é necessário no caso de sistemas metálicos, resolvendo o problema da descontinuidade da superfície de Fermi nesse tipo de material. A interação entre o caroço e os elétrons de valência foi descrita por pseudopotenciais do tipo norma-conservada (NC). Este tipo de pseudopotencial deve ser utilizado quando a energia de corte é alta, como é o caso do presente estudo.^[73]

A Tab. 4.1 apresenta os parâmetros de entrada para a realização dos cálculos. Os parâmetros de rede listados estão de acordo com os obtidos experimentalmente para nossos

materiais. Os mesmos foram derivados a partir da justaposição de duas células com estrutura $L1_0 - MnGa$, preservando as regras geométricas de uma estrutura estável do tipo $L1_0$, como pode ser visualizado na Figura 4.1.

Tab. 4.1 - Dados cristalográficos para o $MnGa$ utilizados nos cálculos realizados com o programa QE.

Fase do Material	Elemento químico	Número atômico	Posições atômicas			Parâmetros de rede (Å)	Grupo espacial
			x	y	Z		
$MnGa$ (BCT)	Mn	25	0,5	0,5	0,5	$a = 2.69$ $b = 2.69$ $c = 3.68$	P4/mmm
	Ga	31	0,0	0,0	0,0		

A estrutura cristalina apresentada pelo $L1_0 - MnGa$ é do tipo $Cu-Au$ tipo – I, tetragonal de face centrada (FCT). Todavia, muitas vezes é interessante definir a célula unitária como uma estrutura tetragonal de corpo centrado (BCT). Alguns autores se referem à estrutura BCT como podendo ser derivada de duas células FCT justapostas, como é observado na Fig. 4.2 (a). A Fig. 4.2 (b) mostra a estrutura BCT gerada pelo software VESTA.

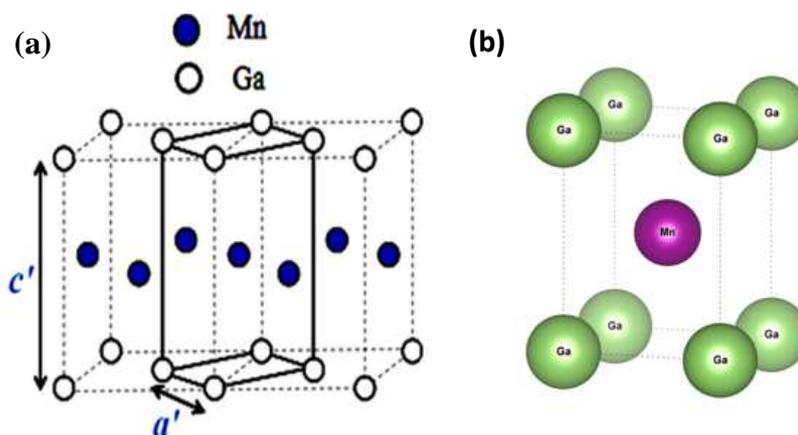


Fig. 4.2 – (a) obtenção da célula BCT a partir da justaposição de duas células FCT. (b) Célula BCT utilizada nos cálculos de DFT.

A partir dos resultados obtidos para os cálculos de densidade de estados foi possível obter as propriedades magnéticas separando as contribuições dos átomos de Mn e Ga . Também foi calculada a polarização de spin ao nível de Fermi. O estudo destas propriedades eletrônicas auxilia a compreensão do comportamento magnético do $MnGa$.

4.4 Código Wannier90

O código computacional Wannier90 é constituído por rotinas escritas em Fortran90 e tem por finalidade calcular funções Wannier maximamente-localizadas (MLWFs) para materiais metálicos ou isolantes, utilizando o método de Marzari e Vanderbilt.^[30] Este código exige a combinação com outro código (por exemplo, o Quantum ESPRESSO) que, por sua vez, gere a estrutura eletrônica em separado para calcular e fornecer informações sobre as bandas de energia de Kohn-Sham.^[68-73] Pode funcionar quer como um utilitário de pós-processamento independente, ao ler esta informação a partir de ficheiros, ou como uma biblioteca a ser chamada internamente pelo código de estrutura eletrônica.^[70]

O formalismo implementado por Marzari e Vanderbilt consiste em minimizar a propagação total da MLWF no espaço real. Isto é feito no espaço de matrizes unitárias que descrevem as rotações das bandas em cada ponto- k de Bloch.^[30] Como resultado, o Wannier90 é independente do conjunto de base utilizada no cálculo subjacente para obter os estados Bloch, e, portanto, ele pode ser conectado diretamente a qualquer código de estrutura eletrônica.^[30] No caso da combinação com o QE, os valores das funções de Bloch necessários para a obtenção das funções de Wannier maximamente-localizadas são obtidas através dos pacotes do PWscf, instalados juntamente com o QE.^[30,70] Maiores detalhes sobre a metodologia utilizada pelo Wannier90 pode ser encontrada nas referências [30] e [70].

Usando a interface pw2wannier90 paralelo com o código Quantum ESPRESSO, é possível calcular a curvatura de Berry e a condutividade Hall anômala intrínseca do *MnGa* (BCT) com acoplamento spin-órbita.^[70] O cálculo é não-colinear com gradiente conjugado como “*band-by-band diagonalization*”.

Para a realização do cálculo são necessários quatro arquivos de entrada:

- MnGa.scf (arquivo de entrada para QE calcular o estado fundamental – auto-consistência);
- MnGa.nscf (arquivo de entrada para o QE gerar os estados de Bloch);
- MnGa.pw2wan (arquivo de entrada para o pw2wannier);
- MnGa.win (arquivo de entrada para o wannier90 e para o postw90);

Primeiramente, no QE, o potencial auto-consistente com 5832 k -pontos é obtido e em seguida são gerados os estados de Bloch. Na interface Wannier gera-se uma lista de sobreposições necessárias que serão computadas entre os estados do Bloch e as projeções para a estimativa inicial. Em seguida, calculam-se as funções Wannier maximamente-localizadas

(MLWFs), seguindo o método de Marzari e Vanderbilt.^[39] Finalmente, as curvaturas de Berry são calculadas. A obtenção do valor de condutividade Hall anômala intrínseca (CHAI) se dá a partir da adoção de um método adaptativo de refinamento, no qual é utilizada uma matriz de $25 \times 25 \times 25$ k -pontos com o propósito de refinar a malha de integração na zona de Brillouin em torno dos picos apresentados na curvatura de Berry. Com este processo se obtêm os valores de condutividade Hall anômala intrínseca devido às componentes dos eixos de simetria do material.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos através de caracterizações estruturais, magnéticas e de magnetotransporte para as amostras deste trabalho. Também serão expostos e discutidos os resultados das simulações computacionais sobre as propriedades eletrônicas do *MnGa*.

Essencialmente, mais de uma dezena de amostras foram usadas na calibração de espessura e taxas de crescimento, em trabalhos que antecederam a esta tese de doutorado. Neste trabalho específico utilizamos dois pares de amostras *MnGa/GaAs(001)* e *MnGa/GaAs(111)B*. Cada um dos pares foi crescido simultaneamente, isto é, crescidos lado a lado sobre o mesmo porta amostras. Os dois pares de amostras foram crescidos nas mesmas condições, possuindo somente espessuras diferentes. As quatro amostras foram caracterizadas estruturalmente e magneticamente, de modo a assegurar a reprodutibilidade do método de preparação.

5.1 Caracterização Estrutural

As Fig. 5.1(a) e Fig. 5.2(a) apresentam os difratogramas obtidos (em varredura $\theta - 2\theta$) para os filmes finos de *MnGa* crescidos nas orientações do *GaAs*(001) e *GaAs*(111)B.

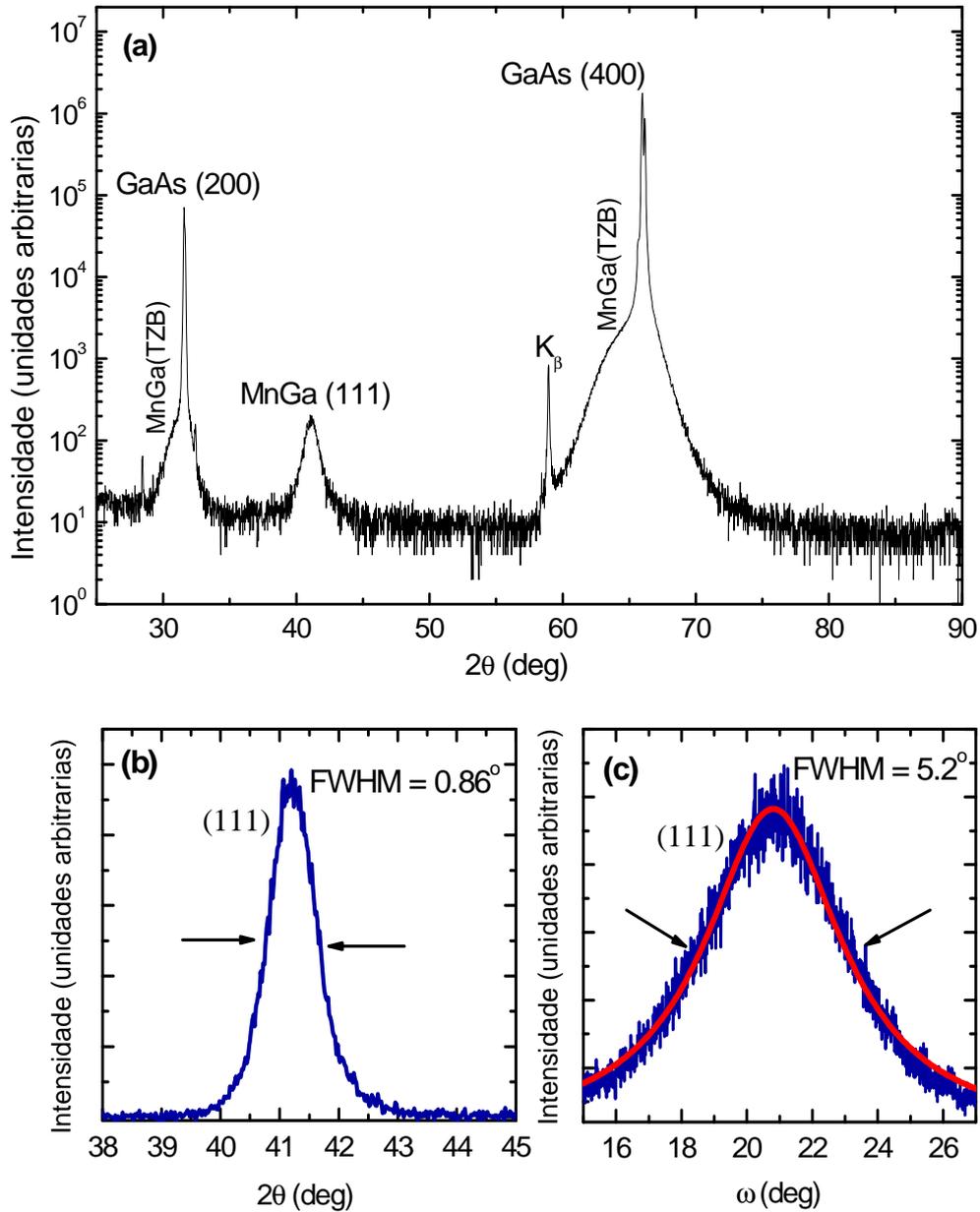


Fig. 5.1 – (a) Difratograma de raios X para o filme fino de *MnGa* crescido sobre o substrato *GaAs*(001). (b) Varredura entre $38^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, onde está localizado o pico característico do filme fino; (c) “Rocking curve” com uma varredura de $15^\circ \leq \omega \leq 27^\circ$ com a finalidade de analisar a qualidade cristalina do filme. As larguras a meia altura da intensidade (FWHM) dos picos são apresentadas nos itens (b) e (c).

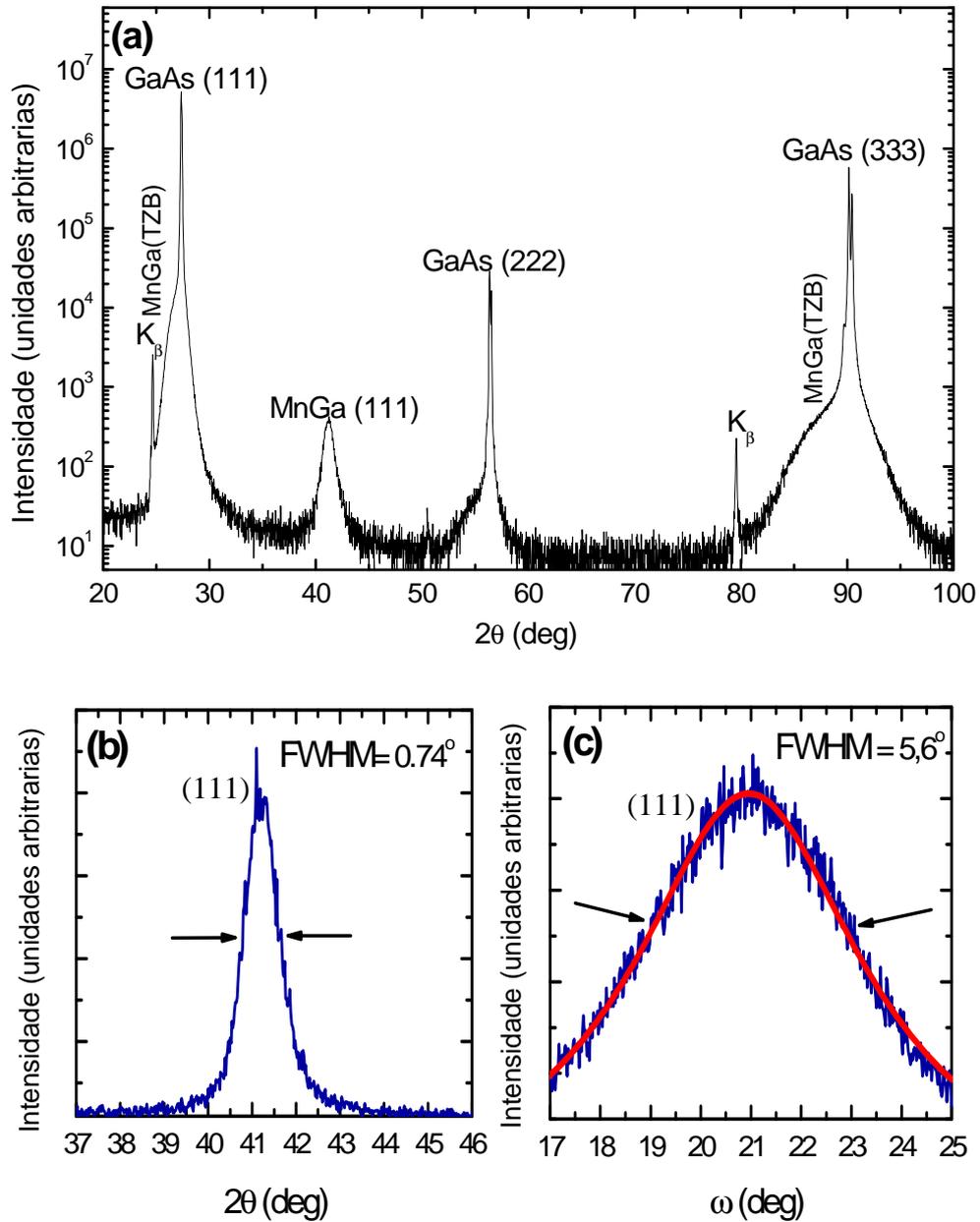


Fig. 5.2 – (a) Difratoograma de raios X para o filme fino de *MnGa* crescido sobre o substrato *GaAs*(111)B. (b) Varredura entre $37^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$, onde está localizado o pico característico do filme fino; (c) Medida de “rocking curve” com uma varredura de $16^\circ \leq \omega \leq 25^\circ$ com a finalidade de analisar a qualidade cristalina do filme. As larguras a meia altura da intensidade (FWHM) dos picos são apresentadas nos itens (b) e (c).

As reflexões de Bragg das fases BCT (ou FCT) das camadas de *MnGa* crescidas sobre as superfícies (001) e (111)B dos substratos de *GaAs*, praticamente superpõe-se em $2\theta = 41,2^\circ$ com $d(111) = 0,217 \text{ nm}$. As camadas de *MnGa*, em ambos os filmes, cristalizam em uma estrutura tetragonal, com simetria de grupo dada por $F4-mmm$ e com parâmetros de

$a = b = 3,81 \text{ \AA}$; $c = 3,68 \text{ \AA}$. Adicionalmente, observa-se nas Fig. 5.1(a) e Fig. 5.2(a) sobreposições na base do pico do *GaAs* tanto nas reflexões de Bragg (200) e (400) do *GaAs*(001), bem como, nas reflexões de Bragg (111), (222) e (333) do *GaAs*(111)B. Essas contribuições praticamente superpostas aos picos do *GaAs* são identificadas como referentes a fase zinco-blenda tetragonal (TZB) também presente nas camadas de *MnGa*. A fase TZB já foi observada e caracterizada no caso dos filmes ultra-finos de *MnGa* crescidos sobre superfícies *GaAs*(111)B-(1x1).^[17]

Nas Fig. 5.1(b) e 5.2(b), são apresentados os picos característicos do *MnGa* ampliados numa faixa de varredura entre $38^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ para o *MnGa/GaAs*(001) e numa faixa de varredura de $37^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$ para o *MnGa/GaAs*(111)B. Nas Fig. 5.1(c) e Fig. 5.2(c) são apresentadas as varreduras ω para os filmes de *MnGa*. Os valores totais da largura a meia altura encontrados para as medidas de “rocking-cuve” apresentaram valores em torno de 5° . Os valores encontrados para as larguras a meia altura, indicam desalinhamentos nas orientações dos planos cristalinos (111) dos filmes, como ilustrado no esquema apresentado na Fig. 5.3, para a possível orientação de crescimento dos planos dos filmes. Porém, tais desalinhamentos seguem um padrão consistente com um alto grau de texturização nos materiais.

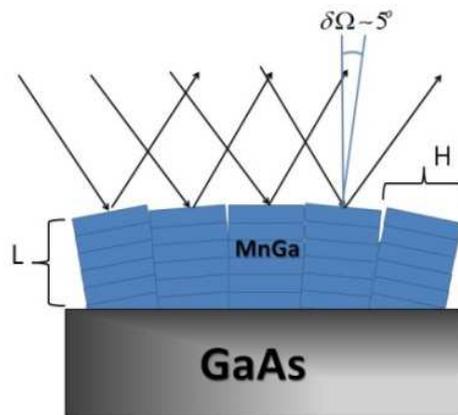


Fig. 5.3 – Esquema para a orientação de crescimento das camadas de *MnGa* sobre os substratos de *GaAs*.

Podemos utilizar os valores FWHM nas duas varreduras das Fig. 5.1 (b) e (c) e Fig. 5.2 (b) e (c) para obter os comprimentos de coerência nas direções de crescimento L e no plano dos filmes H através das expressões:^[65]

$$L = \frac{0,9\lambda}{FWHM_{2\theta} \cos \theta} \quad ; \quad H = \frac{0,9\lambda}{FWHM_{\omega} \sin \theta}$$

O que leva aos valores de $L \sim 10,0 \text{ nm}$ para o $MnGa/GaAs(001)$ e de $L \sim 11,4 \text{ nm}$ para o $MnGa/GaAs(111)B$ e $H \sim 4,32 \text{ nm}$ para o $MnGa/GaAs(001)$ e de $H \sim 4,01 \text{ nm}$ para o $MnGa/GaAs(111)B$. Os valores encontrados para L são definidos como sendo a espessura dos filmes, uma vez considerado que não ocorra sobreposição dos grãos ao longo do plano do filme.

As Fig. 5.4 e Fig. 5.5 apresentam curvas com varredura θ - 2θ para diferentes valores de ω e com $\phi = 0$. O ponto mais intenso de cada pico corresponde a um ponto em ω nas curvas obtidas nas Fig. 5.1 (c) e Fig. 5.2 (c). Todas as medidas foram realizadas com parâmetro $\phi = 0$. Aqui, ϕ é o ângulo de rotação ao redor do eixo cristalográfico do plano cristalino difratante.

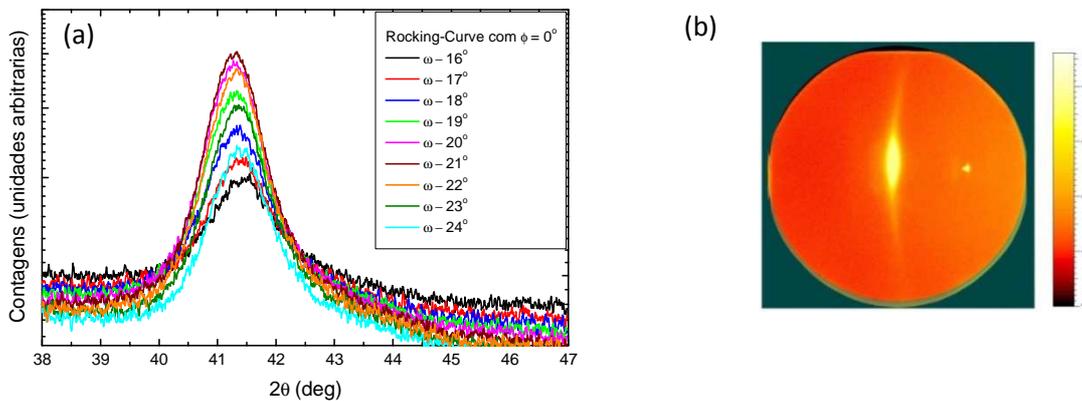


Fig. 5.4 – (a) Varredura 2θ com ω fixo para cada “frame” do filme de $MnGa/GaAs(001)$. (b) Superposição dos mapas de espaço recíproco para o conjunto de nove “frames” medidos e mostrados no quadro (a).

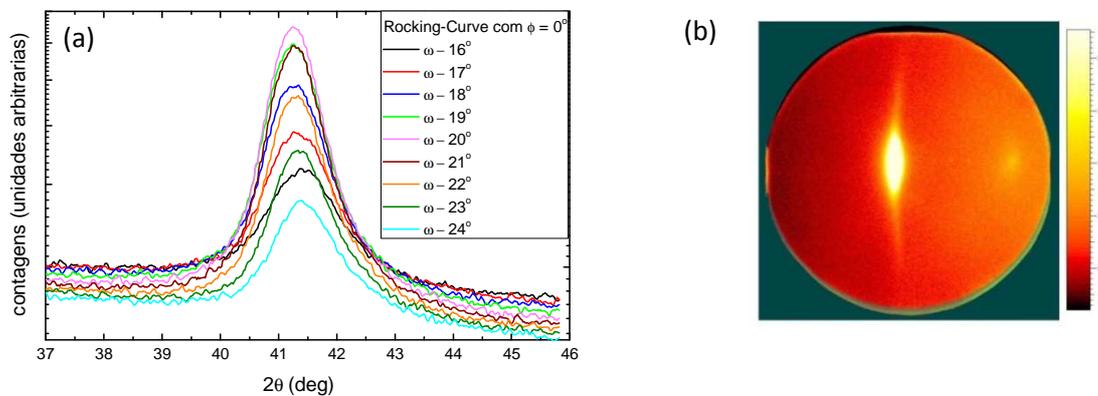


Fig. 5.5 – (a) Varredura 2θ com ω fixo para cada “frame” do filme de $MnGa/GaAs(111)B$. (b) Superposição dos mapas de espaço recíproco para o conjunto de nove “frames” medidos e mostrados no quadro (a).

Um procedimento especial de varreduras realizado no difratômetro permitiu a construção de mapas espaciais do espaço recíproco a partir do conjunto de medidas em torno do pico de reflexão característico (111) do *MnGa*. A Fig. 5.6 (a) e (b) apresenta os mapas espaciais do espaço recíproco para os filmes de *MnGa/GaAs(001)* e *MnGa/GaAs(111)B*, respectivamente. Aqui, a largura ω dos perfis de intensidade (em cores) indica o grau de coerência lateral e mosaicidade dos cristalitos.

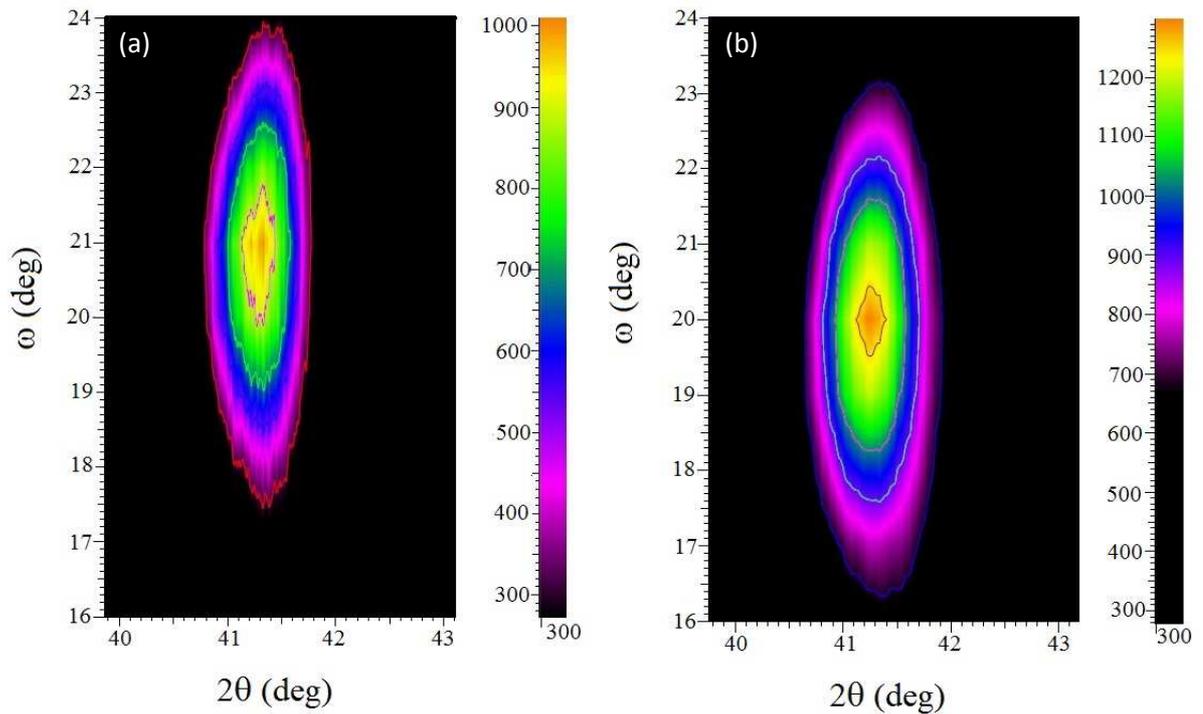


Fig. 5.6 – Mapeamento do espaço recíproco ao longo da reflexão de Bragg do pico característico do (111) do filme de (a) *MnGa/GaAs(001)* e (b) *MnGa/GaAs(111)B*.

As Fig. 5.7 e Fig 5.8 apresentam os mapeamentos do espaço recíproco em torno das reflexões de Bragg (011) da fase *MnGa-TZB* encontradas a partir do ângulo de referência $\phi = 0^\circ$ correspondente à direção cristalográfica [011] existente nos planos do *GaAs(001)* e *GaAs(111)B* com $\chi = 50^\circ$ e com as variações em ϕ . Para o filme de *MnGa/GaAs(001)*, as difrações foram obtidas em a) $\phi = 36^\circ$, b) $\phi = 132^\circ$, c) $\phi = 216^\circ$ e d) $\phi = 312^\circ$, o que confere uma simetria biaxial com dois eixos a 90° , como era esperado para o *GaAs(001)*. Para o filme de *MnGa/GaAs(111)B* as difrações foram obtidas em a) $\phi = 60^\circ$, b) $\phi = 180^\circ$ e c) $\phi = 300^\circ$, o que confere uma simetria pseudo-hexagonal com três eixos cristalográficos que fazem 120° entre si, como era esperado para o *GaAs(111)B*.

Observe que as imagens aparecem deslocadas do centro. Para obter-se o χ verdadeiro é realizado um deslocamento em x, y do pixel central. Assim, sabendo-se os índices de refração em relação ao plano $[111]$ do $MnGa$ e com o auxílio da relação: $\cos \chi = \left(\frac{|\vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2|}{\|\vec{n}_1\| \|\vec{n}_2\|} \right) \Rightarrow \chi = \arccos \left(\frac{|\vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2|}{\|\vec{n}_1\| \|\vec{n}_2\|} \right)$, obtém-se o χ que corresponde $\sim 35,26^\circ$.

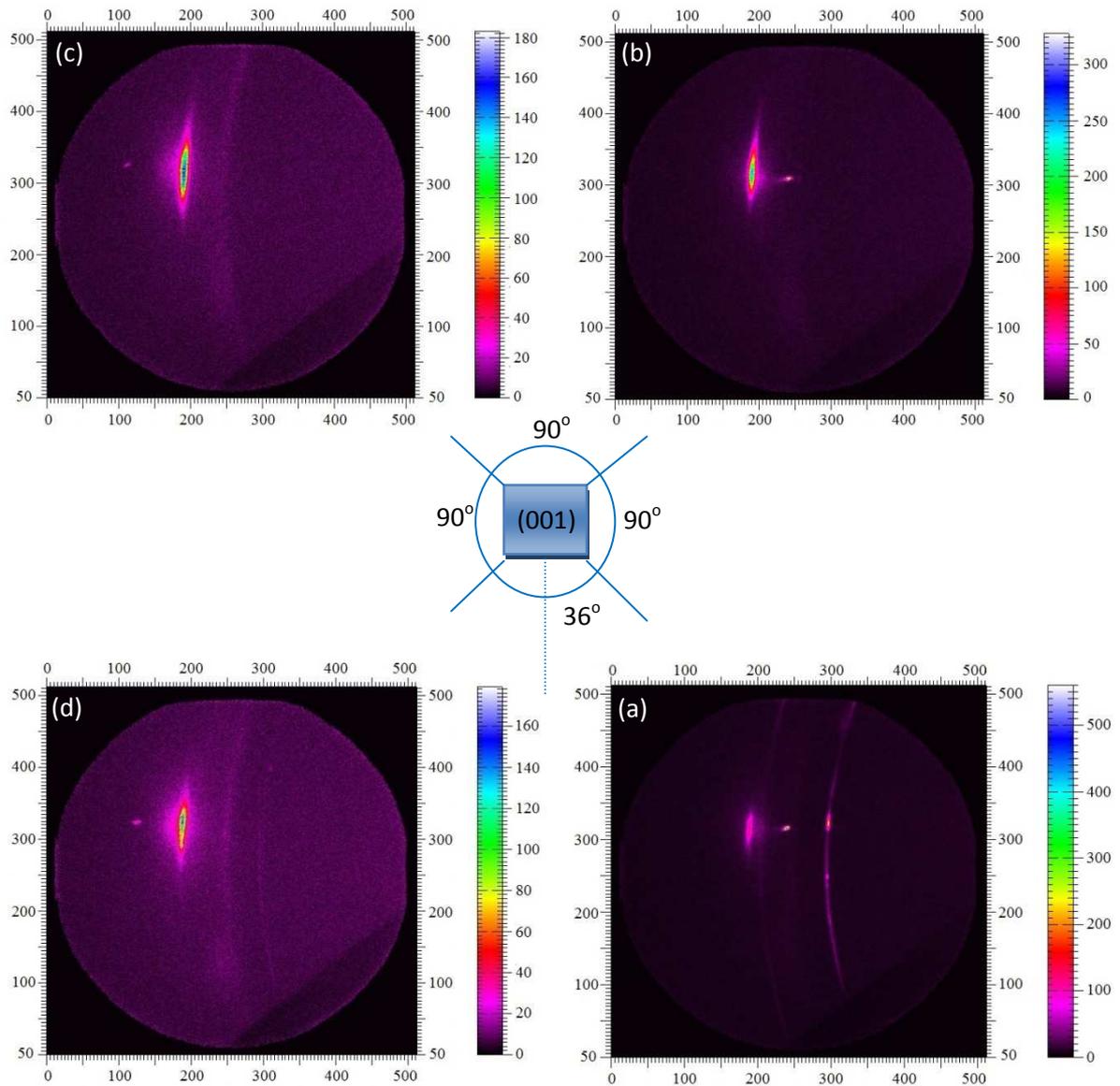


Fig. 5.7 – Mapeamento do espaço recíproco que identificam as relações de epitaxia para os filmes finos de $MnGa/GaAs(001)$ obtidos com $\chi = 50^\circ$ e ϕ variando em sentido anti-horário tal que: em **a**) $\phi = 36^\circ$ com plano $[110]$, **b**) $\phi = 132^\circ$ com plano $[\bar{1}10]$, **c**) $\phi = 216^\circ$ com plano $[\bar{1}\bar{1}0]$ e **d**) $\phi = 312^\circ$ com plano $[1\bar{1}0]$. No plano do filme $MnGa/GaAs(001)$ verifica-se a existência de um giro de 36° entre os eixos cristalográficos $[110]$ da rede TZB- $MnGa$ relativo a rede do ZB do $GaAs$. Os arcos de circunferência quase contínuos nesses mapas indicam o caráter policristalino da rede BCT - $MnGa$.

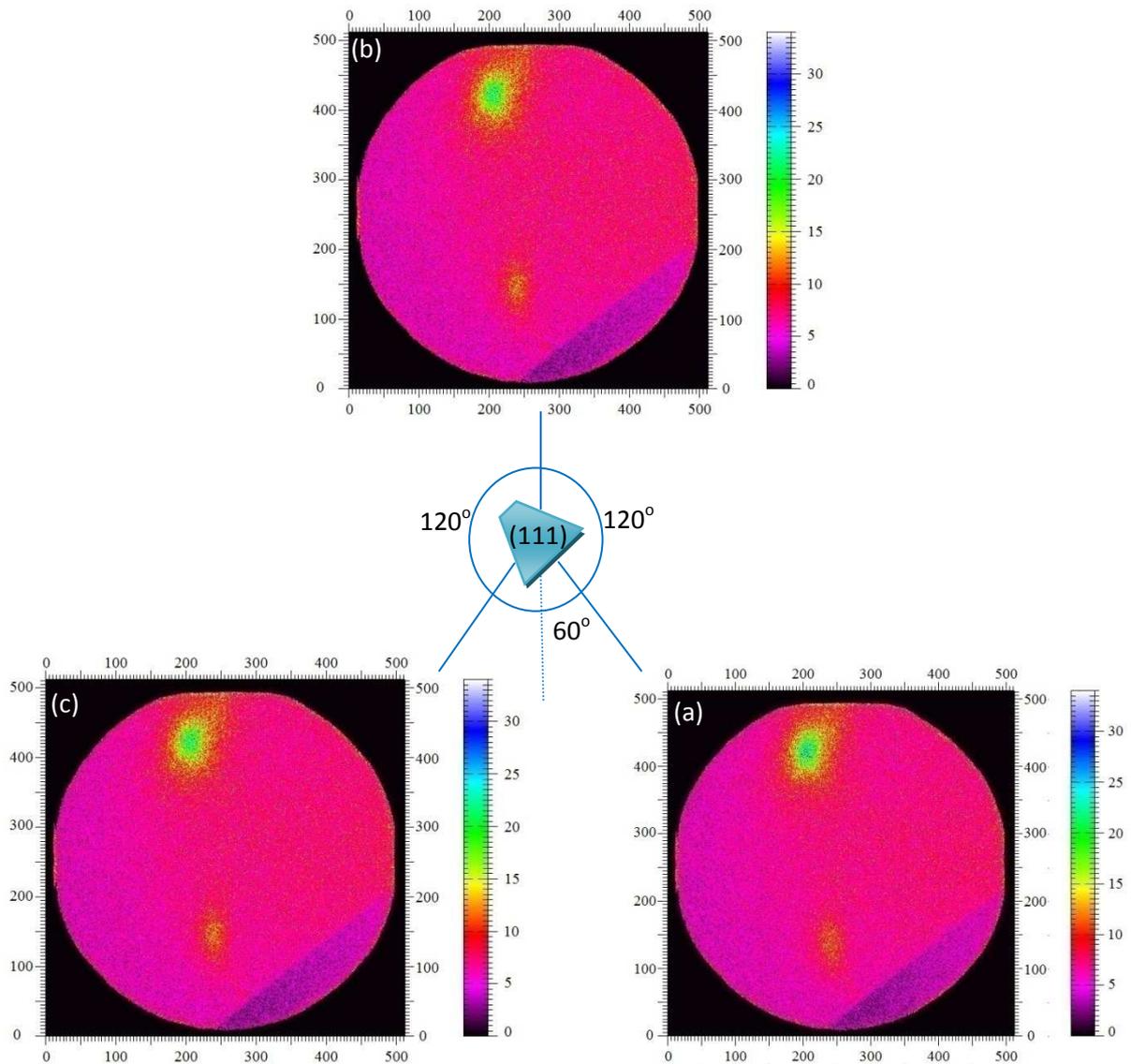


Fig. 5.8 – Mapeamento do espaço recíproco que identificam as relações de epitaxia para os filmes finos de *MnGa/GaAs(111)B* obtidos com $\chi = 50^\circ$ e ϕ variando em sentido anti-horário tal que: **a)** $\phi = 60^\circ$ com plano [110], **b)** $\phi = 180^\circ$ com plano [011] e **c)** $\phi = 300^\circ$ com plano [101]. No plano do filme *MnGa/GaAs(111)B* verifica-se a existência de um giro de 60° entre os eixos cristalográficos [110] das redes TZB (zonas difratantes superiores mais intensas) e BCT (zonas difratantes inferiores menos intensas) do *MnGa* relativo a rede do *GaAs*.

De acordo com as imagens apresentadas nas Fig. 5.7 e Fig. 5.8, observamos a formação da fase BCT (mancha inferior menos intensa) e também a presença de uma segunda fase no material dada pela estrutura TZB (mancha superior mais intensa). A presença da fase BCT se faz mais visível na Fig. 5.8. No plano dos filmes, ambas as redes TZB e BCT apresentam giros em relação à rede do *GaAs*. Para o filme de *MnGa/GaAs(001)* o giro relativo

entre os eixos cristalográficos $[110]$ é $\sim 36^\circ$ e para o filme de $MnGa/GaAs(111)B$ o giro relativo é $\sim 60^\circ$.

Conforme a sequência de mapas do espaço recíproco obtidas sob rotação ao longo do eixo cristalográfico partindo de $\phi = 0$ coincidindo com o eixo cristalográfico $[1\bar{1}0]$ no plano (111) e com o eixo cristalográfico $[110]$ no plano (001) do $GaAs$, podemos concluir que as fases FCT- $MnGa$ possuem as seguintes relações de epitaxia:

$$\begin{array}{ll} \underline{MnGa / GaAs(001)} : & \underline{MnGa / GaAs(111)B} : \\ MnGa(111) // GaAs(001) & MnGa(111) // GaAs(111) \\ MnGa(110) // GaAs(110) & MnGa(110) // GaAs(1\bar{1}0) \end{array}$$

Apesar da formação de filmes de $MnGa$ com duas fases cristalinas tetragonais, ambos os filmes apresentam eixos cristalinos com simetria bem definida, indicativa de ordem estrutural de longo alcance no plano dos filmes. As hipóteses plausíveis são a formação de camadas com microestrutura colunar TZB e BCT, de fases mescladas e de uma camada interfacial TZB recoberta por cristalitos BCT.

5.1.1 Fator de Estrutura

O fator de estrutura $F(hkl)$ de qualquer reflexão de Bragg identificada pelos índices de Miller (hkl) é a quantidade que expressa tanto a amplitude como a fase da referida reflexão. Os fatores de estrutura F para as reflexões de Bragg dos planos (hkl) das redes ZB do $GaAs$, TZB e Ll_0 do $MnGa$ foram obtidos com o auxílio do programa VESTA para a radiação do CuK_α :

Fase	$F(111)$	$F(002)$
$MnGa$ (TZB)	133,47	21,88
$MnGa$ (FCT)	76,16	70,93
$GaAs$ (ZB)	145,96	6,84

A intensidade I difratada de uma reflexão (hkl) pode ser expressa como:

$$I(hkl) = F(hkl)^2 \cdot P \cdot A, \quad (5.1)$$

sendo F o fator de estrutura, P o fator geométrico com a polarização do feixe de raios X e A o fator de correção por absorção dos raios X. Como P é fixo e o filme é fino podemos admitir que A_{GaAs} é dominante e que $A_{TZB} \sim A_{L1_0}$ podem ser desconsiderados, então:

$$I = cte \cdot F^2, \quad (5.2)$$

Logo, a razão $I(TZB)/I(L1_0) = [F(TZB)/F(L1_0)]^2$ para uma dada reflexão (hkl) . Assim, admitindo a cristalinidade das camadas de $MnGa$ o desvio da razão entre as intensidades difratantes medidas fornece uma estimativa da proporção de fases nos dois substratos.

As razões das intensidades das reflexões de Bragg (111) e (002) relativas ao substrato $GaAs$ e a fase TZB do $MnGa$ esperadas, de acordo com os fatores de estrutura, são $(145,96/133,47)^2 \sim 1,2$ e $(6,84/21,88)^2 \sim 0,1$, respectivamente. No entanto, ambas as razões de intensidades obtidas dos difratogramas de raios X são observadas como $\sim 0,001$, valor condizente com a razão das espessuras dos filmes ($\sim 10nm$) e o comprimento de extinção dos raios X no $GaAs$ ($\sim 30\mu m$). Esse resultado permite apenas inferir que o $MnGa$ na fase TZB possui uma boa cristalinidade, tendo uma contribuição minoritária frente ao substrato de $GaAs$.

Já a razão entre as intensidades das reflexões de Bragg (111) do $MnGa$ na fase $L1_0$ e as reflexões de Bragg associadas a fase TZB do $MnGa$ sobre substratos de $GaAs(111)$ e $GaAs(001)$ nos permite fazer uma estimativa da proporção dessas fases se admitirmos terem cristalinidade comparáveis. No caso do substrato $GaAs(111)$, obtivemos a razão $I_{FCT}(111)/I_{TZB}(111) = 396/7851 \sim 0,05$ entre as intensidades das reflexões (111) das fases $L1_0$ e TZB medidas experimentalmente. Esse valor é muito inferior ao valor esperado, de acordo com os fatores de estrutura calculados,

$(F_{FCT}(111)/F_{TZB}(111))^2 = (76,16/133,47)^2 \sim 0,3$, indicando uma fração pequena da fase LI_0 no filme fino.

No caso do substrato de $GaAs(001)$, observamos que a intensidade experimental da reflexão de Bragg (002) do $MnGa$ na fase TZB é aproximadamente igual a intensidade experimental da reflexão de Bragg (111) do $MnGa$ na fase LI_0 ($I_{TZB}(002)/I_{FCT}(111) = 121/185 \sim 0,7$). Esse valor é muito superior ao valor esperado para a razão entre essas intensidades $(F_{TZB}(002)/F_{FCT}(111))^2 = (21,88/76,16)^2 \sim 0,08$. No entanto, esse valor é o valor esperado $(F_{FCT}(002)/F_{FCT}(111))^2 = (70,93/76,16)^2 \sim 0,7$ para a razão entre as reflexões (002) e (111) do $MnGa$ na fase LI_0 . Este resultado sugere fortemente que a fase LI_0 é predominante no filme de $MnGa$ crescido sobre o substrato de $GaAs(001)$, havendo duas texturizações cristalinas dominantes; a saber, planos cristalinos (111) e (002) paralelos à superfície dos filmes.

5.2 Caracterização Magnética

As Fig. 5.9 e Fig. 5.10 apresentam os ciclos de magnetização reduzida M/M_S em função do campo magnético aplicado em eixos cristalográficos distintos das camadas de $MnGa$ crescidas sobre os substratos de $GaAs(001)$ e $GaAs(111)B$ para diferentes valores de temperatura aplicada (10K, 100K, 200K e 300K). É bom recordar que todas as medidas magnéticas antes de serem analisadas passaram pela devida correção do campo remanente da bobina supercondutora do PPMS (cerca de 15 Oe). Correções estas que podem ser visualizadas na Tab. 3.1 do capítulo 3.

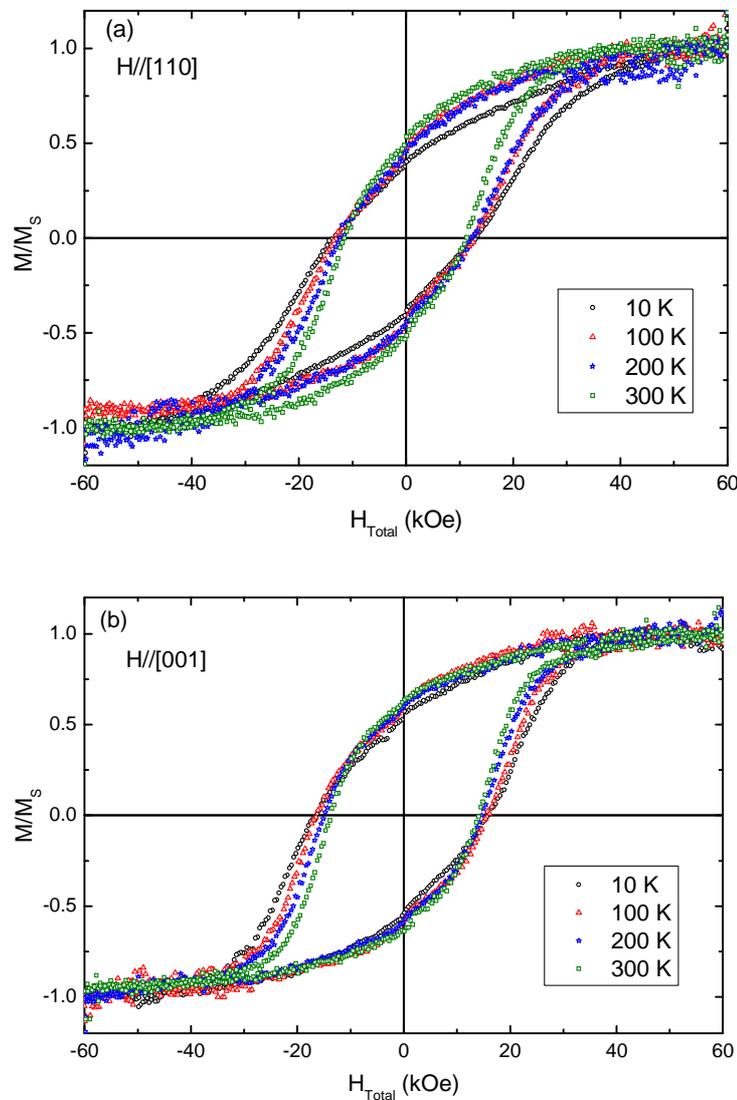


Fig. 5.9 - Ciclos de histerese magnética do filme de $MnGa/GaAs(001)$ medidos em diferentes temperaturas para: (a) no plano do filme ($H//[110]$) e (b) perpendicular ao plano do filme ($H//[001]$), onde denotamos a orientação do campo magnético aplicado H relativa as direções cristalográficas do substrato de $GaAs$.

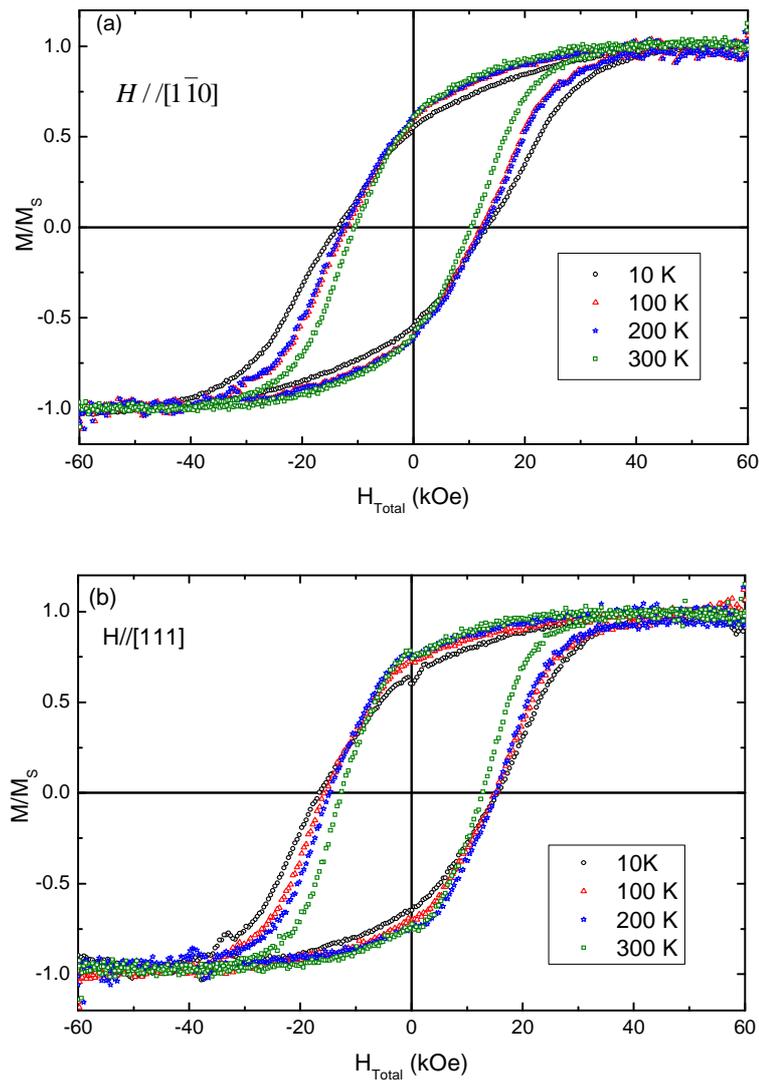


Fig. 5.10 - Ciclos de histerese magnética do filme de $MnGa/GaAs(111)B$ medidos em diferentes temperaturas para: (a) no plano do filme ($H // [1\bar{1}0]$) e (b) perpendicular ao plano do filme ($H // [111]$), onde denotamos a orientação do campo magnético aplicado H relativa as direções cristalográficas do substrato de $GaAs$.

Aqui cabe salientar que denotamos a orientação do campo magnético aplicado relativa às direções cristalográficas do substrato de $GaAs$ e não ao filme de $MnGa$. Os ciclos de magnetização em função do campo aplicado e da temperatura em ambos os filmes finos, demonstram comportamento típico de um material ferromagnético. Estas histereses magnéticas com campo aplicado ao longo de diferentes direções cristalográficas têm o intuito de sondar a presença de anisotropia magnética nas amostras.

Os dados apresentados passaram por correções de campo desmagnetizante em função da geometria. O campo desmagnetizante resulta da polarização magnética da amostra que em nosso caso são placas retangulares de espessura sub-micrométrica.

De forma geral, $\vec{H}_{Total} = \vec{H} + \vec{H}_D$, no qual o primeiro termo se refere ao campo aplicado e o segundo termo é o campo desmagnetizante. O campo desmagnetizante é proporcional à magnetização da amostra e depende de sua forma geométrica e orientação com relação ao campo aplicado, sendo dado como $\vec{H}_D = -\eta\vec{M}$, onde η é o fator desmagnetizante. Empregando os valores tabelados representados na referência [75] para η , oriundos de uma amostra magnética elipsoidal, foi possível obter uma estimativa para o campo desmagnetizante das amostras deste trabalho.

As Figs. 5.11 (a) e (b) apresentam os ciclos de histerese para os filmes finos de *MnGa* tanto no *GaAs*(001) quanto no *GaAs*(111)B medidos em temperatura ambiente com \vec{H} aplicado em eixos cristalográficos distintos dos substratos de *GaAs*. É possível visualizar a presença de uma pequena anisotropia magnética no material.

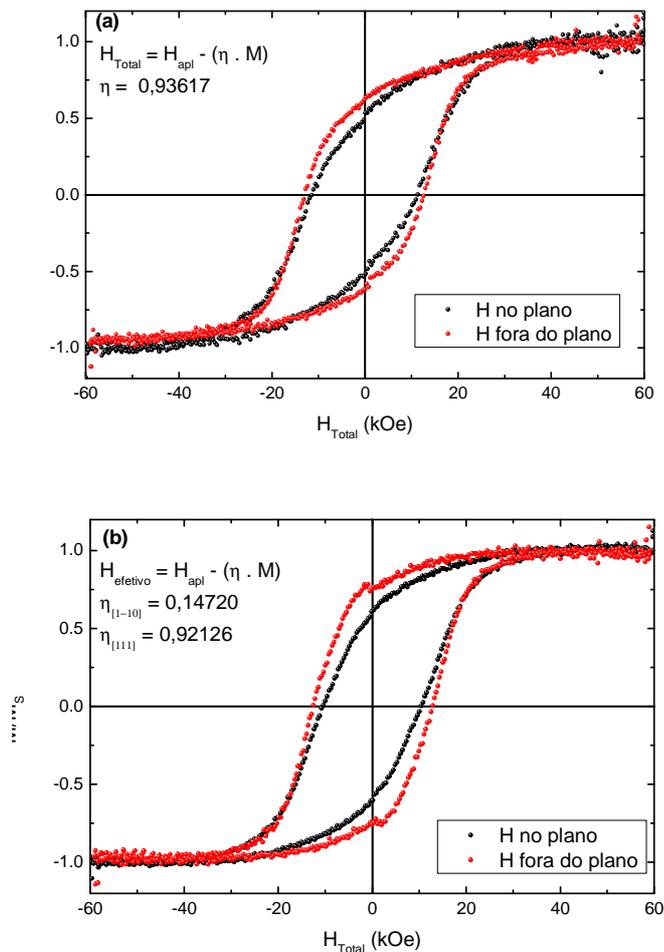


Fig. 5.11 – Ciclos de histerese magnética à $T = 300\text{ K}$ com campo magnético aplicado ao longo de diferentes eixos cristalográficos relativos ao plano dos filmes de *MnGa* sobre substratos de (a) *GaAs*(001) e (b) *GaAs*(111)B.

A magnetização de saturação obtida na perpendicular ao plano para o filme fino crescido sobre o $GaAs(001)$ foi de $M_S = 456 \text{ emu} / \text{cm}^3$, que corresponde a $1,3 \mu_B$ por átomo de Mn e para o filme fino crescido sobre o $GaAs(111)B$ foi $M_S = 764 \text{ emu} / \text{cm}^3$, que corresponde a $2,2 \mu_B$ por átomo de Mn . Estes valores de M_S para os filmes finos são consistentes com valores reportados na literatura para a estrutura BCT do $\delta-MnGa$. Tanaka e colaboradores^[23] relataram valores de momento magnético que variaram de $0,7$ a $1,2 \mu_B$ por átomo de Mn . Sakuma e colaboradores^[36] calcularam para esta mesma fase um momento magnético de $2,5 \mu_B$ por átomo de Mn . Yang e colaboradores^[35], por sua vez, relataram o valor de $2,8 \mu_B$ por átomo de Mn para células BCT tensionadas.

As remanências obtidas ao longo das direções $[110]$ e $[001]$ para o $MnGa/GaAs(001)$ são, respectivamente, cerca de 65% e 48% da magnetização de saturação. Já ao longo das direções $[1\bar{1}0]$ e $[111]$ para o $MnGa/GaAs(111)B$, estes valores são, respectivamente, 75% e 58% da magnetização de saturação. A constante de anisotropia efetiva foi estimada admitindo-se que o campo magnético de saturação fora do plano H_{perp} seja equivalente ao campo de anisotropia $H_K = 2K_{ef} / M_S$. Neste caso, para o $MnGa/GaAs(001)$, $H_K = 48,6 \text{ kOe}$ e para o $MnGa/GaAs(111)B$, $H_K = 33 \text{ kOe}$, o que leva, respectivamente, aos valores de constante de anisotropia magnética efetiva de $K_{ef} \sim 1,2 \times 10^7 \text{ erg} / \text{cm}^3$ e $K_{ef} \sim 1,3 \times 10^7 \text{ erg} / \text{cm}^3$. Os valores encontrados para nossos materiais são equivalentes ao valor relatado por Arins e colaboradores para o $MnGa-TZB$ ^[12,13] e similares aos valores encontrados para o para o $\delta-MnGa$.^[14,23]

A análise dos ciclos de magnetização de um material magnético leva a verificação que a forma das histereses é fortemente afetada pelas anisotropias da amostra, indicando que as propriedades magnéticas dependem da direção em que elas são medidas.^[2] As anisotropias magnéticas são responsáveis pelo surgimento de termos na energia livre magnética do filme fino. De forma geral, estes termos apresentam uma dependência angular entre a direção da magnetização e os eixos de referência da amostra, dependendo do tipo de anisotropia.

A pequena anisotropia magnética perpendicular à superfície do filme de $MnGa$ surge devido à texturização da fase BCT. Isto pode ser compreendido considerando que há uma componente do eixo de fácil magnetização do material perpendicular ao plano do filme, conforme ilustra a Fig. 5.12.

Materiais magnéticos ultrafinos que apresentam anisotropia magnética perpendicular são de grande interesse para a armazenagem de informações de alta densidade, permitindo a construção de dispositivos de dimensões reduzidas e mais estáveis à temperatura ambiente. Tanaka e colaboradores evidenciaram a presença de magnetização perpendicular em uma série de filmes ultrafinos ferromagnéticos de Mn_xGa_{1-x} ($x=0,55-0,60$) sobre substratos de $GaAs$, crescidos por epitaxia de feixe molecular.^[14]

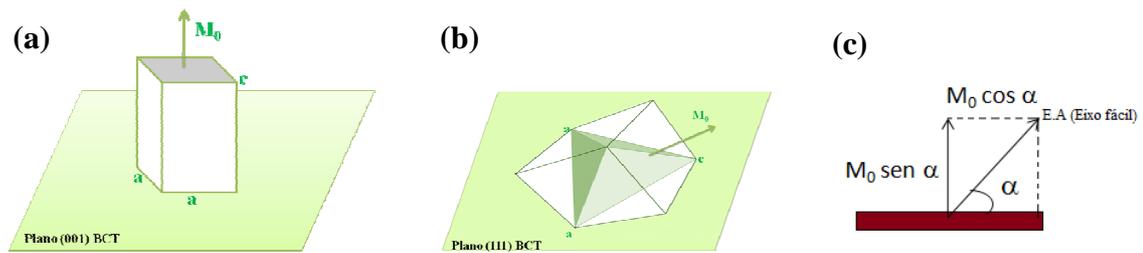


Fig. 5.12 – Esquema de uma célula tetragonal vista: (a) da superfície (001) e (b) da superfície (111)B; (c) é ilustrado o eixo fácil (E.A) num ângulo α com a direção cristalográfica c de uma célula unitária tetragonal.

Observe que na Fig. 5.11 (a) e também 5.11 (b) em $H=0$, a magnetização remanente mostra um pequeno salto nos ciclos $\vec{M} \times \vec{H}$. Isso pode ser explicado considerando que em campos inferiores ao de saturação temos uma componente de \vec{M} que segue o campo aplicado enquanto a outra permanece alinhada com o eixo de fácil magnetização. As projeções de \vec{M} sobre \vec{H} tendem a ser complementares em relação à α . Logo o salto observado na região de campo nulo é devido à componente remanente que seguiu o eixo fácil e não o campo aplicado. Resultados obtidos por Tanaka e colaboradores mostram comportamento semelhante na mesma faixa de campo nulo.^[14]

5.3 Caracterização de Magnetotransporte

Nesta sessão são apresentados os resultados experimentais de resistividade elétrica e efeito Hall. Serão expostos e discutidos os resultados para a resistividade elétrica longitudinal e sua dependência com a temperatura até a análise da resistividade Hall, de onde são obtidos e analisados os coeficientes Hall ordinário e anômalo e os mecanismos de espalhamento eletrônico envolvidos no efeito Hall anômalo.

5.3.1 Dependência da Resistividade com a Temperatura

As Figs. 5.13 mostram a dependência da resistividade elétrica longitudinal (ρ_{xx}) com temperatura para (a) o filme de $MnGa/GaAs(001)$ e (b) para o filme de $MnGa/GaAs(111)B$.

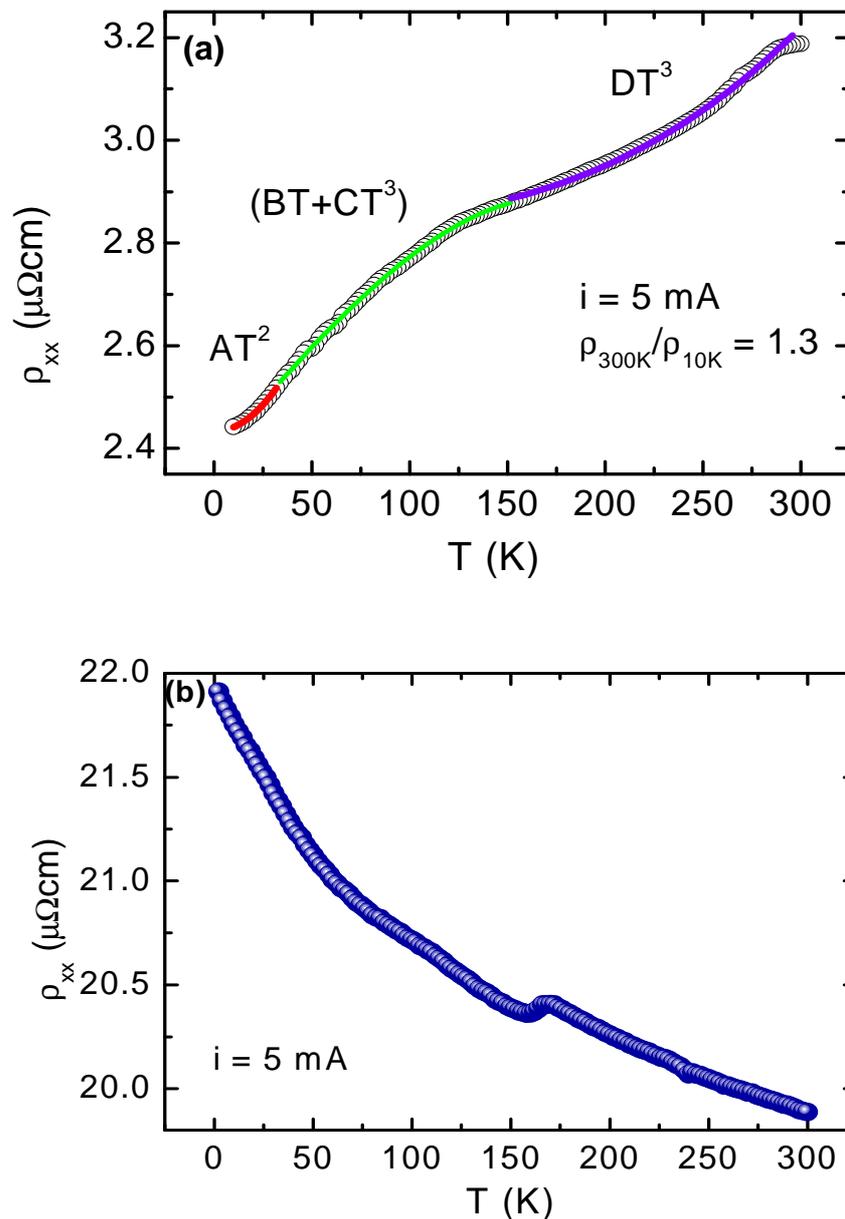


Fig. 5.13 – Comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura para (a) o filme de $MnGa/GaAs(001)$ e (b) o filme de $MnGa/GaAs(111)B$, na ausência de campo magnético aplicado e com corrente de excitação de $i = 5 \text{ mA}$.

O comportamento apresentado pela resistividade elétrica, ρ , na Fig. 5.13 (a) se assemelha ao de um metal ferromagnético, observando-se um aumento de ρ com o aumento

da temperatura. No entanto, são observados intervalos de temperatura com comportamentos distintos indicativos de diferentes regimes de espalhamento eletrônico. A resistividade residual obtida da extrapolação da curva em baixas temperaturas é $\rho_0 = 2,4 \mu\Omega cm$. A fração de resistividade obtida ρ_{300K} / ρ_{10K} é 1,3 que condiz com valores encontrados por Bedoya e colaboradores para amostras de Mn_xGa_{1-x} com $x \geq 0,5$.^[21] Isso corrobora que o filme fino de $MnGa/GaAs(001)$ possui uma boa qualidade cristalina e estequiometria 1:1.

Quanto aos resultados apresentados para o $MnGa/GaAs(111)B$, na Fig. 5.13 (b), o mesmo apresenta comportamento distinto do esperado para um bom condutor metálico. De fato, observamos um comportamento do tipo semiconductor, onde a resistividade elétrica aumenta com a diminuição da temperatura. Como visto no capítulo 1, filmes de $MnGa_3$ apresentam comportamento de ρ_{xx} semelhante ao apresentado para o $MnGa/GaAs(111)B$. De acordo com a literatura, o excesso de Ga no material pode levar a este comportamento semiconductor. No caso do $MnGa/GaAs(111)B$, temos como melhor hipótese esse comportamento ser decorrente de um caráter intergranular de condução, onde pode também haver influência do envelhecimento da amostra.^[80]

No entanto, de acordo com as medidas de difração, ambas as amostras apresentam além da fase LI_0 a fase TZB. Esta é uma fase metaestável que é estimada ser predominante no $MnGa/GaAs(111)B$ e secundária no $MnGa/GaAs(001)$. Um estudo experimental sobre o comportamento resistivo da fase TZB se faz necessário, mas cálculos DFT já realizados por nosso grupo de pesquisa^[13] mostram que a fase TZB apresenta comportamento metálico.

Ainda no capítulo 1, vimos que a dependência da resistividade de um metal ferromagnético com a temperatura é sensível a efeitos de espalhamentos devido a defeitos e impurezas (ρ_0), espalhamentos devido interações elétron-elétron ($\rho_{e-e}(T)$), espalhamentos devido às interações elétron-fônon ($\rho_{ph}(T)$) e espalhamentos elétron-mágnon ($\rho_{mag}(T)$). Sabendo que ao nível de Fermi o $MnGa$ apresenta elétrons de caráter s e d , é necessário separar as contribuições devido a estes estados. Assim, assume-se que a curva de resistividade seja governada por espalhamentos intra-bandas $s-s$ e inter-bandas $s-d$. É esperado que em baixas temperaturas os espalhamentos $s-s$ dominem sobre os espalhamentos $s-d$.^[21]

De acordo com a Fig. 5.13 (a), vemos que em baixa temperatura, a curva se ajusta de acordo com uma lei T^2 , que por sua vez se dá devido à interação elétron-elétron, $\rho_{e-e}(T)$, dominada pelo espalhamento $s-s$. Com o aumento da temperatura, a interação elétron-fônon

leva a um aumento linear com a temperatura em $\rho_{ph}(T)$, enquanto a dispersão de elétrons de condução por ondas de spin ($\rho_{mag}(T)$) através da interação $s-d$ dá uma lei T^3 . A Fig. 5.14 mostra o comportamento apresentado pela curva de resistividade longitudinal em temperaturas abaixo de $30K$. Com o aumento da temperatura, como podemos visualizar na Fig. 5.13 (a), a resistividade elétrica revela contribuições induzidas pelo fônon em conjunto com a interação elétron-magnon expressa pela lei $BT + CT^3$, com $B = 4,4 n\Omega cm / K$ e $C = -50 f\Omega cm / K^3$. Um intervalo de temperatura adicional dominado pelo termo DT^3 , com $D = 10 f\Omega cm / K^3$ é encontrado para $T > 100K$.

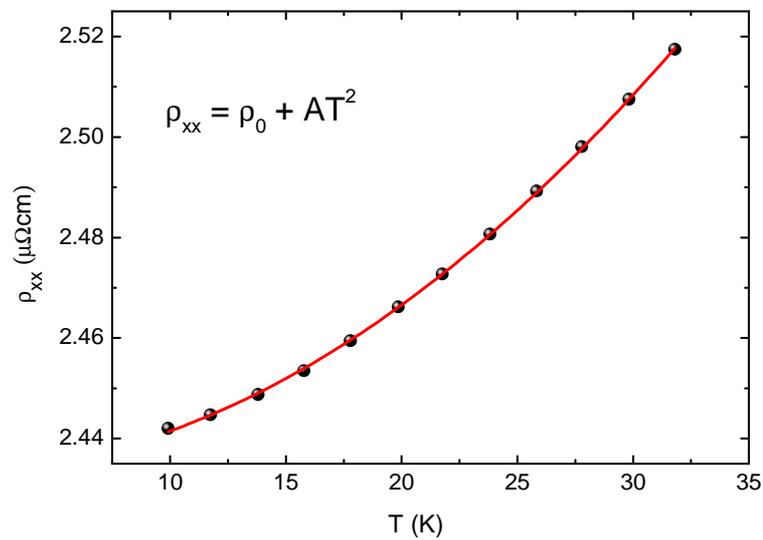


Fig. 5.14— Resistividade elétrica em função da temperatura no intervalo de baixas temperaturas, onde a resistividade elétrica apresenta interações interbandas $s-s$ como processo dominante. O ajuste da curva foi realizado após desconto da contribuição de resistividade residual do material.

O ajuste de acordo com a lei AT^2 , com $A = 80 p\Omega cm / K^2$ é satisfatório na faixa de temperaturas compreendidas entre $10K$ e $30K$, salientando que os processos devido aos espalhamentos intra-bandas $s-s$ são de fato dominantes nesta faixa de temperaturas. A resistividade residual relativamente baixa é consistente com a alta qualidade cristalina do filme.

5.3.2 Efeito Hall Ordinário e Anômalo

A Fig. 5.15 apresenta os comportamentos da resistividade Hall (ρ_{xy}) em diversos ciclos de campo magnético medidos para temperaturas de (a) 2, 10, 100, 200 e 300 K para o filme de *MnGa/GaAs(001)* e (b) 10, 50, 100 e 200 K para o filme de *MnGa/GaAs(111)B*.

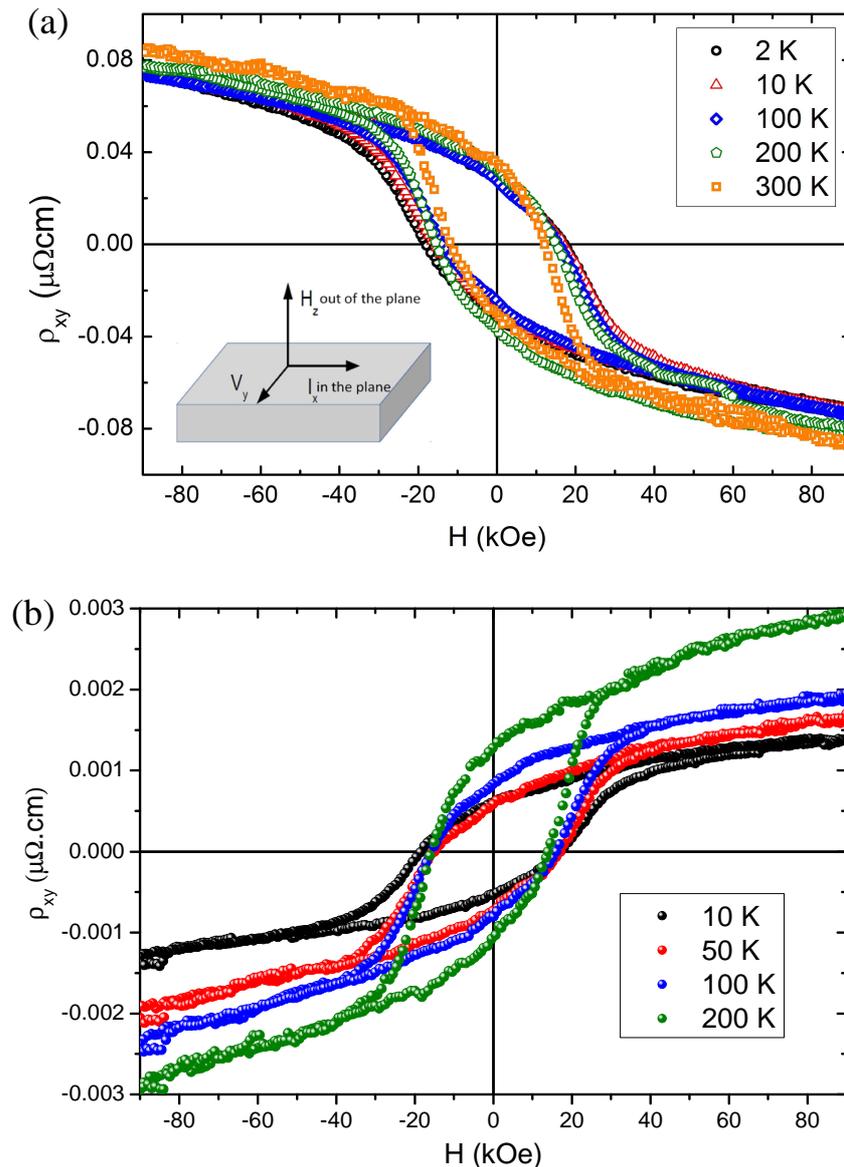


Fig. 5.15 – Resistividade Hall versus campo magnético total para diversas temperaturas aplicadas para (a) o filme de *MnGa/GaAs(001)* e (b) o filme de *MnGa/GaAs(111)B*.

De acordo com as Figs. 5.15 observa-se que a resistividade aumenta com a aplicação de campo magnético. Note que este aumento é mais acentuado nas regiões de baixos campos

magnéticos aplicados. Medidas de resistividade dependentes do campo magnético aplicado em metais ferromagnéticos levam a observação do efeito Hall anômalo. Sabe-se que a resistividade Hall total tem contribuição do efeito Hall ordinário e do efeito Hall anômalo, conforme explicitado pela Eq. 1.7, ($E_{xy} / J_{xx} = \rho_{xy} = R_0 H_z + 4\pi R_S M_z$), logo é necessário separar estas contribuições. Embora o filme de MnGa/GaAs(111)B tenha apresentado comportamento semiconductor em medidas de resistividade foram obtidas contribuições dos coeficientes Hall anômalo e ordinário.

A Fig. 5.16 mostra uma curva de resistência Hall em $T = 100K$ para o filme de MnGa/GaAs(001). A contribuição anômala é obtida da extrapolação do comportamento linear da curva (em $H = 0$), enquanto a contribuição ordinária é obtida da inclinação da reta deste ajuste.

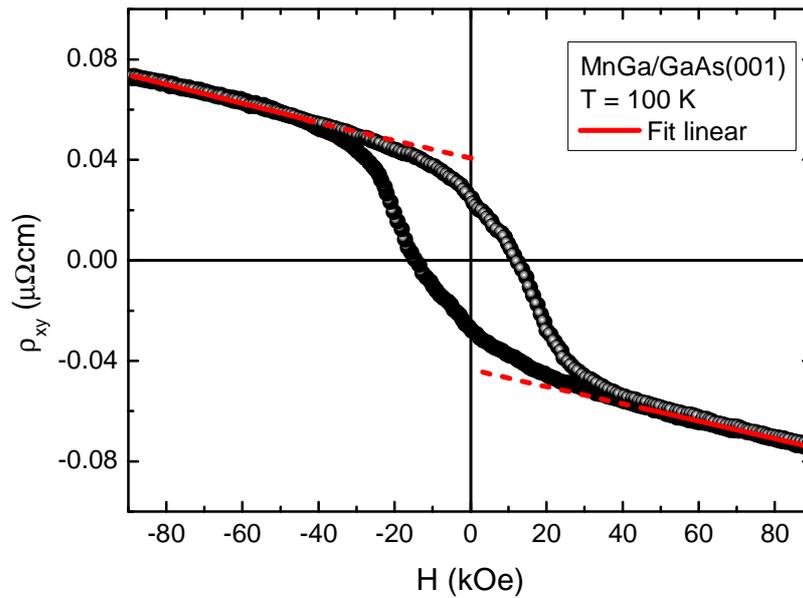


Fig. 5.16- Ciclo de Resistência Hall para o MnGa/GaAs(001) em 100 K. A extrapolação para $H = 0$ do comportamento linear do ciclo ρ_{xy} fornece o coeficiente Hall anômalo (R_S), ao passo que a inclinação do ajuste linear fornece o coeficiente Hall ordinário (R_0).

Este procedimento foi aplicado em todos os ciclos mostrados nas Figs. 5.15 (a) e (b). A Tab. 5.1 apresenta os valores obtidos para os coeficientes Hall anômalo e ordinário do filme MnGa/GaAs(001).

Tab. 5.1– Valores de coeficientes Hall anômalo (R_S) e ordinário (R_0), Resistividade Longitudinal (ρ_{xx}), Resistividade Hall (ρ_{xy}) e ângulo Hall (Φ_{Hall}) para o filme fino de *MnGa/GaAs*(001).

T (K)	R_S ($\mu\Omega cm Oe^{-1}$)	R_0 ($\mu\Omega cm Oe^{-1}$)	ρ_{xx} ($\mu\Omega cm$)	ρ_{xy} ($\mu\Omega cm$)	Φ_{Hall} (mrad)
2	0,042	-0,00034	2,34	0,029	12,39
10	0,042	-0,00035	2,43	0,029	11,93
100	0,040	-0,00037	2,78	0,030	10,79
200	0,042	-0,00039	2,96	0,032	10,81
300	0,050	-0,00038	3,18	0,036	11,32

De acordo com a Tab. 5.1 verifica-se que a contribuição devido ao coeficiente Hall anômalo no filme de *MnGa/GaAs*(001) é cerca de duas ordens de grandeza maior que a contribuição devido ao coeficiente Hall ordinário. Os sinais negativos nos valores do coeficiente Hall ordinário indicam que a condução é feita por elétrons, sendo o número de portadores dado por $1,65 \times 10^{22} cm^{-3}$.

A Tab. 5.2 apresenta os valores obtidos para os coeficientes Hall anômalo e ordinário para o filme *MnGa/GaAs*(111)B.

Tab. 5.2– Valores de coeficientes Hall anômalo (R_S) e ordinário (R_0) e a Resistividade Longitudinal (ρ_{xx}) para o filme fino de *MnGa/GaAs*(111)B.

T (K)	R_S ($\mu\Omega cm Oe^{-1}$)	R_0 ($n\Omega cm Oe^{-1}$)	ρ_{xx} ($\mu\Omega cm$)
10	0,0010	0,0047	0,0006
50	0,0010	0,0070	0,0007
100	0,0013	0,0071	0,0008
200	0,0019	0,012	0,001

Os valores apresentados na Tab. 5.2 mostram que a contribuição devido ao coeficiente Hall anômalo no filme de *MnGa/GaAs*(111)B é cerca de duas ordens de grandeza maior que a contribuição devido ao coeficiente Hall ordinário. Note que neste caso os valores do coeficiente Hall ordinário indicam que a condução é feita por buracos, com concentração de portadores de $n = 2,37 \times 10^{21} cm^{-3}$. No caso do *MnGa/GaAs*(111)B, a concentração de

portadores também é inferior, uma ordem de grandeza, à concentração de portadores apresentado pelo $MnGa/GaAs(001)$.

A Fig. 5.17 (a) e (b) mostra o comportamento dos coeficientes Hall anômalo e ordinário em função da temperatura para o $MnGa/GaAs(001)$.

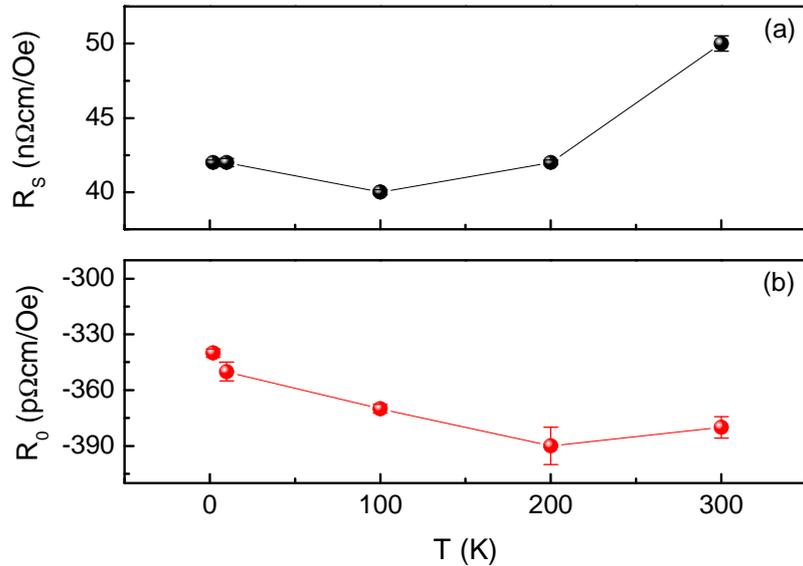


Fig. 5.17 – Comportamento dos coeficientes Hall, (a) anômalo, (b) ordinário em função da temperatura para o $MnGa/GaAs(001)$. As linhas são meramente para guiar os olhos.

Embora a dependência de R_0 com a temperatura seja incomum para um metal, ambos os coeficientes, R_s e R_0 , são sensíveis à mudança de temperatura. A ligeira dependência com a temperatura observada em R_0 pode estar associada a uma alteração no regime de dispersão eletrônica acima de 100K. Subtraindo a contribuição ordinária da resistividade total obtemos a resistividade Hall anômala (ρ_{AHE}).

A Fig. 5.18 (a) e (b) mostra o comportamento dos coeficientes Hall anômalo e ordinário em função da temperatura aplicada para o $MnGa/GaAs(111)B$.

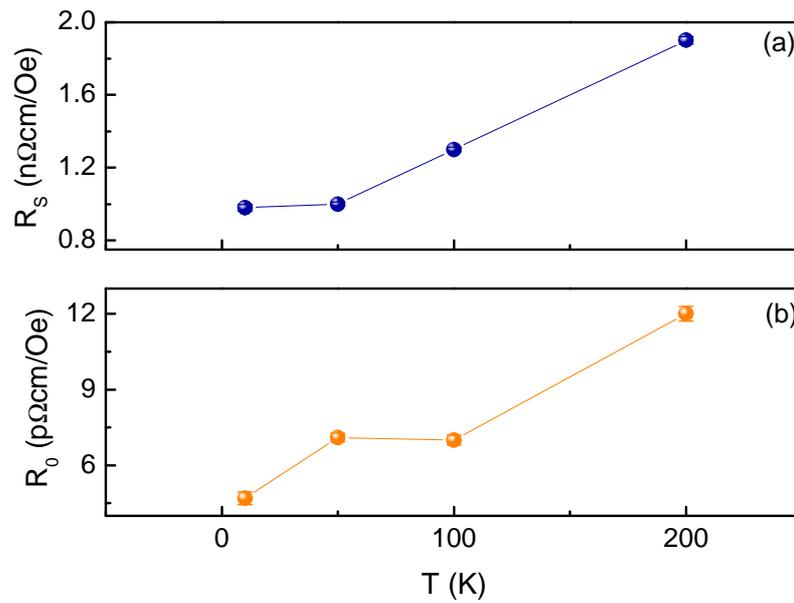


Fig. 5.18 – Comportamento dos coeficientes Hall, (a) anômalo, (b) ordinário, em função da temperatura, para o *MnGa/GaAs(111)B*. As linhas são meramente para guiar os olhos.

Ambos os coeficientes, R_s e R_0 , são sensíveis à mudança de temperatura. Os coeficientes Hall anômalo e ordinário permanecem constantes em baixa temperatura, saltando em $T = 100K$ e voltando a permanecer constante até $200K$. A subtração da contribuição ordinária da resistividade total fornece a resistividade Hall anômala (ρ_{AHE}).

Na Fig. 5.19 (a) temos o gráfico de $[(\rho_{xy} - R_0H) / 4\pi M_s R_s]$ em função do campo magnético aplicado a amostra *MnGa/GaAs(001)*. A Fig. 5.19 (b) mostra o comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado para o *MnGa/GaAs(001)* medido por VSM com campo de aplicação igual ao campo de aplicação nas medidas de resistividade Hall; isto é, para H aplicado perpendicular ao plano do filme.

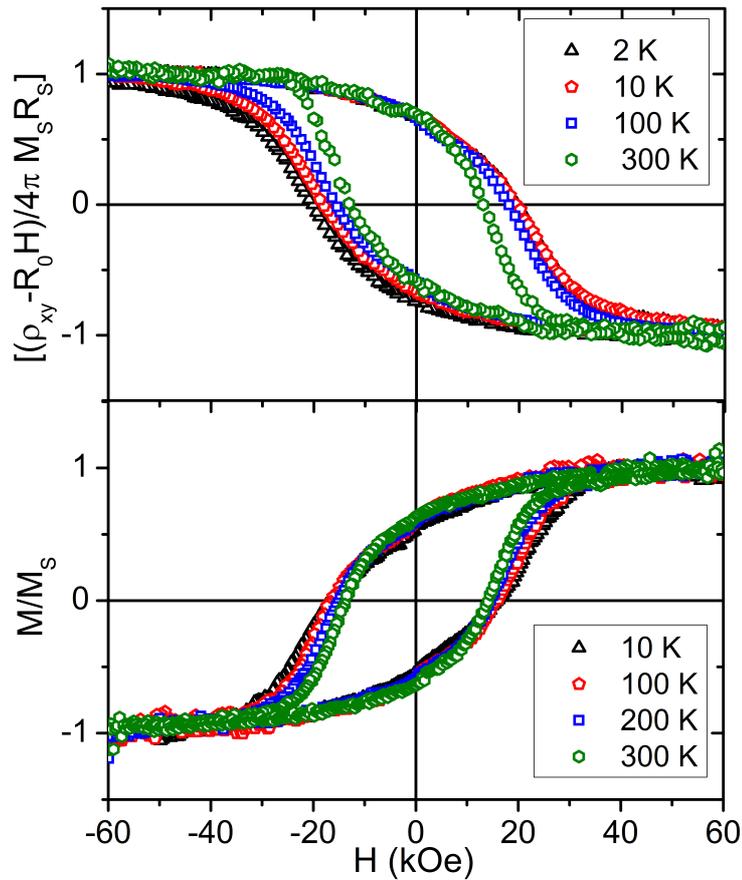


Fig. 5.19 – (a) Gráfico de $[(\rho_{xy} - R_0 H) / 4\pi M_S R_S]$ em função do campo magnético aplicado obtido a partir de medidas de resistividade Hall para a amostra de *MnGa/GaAs(001)* e (b) Ciclos de histerese magnética em função do campo magnético aplicado obtidos por magnetometria de amostra vibrante para o *MnGa/GaAs(001)*. Todas as medidas foram realizadas com campo aplicado perpendicularmente ao plano do filme.

Os resultados apresentados na Fig. 5.19(a) derivados da resistividade Hall conduzem claramente a uma analogia do ciclo de histerese mostrado na Fig. 5.19(b). Os valores de campos coercivos, H_C , e magnetizações remanentes, M_R , são equivalentes. Esta análise vem a corroborar os resultados obtidos por meio dos tratamentos e análises de resistividade realizados para o filme fino de *MnGa/GaAs(001)*.

Já o gráfico de $[(\rho_{xy} - R_0 H) / 4\pi M_S R_S]$ em função do campo magnético aplicado para o *MnGa/GaAs(111)B* é apresentado na Fig. 5.20 (a). A Fig. 5.20 (b) mostra o comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado para o filme medido por VSM com campo de aplicação igual ao campo de aplicação na mesma geometria das medidas de resistividade Hall.

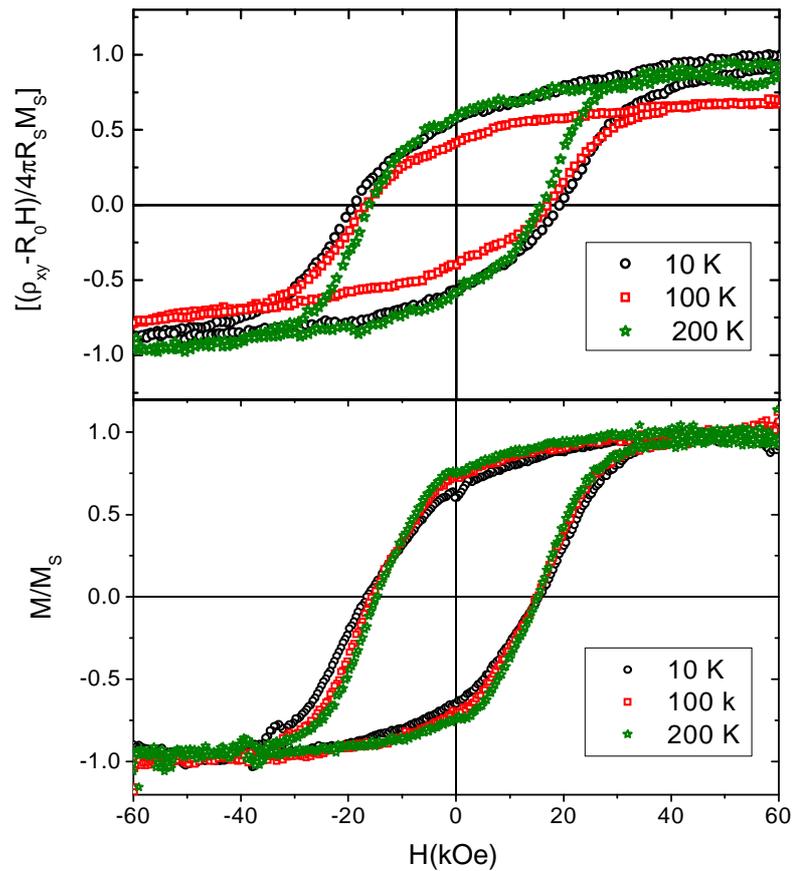


Fig. 5.20 – (a) Gráfico de $[(\rho_{xy} - R_0 H) / 4\pi R_s M_s]$ em função do campo magnético aplicado obtido a partir de medidas de resistência Hall para a amostra de *MnGa/GaAs(111)B* e (b) Ciclos de histerese magnética em função do campo magnético aplicado obtidos por magnetometria de amostra vibrante para o *MnGa/GaAs(111)B*. Todas as medidas foram realizadas com campo aplicado perpendicularmente ao plano do filme.

Os resultados apresentados na Fig. 5.20 (a) gerados a partir de medidas de resistividade Hall também conduzem a uma analogia do ciclo de histerese mostrado na Fig. 5.20 (b). Os valores de campos coercivos, H_C , e magnetizações remanentes, M_R , apresentam uma pequena variação entre as medidas, diferentemente do apresentado pelo *MnGa/GaAs(001)*.

5.4 Simulações Computacionais para o $MnGa-Ll_0$

A seguir, são apresentados os resultados do estudo computacional realizado por meio dos códigos Quantum ESPRESSO e Wannier90, descritos no capítulo 4. Os cálculos de DFT realizados para obter a densidade total (TDOS) da célula tetragonal de corpo centrado (BCT) e suas respectivas contribuições para o $MnGa-Ll_0$ seguiu os parâmetros descritos na Tab. 4.1 apresentada no capítulo 4.

A Fig. 5.21 apresenta a densidade de estados (DOS) calculada por DFT para a fase do $MnGa-Ll_0$ (equivalentemente, BCT ou FCT com os parâmetros de rede $c_{BCT} = c_{FCT}$ e $a_{BCT} = a_{FCT} / \sqrt{2}$). A DOS foi decomposta nas principais contribuições ao nível de Fermi. A linha vertical centrada em zero representa o nível de Fermi.

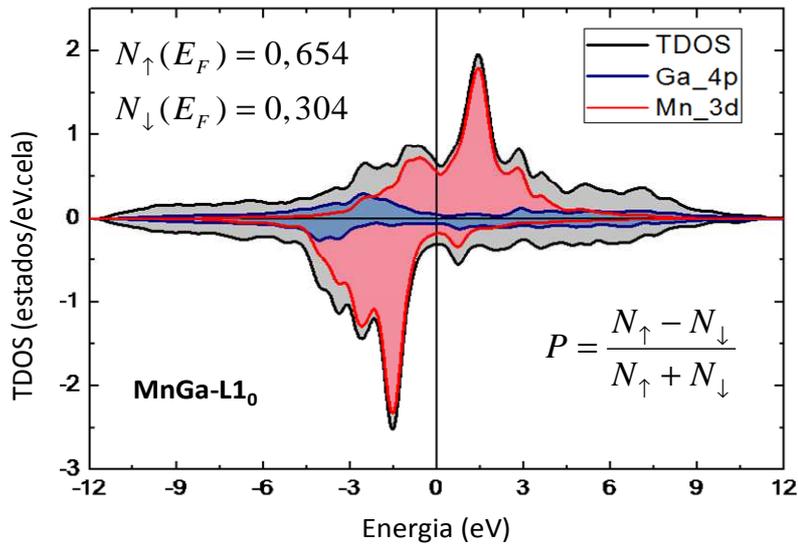


Fig. 5.21 – Densidade de estados para o $MnGa-Ll_0$ (BCT) e as principais contribuições ao nível de Fermi. A linha sólida preta representa a densidade de estados total (TDOS).

De acordo com os resultados teóricos, verifica-se que o $MnGa-Ll_0$ (BCT) tem polarização de spin de 37% no nível de Fermi, com elétrons itinerantes predominantemente constituídos por elétrons $4s$ do Mn e hibridizações com elétrons $4p$ do Ga e $3d$ do Mn . Os momentos magnéticos calculados para o Mn e para o Ga foram de $+2,6 \mu_B / at$ e $-0,1 \mu_B / at$, respectivamente. Com predominância de estados $3d$ para o Mn e estados $4p$ para o Ga . O sinal negativo no momento magnético do átomo de Ga representa que o momento magnético deste é anti-paralelo ao do Mn . Os valores obtidos são comparáveis com os encontrados na

Ref. 35, citada no capítulo 1. A DOS da fase TZB-MnGa calculada na aproximação DFT com os parâmetros de rede observados em nossos filmes finos pode ser encontrada na Ref. [17].

O momento magnético calculado é diferente do momento magnético experimental ($1,3 \mu_B / at$ de Mn para o *MnGa/GaAs*(001) e $2,2 \mu_B / at$ de Mn para o *MnGa/GaAs*(111)B). Isso pode ser explicado levando em conta que nos cálculos computacionais consideramos um cristal perfeitamente ordenado, o que não acontece experimentalmente. Há relatos na literatura^[13,14,21] que o *MnGa* com estequiometria 1:1 não é completamente estável, podendo haver distúrbios de substituições formando, desta maneira, ligas com 55-60% de Mn e $M_S = 390 emu / cm^3$.^[13,14,21] Algumas porcentagens de excesso local de Mn podem produzir momento total reduzido em cerca de um fator da metade, e, portanto, uma comparação com os valores de M_S anteriormente relatados para ligas $Mn_{1-x}Ga_x$ é bastante consistente com uma boa qualidade cristalina e possíveis desordens de anti-sítio.^[21] Cabe salientar que a resistividade residual relativamente pequena dos filmes de *MnGa* vem a corroborar a suposição de que a desordem química, como os defeitos de anti-sítio, podem ocorrer e de alguma forma contribuir para afetar a interação spin-órbita.

Como visto anteriormente o efeito Hall anômalo pode ser descrito em termos de três principais mecanismos. Mecanismo de espalhamento assimétrico (skew-scattering), mecanismo de espalhamento “side-jump” e contribuição intrínseca. Para podermos analisar estes termos e suas devidas contribuições é necessário simular as contribuições devido a efeitos da fase de Berry no material. Vimos no capítulo 1 que é possível expressar a resistividade Hall anômala em termos da resistividade longitudinal como:

$$\rho_{EHA} = \Phi_{Hall} \rho_{xx} + \left(\kappa^{sj} - \frac{e^2}{8\pi^3 \hbar} \int_{BZ} \Omega(\vec{k}) d^3 \vec{k} \right) \rho_{xx}^2$$

onde o termo linear, corresponde ao mecanismo “skew-scattering”, é expresso em termo do Ângulo Hall Φ_{Hall} , enquanto o termo quadrático tem a contribuição devido ao mecanismo “side-jump” (κ^{sj}) que acumula todas as outras contribuições extrínsecas da ρ_{EHA} e a contribuição intrínseca, dada pela integral da curvatura de Berry $\Omega(\vec{k})$ sobre as bandas eletrônicas ocupadas.

A partir dos estados de Bloch calculados através do pacote “PWscf” do QE, calculamos na interface pw2Wannier90, a partir do método de interpolação Wannier, a

curvatura de Berry e a condutividade Hall anômala intrínseca. A Fig. 5.22 apresenta no painel superior a estrutura de banda calculada próximo ao nível de Fermi e nos painéis seguintes as curvaturas de Berry ao longo dos eixos de simetria.

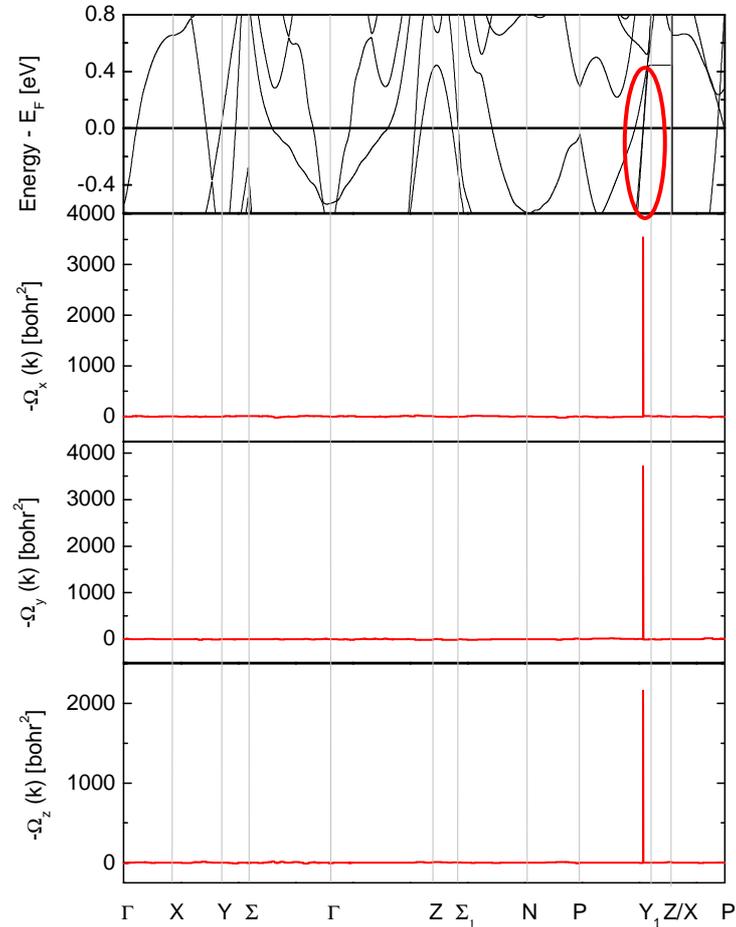


Fig. 5.22 – Estrutura de banda e curvaturas de Berry plotadas ao longo dos eixos de simetria na zona de Brillouin para o $MnGa-Ll_0$ calculadas utilizando DFT com interpolação Wannier. (Caminho de simetria na zona de Brillouin: $\Gamma - X - Y - \Sigma - \Gamma - Z - \Sigma_1 - N - P - Y_1 - Z | X - P$.)

De acordo com a Fig. 5.22 é possível observar um único pico acentuado que ocorre entre os pontos de simetria P e Y_1 na zona de Brillouin. Esta região é apresentada ampliada na Fig. 5.23 (a). A Fig. 5.23 (b) mostra a zona de Brillouin para a estrutura BCT ($c > a$), que é o caso da estrutura em questão. Note que próximo ao ponto simétrico Y_1 , na Fig. 5.23 (a), são encontradas duas bandas que se cruzam próximo ao nível de Fermi, devido a interação spin-órbita. Chamamos a atenção, neste caso, que a polarização de spin da estrutura de banda, em

torno do ponto Y_1 ao longo do caminho PY_1 , irá contribuir para as três componentes da condutividade Hall anômala intrínseca (σ_x , σ_y e σ_z).

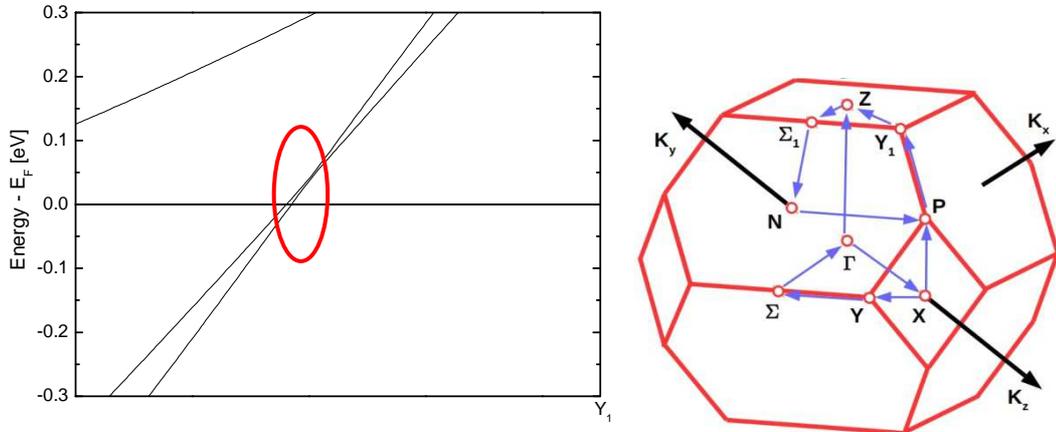


Fig. 5.23 – (a) Região ampliada marcada em vermelho na Fig. 5.26, mostrando a estrutura de banda na vizinhança do ponto de simetria Y_1 , onde dois estados são divididos devido a interação spin-órbita imediatamente acima do nível de Fermi. (b) Zona de Brillouin da rede BCT ($c > a$) mostrando os caminhos de simetria: $\Gamma - X - Y - \Sigma - \Gamma - Z - \Sigma_1 - N - P - Y_1 - Z | X - P$, na zona de Brillouin.

Em materiais ferromagnéticos, devido às escalas do efeito Hall anômalo com a magnetização, é comum definir o vetor de condutividade ($\vec{\sigma}_{EHA}$) que, por sua vez, relaciona a densidade de corrente Hall de spin (\vec{j}_{EHA}) com o vetor campo elétrico (\vec{E}), como:

$$\vec{j}_{AHE} = \vec{E} \times \vec{\sigma}_{AHE} (M), \tag{5.2}$$

onde a corrente anômala Hall é sempre perpendicular ao campo elétrico, mas não necessariamente perpendicular à magnetização do material, uma vez que os vetores de condutividade e magnetização não são, no geral, paralelos. Portanto, a magnetização e a condutividade Hall anômala intrínseca em nossos experimentos não são necessariamente colineares, mas podem ser obtidos a partir das três componentes ao longo dos eixos de simetria da magnetização (M_x, M_y, M_z).

De acordo com os cálculos “*ab-initio*” realizados no código Wannier90 em conjunto com o QE, para a condutividade Hall anômala intrínseca, obteve-se as contribuições nos três eixos de simetria: $\sigma^x = 98,16 (\Omega cm)^{-1}$, $\sigma^y = 80,54 (\Omega cm)^{-1}$ e $\sigma^z = 1,45 (\Omega cm)^{-1}$, onde se usou a notação em que σ^k corresponde a condutividade EHA quando a corrente flui ao longo da direção i , e, portanto, resultando numa tensão Hall ao longo da direção j para os índices i, j, k

que circulam sobre as coordenadas x , y , z . Note que σ^x e σ^y são praticamente iguais, ao passo que σ^z apresenta um valor comparativamente muito menor, refletindo uma simetria de rede tetragonal.

Considerando uma corrente elétrica que flui no plano do filme $MnGa/GaAs(001)$, ao longo do eixo cristalográfico $[110]$, a soma das componentes σ^x e σ^y calculados teoricamente resulta numa condutividade Hall anômala intrínseca de $127 (\Omega\text{cm})^{-1}$. Uma vez obtida a contribuição intrínseca ao efeito Hall anômalo, podemos passar a análise dos outros mecanismos de espalhamento eletrônico no filme $MnGa/GaAs(001)$. A obtenção dos mecanismos de espalhamento eletrônico para o filme $MnGa/GaAs(111)B$ não foi realizada, uma vez que o mesmo apresentou comportamento semiconductor.

5.5 Efeito Hall Anômalo e Mecanismos de Espalhamento Eletrônico

Como já mencionado no capítulo 1, sabe-se que a resistividade Hall anômala pode ser descrita por $\rho_{EHA} = \alpha + \beta\rho_{xx} + \gamma\rho_{xx}^2$, nos quais os coeficientes β e γ determinam as contribuições devido aos mecanismos “skew-scattering” e “side-jump”+contribuição intrínseca, respectivamente. A constante α está relacionada com a resistividade residual e representa a contribuição devido a defeitos. A Fig. 5.24 mostra o comportamento apresentado por ρ_{EHA} em função de ρ_{xx} para o filme fino de $MnGa/GaAs(001)$ nas temperaturas de 2, 10, 100, 200 e 300 K .

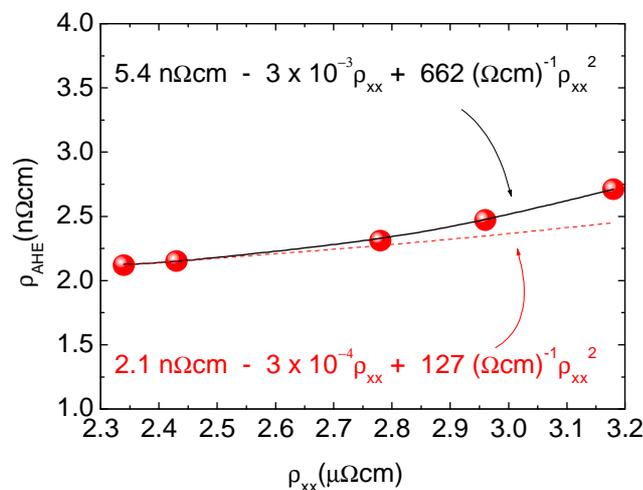


Fig. 5.24 – Resistividade Hall anômala em função da Resistividade Longitudinal. A linha vermelha segue ajuste de acordo com a Eq. 1.8.

A Fig. 5.24 apresenta o comportamento do efeito Hall anômalo adotando os procedimentos de ajuste para o termo quadrático para o filme fino de *MnGa/GaAs(001)* baseados nas Eqs. 1.8 e 1.14. A linha preta sólida é o melhor ajuste válido na faixa de temperatura entre $2K$ e $300K$ obtida com α , β e γ como parâmetros completamente livres. A linha tracejada em vermelho é um ajuste adequado no limite de baixas temperaturas e foi obtido com α , β como parâmetros livres, mas com γ fixado no valor de $127(\Omega cm)^{-1}$, conforme estimado pela condutividade Hall anômala intrínseca calculada via DFT, discutida na sessão anterior.

De acordo com os ajustes dados pela Eq. 1.8 com todos os parâmetros livres, observa-se que ambos os mecanismos de espalhamento de spin estão presentes na resistividade Hall do *MnGa/GaAs(001)*. No entanto, verificou-se que a magnitude da contribuição devido ao mecanismo “side-jump”+contribuição intrínseca, $\gamma = 662(\Omega cm)^{-1}$ é de ordem superior ao mecanismo “skew-scattering”, $\beta = 3 \times 10^{-3}$. Isto indica que o efeito Hall anômalo deve-se principalmente ao deslocamento lateral do centro de massa do pacote de onda do elétron devido à interação com o momento orbital dos sítios magnéticos.^[76] O sinal negativo no mecanismo “skew-scattering” indica que ele está contribuindo para o EHA no *MnGa/GaAs(001)* em sentido oposto ao mecanismo “side-jump”, assim como ao termo residual.

A contribuição intrínseca ao efeito Hall anômalo obtida por meio de cálculos DFT seguiu um ajuste assintótico em baixa temperatura ($T < 100 K$). De acordo com este ajuste, a contribuição intrínseca descrita em termos da fase de Berry, determinada quase que exclusivamente por efeitos de quiralidade, necessita de contribuições adicionais ao efeito Hall anômalo. Isto é, a contribuição intrínseca não é suficiente para explicar nossos resultados experimentais, exceto em baixa temperatura, diferentemente do que foi relatado por Yao e colaboradores,^[49] para o ferro em “bulk”.

O aumento da condutividade devido ao mecanismo “sde-jump” sugere que mais estados quirais ao redor do nível de Fermi podem ser acessados por elétrons de condução com caráter *s-p-d*, termicamente excitados. Uma possível explicação para este aumento na condutividade EHA, pode dar-se devido a desordem química no *MnGa*, que, por sua vez, produz uma contribuição Hall líquida com um efeito indescritível do mecanismo “side-jump”. Isso já foi relatado na literatura para metais ferromagnéticos sujos.^[77] Particularmente, a introdução de vários tipos de distúrbios presentes em materiais reais, incluindo o efeito de

desordem de temperatura em ferromagnetos, pode induzir contribuições que podem ultrapassar as contribuições intrínseca e “side-jump” em baixas resistividades.^[78,79]

Como discutido no capítulo 1 e apresentado na Tabela 5.1, o ângulo Hall, Φ_{Hall} , é sensível à temperatura, diminuindo inicialmente de $2K$ até $100K$, passando a aumentar a partir de $T = 100K$ até um valor moderado de $11,3 mrad$ em $T = 300K$, como mostra a tabela 5.1. Sabe-se que Φ_{Hall} mede a eficiência de conversão da corrente de spin em corrente de carga ou vice-versa. O valor encontrado em temperatura ambiente para o $MnGa/GaAs(001)$ é quantitativamente comparável aos relatados por Kharel e Sellmyer^[80] para filmes de $MnBi$ em que uma forte dependência de ρ_{xx}^2 leva a um $\Phi_{Hall} = 26 mrad$.

Em suma, nossos resultados experimentais para as resistividades dos filmes finos de $MnGa/GaAs(001)$ encontram-se no limite dos regimes metálico intrínseco e skew-scattering sugeridos por Nagaosa e colaboradores, conforme pode ser visualizado na Fig. 1.9 do capítulo 1. Nosso material apresentou condutividade longitudinal de $0,31 \times 10^6 (\Omega cm)^{-3}$ que se encontra no limiar do regime metálico intrínseco, onde predomina uma dependência $\sigma_{EHA} = 369 \times 10^6 (\Omega cm)^{-3}$. Estes resultados experimentais e teóricos encontram-se publicados na referência [83].

Capítulo 6

Conclusões

O presente trabalho consiste num estudo experimental e teórico de filmes finos de *MnGa*, crescidas usando a técnica de epitaxia por feixe molecular sobre substratos de *GaAs(001)* e *GaAs(111)B*. Denominamos como filmes de *MnGa/GaAs(001)* e *MnGa/GaAs(111)B*. Os mecanismos de espalhamento eletrônico dependentes do spin foram estudados através da determinação dos coeficientes chamados de normal e extraordinário (ou anômalo) da resistividade elétrica medida em geometria Hall, tendo sido empreendida uma análise de primeiros princípios baseada do formalismo DFT. As principais conclusões obtidas com a realização desse estudo estão resumidas a seguir:

I- Caracterização estrutural

Os filmes finos ferromagnéticos, de espessura nanométrica de 10,0 nm para o *MnGa/GaAs(001)* e de 11,4 nm para o *MnGa/GaAs(111)B*, apresentam estrutura cristalina do tipo FCT, altamente orientadas (111), com parâmetros de rede dados por: $a = b = 3,81 \text{ \AA}$; $c = 3,68 \text{ \AA}$. As estequiometrias das proporções *Mn:Ga* foram mantidas em 1:1 e as reflexões de Bragg para as camadas, praticamente superpuseram-se em $2\theta = 41,2^\circ$ com $d(111) = 0,217 \text{ nm}$. Os valores totais da largura a meia altura encontrados para as medidas de “rocking-cuve” apresentaram valores em torno de 5° . E embora ocorra um desalinhamento de cerca $2,6^\circ$ nos planos (111) do *MnGa* em relação a superfície do

$GaAs(001)$, a direção do $MnGa[1\bar{1}0]$ é encontrada ao longo da direção $GaAs(110)$ no plano do filme.

O mapeamento do espaço recíproco através de medidas de difração de raios X evidenciaram a formação de uma fase metaestável TZB, em conjunto com a fase Ll_0 estável em ambos os filmes. Foi verificado também a simetria cristalina planar destas fases em relação ao substrato $GaAs$. Para o $MnGa/GaAs(001)$ observamos um giro de $\sim 36^\circ$ da rede TZB do $MnGa$ em relação ao $GaAs(001)$. Para o $MnGa/GaAs(111)B$ observamos um giro de $\sim 60^\circ$ da rede TZB do $MnGa$ em relação ao $GaAs(111)B$. Ou seja, na fase TZB, são observadas as reflexões de Bragg dos planos cristalinos orientados ao longo das direções correspondentes a $[110]$, $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ e $[1\bar{1}0]$ e para o $MnGa/GaAs(111)B$, as reflexões de Bragg dos planos cristalinos orientados ao longo das direções correspondentes a $[\bar{1}10]$, $[0\bar{1}1]$ e $[10\bar{1}]$.

II- Caracterização Magnética

Os ciclos de histerese para as amostras apresentaram comportamento típico de material ferromagnético. Apesar dos cálculos DFT indicarem a formação de um ordenamento colinear antiparalelo ao longo do eixo c dos momentos magnético de spin localizados sobre os sítios de Mn e de Ga . Esse ordenamento ferrimagnético é, no entanto, condizente com um comportamento ferromagnético pois os momentos magnéticos sobre os sítios de Ga são cerca de uma ordem de grandeza inferior ao formado sobre os sítios de Mn . Ambas as amostras apresentaram uma pequena anisotropia magnética em temperatura ambiente. As magnetizações de saturação obtidas na perpendicular para as amostras foram de $M_s = 456 \text{ emu} / \text{cm}^3$, que corresponde a $1,3 \mu_B$ por átomo de Mn para o filme de $MnGa/GaAs(001)$ e $M_s = 764 \text{ emu} / \text{cm}^3$, que corresponde a $2,2 \mu_B$ por átomo de Mn para o filme de $MnGa/GaAs(111)B$.

As remanências obtidas ao longo das direções $[110]$ e $[001]$ para o $MnGa/GaAs(001)$ foram, respectivamente, cerca de 65% e 48% da magnetização de saturação e ao longo das direções $[1\bar{1}0]$ e $[111]$ para o $MnGa/GaAs(111)B$, foram, respectivamente, 75% e 58% da magnetização de saturação. Valores de constante de anisotropia magnética efetiva de

$K_{ef} \sim 1,2 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ e $K_{ef} \sim 1,3 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$ foram encontrados para os filmes de *MnGa* crescidos sobre os substratos de *GaAs(001)* e *GaAs(111)B*. Valores estes equivalentes ao valor relatado por Arins e colaboradores para o *MnGa-TZB*^[11] e similares aos valores encontrados para o para o δ -*MnGa*.^[11]

Salientamos que as amostras apresentam eixo de fácil magnetização fora do plano do filme principalmente devido à texturização da fase BCT formada. Sugere-se que há uma componente de magnetização perpendicular ao plano do filme que se deve ao eixo de fácil magnetização fora do plano.

III – Efeito Hall Anômalo e Mecanismos de Espalhamento Eletrônico

Resultados provenientes de medidas de resistividade longitudinal e resistividade Hall no filme de *MnGa/GaAs(001)* possibilitaram a análise dos mecanismos de espalhamento eletrônico. Verificou-se que em baixas temperaturas o comportamento da resistividade longitudinal é dominado por espalhamentos intra-bandas $s-s$ ajustando-se satisfatoriamente a lei AT^2 , com $A = 80 \text{ p}\Omega\text{cm}/\text{K}^2$, que se deve a interações elétron-elétron. Com o aumento da temperatura a interação elétron-fônon leva a um aumento linear com a temperatura, enquanto a dispersão de elétrons de condução por ondas de spin através da interação $s-d$ dá uma lei $BT + CT^3$, com $B = 4,4 \text{ n}\Omega\text{cm}/\text{K}$ e $C = -50 \text{ f}\Omega\text{cm}/\text{K}^3$. Ainda, em $T > 100\text{K}$, um intervalo de temperatura adicional é dominado pelo termo DT^3 , com $D = 10 \text{ f}\Omega\text{cm}/\text{K}^3$.

A obtenção dos coeficientes Hall anômalo (R_S) e ordinário (R_0) possibilitou separar resistividade Hall (ρ_{xy}) em suas respectivas contribuições. Os resultados obtidos para $M(H)$ por meio de resistividade Hall conduzem claramente a uma analogia dos ciclos de histerese obtidos por VSM. Os valores de campos coercivos, H_C , e magnetizações remanentes, M_R , são equivalentes, corroborando os resultados obtidos por meio dos tratamentos e análises de resistividade realizados para o filme fino de *MnGa/GaAs(001)*.

A análise dos mecanismos de espalhamento envolvidos na resistividade Hall anômala (“skew-scattering”, “side-jump” e contribuição intrínseca) indicou que o efeito Hall anômalo se deve praticamente ao termo quadrático, composto pelo mecanismo “side-jump” + contribuição intrínseca ($\gamma = 662(\Omega\text{cm})^{-1}$). Há uma pequena contribuição devido ao

espalhamento “skew-scattering” ($\beta = 3 \times 10^{-3}$), porém de magnitude inferior e oposta ao mecanismo “side-jump”. O levantamento da contribuição intrínseca foi realizado a partir de cálculos de primeiros princípios ($\gamma = 127 (\Omega \text{cm})^{-1}$) e seguiu um ajuste assintótico em baixa temperatura. Uma explicação bastante razoável para o aumento da condutividade EHA é que a desordem química no *MnGa* produz uma contribuição Hall extrínseca líquida com um efeito indescritível do mecanismo “side-jump”. Particularmente, a introdução de vários tipos de distúrbios presentes em materiais reais, incluindo o efeito de desordem de spin em ferromagnetos, pode induzir contribuições que podem ultrapassar as contribuições intrínseca e “side-jump” em baixas resistividades.

O ângulo Hall de spin, Φ_{Hall} , é sensível à temperatura, diminuindo inicialmente de $2K$ até $100K$, passando a aumentar a partir de $T = 100K$ até um valor moderado de $11,3 \text{ mrad}$ em $T = 300K$.

O filme de *MnGa/GaAs(111)B*, apresentou comportamento distinto do esperado para uma liga condutora. Tal comportamento, muito provavelmente é decorrente de um caráter intergranular de condução. Outra hipótese levantada poderia estar ligada à presença de duas fases no material (uma fase primária com estrutura tetragonal do tipo zinco-blenda e uma fase secundária com estrutura tetragonal de face centrada), o que poderia influenciar na condutividade do mesmo. No entanto, cálculos DFT da estrutura eletrônica dessas fases ordenadas, mesmo com algum grau de desordem química, não indicam evidência de alteração do comportamento metálico para o semicondutor.

IV- Simulações Computacionais

O resultados teóricos realizados por DFT, por meio dos códigos QE e Wannier90, mostraram que o *MnGa-Ll₀* (BCT) tem polarização de spin de 37% no nível de Fermi com elétrons itinerantes predominantemente constituídos por elétrons $4s$ e hibridizações com elétrons $4p$ do *Ga* e $3d$ do *Mn*. Os momentos magnéticos calculados para o *Mn* e para o *Ga* foram de $+2,6 \mu_B$ por átomo e $-0,1 \mu_B$ por átomo, respectivamente. Com predominância de estados $3d$ para o *Mn* e estados $4p$ para o *Ga*. O valor calculado superior aos encontrados experimentalmente, ($1,3 \mu_B$ por átomo de *Mn* para o *MnGa/GaAs(001)* e $2,2 \mu_B$ por átomo de *Mn* para o *MnGa/GaAs(111)B*), pode ser explicado levando em conta que nos cálculos

computacionais consideramos um cristal perfeitamente ordenado, o que não acontece experimentalmente.

O cálculo realizado para a verificação da contribuição intrínseca ao EHA demonstrou que a curvatura intrínseca devido à fase de Berry no espaço de momentum com estrutura quiral de spin ao longo dos caminhos de simetria P-Y₁ na zona de Brillouin é a contribuição principal em baixa temperatura. Porém ela não explica nossos resultados experimentais num todo.

Por fim, nossos resultados de EHA no filme de *MnGa/GaAs*(001) revelam que possíveis efeitos de desordem de spin ativados termicamente, provavelmente devido a efeitos de desordem química, podem alterar significativamente a resistividade elétrica e o efeito Hall, mas sem comprometer a potencialidade tecnológica destas ligas para aplicações em dispositivos spintrônicos. Além das contribuições residuais e da forte contribuição do mecanismo “side-jump”, que são comumente aumentados pela ativação térmica, a condutividade Hall anômala e o ângulo Hall de spin aumentam entre 100K e a temperatura ambiente.

V- Comentários Finais

Recentemente, muitos trabalhos têm focado nos mecanismos dependentes da temperatura que afetam as contribuições intrínsecas e extrínsecas do EHA, incluindo a escala apropriada de magnitude do EHA que demonstra ser fortemente dependente da resistividade residual. No entanto, as contribuições de fônons e mágnons para EHA continuam sendo um grande desafio teórico, o que impede de fazer uma determinação mais detalhada de suas forças relativas.

Em suma, os resultados experimentais e teóricos obtidos sobre filmes finos de *MnGa* crescidos sobre substratos de *GaAs* revelam uma fenomenologia estrutural, magnética e de magnetotransporte complexa, mas que possuem um alto potencial de uso de filmes finos dessa liga. Em especial, destacamos o potencial de exploração de valores de coercitividade elevada, ângulo Hall moderadamente elevado e estado de magnetização com alta polarização de spin dos elétrons de condução.

Dentre perspectivas de trabalhos futuros, destacamos a investigação detalhada do caráter semicondutor, a determinação da proporção relativa das fases estável (LI_0) e metaestável (TZB) e a exploração da desordem química de caráter local tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. Neste sentido destacamos ao menos três análises de interesse: espectroscopia de absorção de raios X nas bordas dos elementos químicos da ligas usando radiação síncrotron, análises de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução em modo de seção transversal e medidas de difração de nêutrons.

Referências Bibliográficas

- [1] Robert C. O'HANDLEY, **MODERN MAGNETIC MATERIALS: Principles and Applications**, Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York (2000).
- [2] B. D. Cullity, C. D. Graham; **Introduction to Magnetic Materials**; 2ª Ed., IEEE PRESS, WILEY – A John Wiley & Sons, INC., Publication (2009).
- [3] Robert M. White, **Quantum Theory of Magnetism: Magnetic Properties of Materials**; 3ª Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [4] ROSA, F. M., **Transporte elétrico polarizado em spin no composto Heusler Pd₂MnSn e em ligas diluídas de Co-Fe**, Dissertação (Mestrado em Física), Programa de pós-graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (2011).
- [5] Albert Fert, THE ORIGIN, DEVELOPMENT AND FUTURE OF SPINTRONICS, Nobel Lecture, December 8 (2007).
- [6] A. Fert, I. A. Campbell, *Physical Review Letters* **21**, n.16 (1968).
- [7] A. Fert, A. Campbell, *Journal of Phys.* **32**, C 1-46 (1971).
- [8] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, V. D. Nguyen, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, CHAZELAS, *Phys. Rev. Lett.* **61**, n.21, p.2472-2475 (1988).
- [9] J. E. Hirsch, *Phys. Rev. Lett* **83**, n.9, p.1834-1837 (1999).
- [10] I. A. Campbell, A. Fert, **Transport properties of ferromagnets – chapter 9**, v. 3, Edited by E. P. Wohlfarth, North-Holland Publishing Company (1982).
- [11] A. W. Arins, **Filmes finos de ligas binárias Mn-Ga crescidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular sobre GaAs (111)B**, (Tese): Programa de Pós

- Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba (2013).
- [12] A. W. Arins, H. F. Jurca, J. Zarpellon, J. Varalda, I. L. Graff, W. H. Schreiner, D. H. Mosca, *IEEE Trans. Mag.* **49**, n. 12 (2013).
- [13] A. W. Arins, H. F. Jurca, J. Zarpellon, Z. E. Fabrim, P. F. P. Fichtner, J. Varalda, W. H. Schreiner, D. H. Mosca, *J. Magn. Magn. Mater* **381**, 83-88 (2015).
- [14] M. Tanaka, J. P. Harbison, J. DeBoeck, T. Sands, B. Philips, T. L. Cheeks, V. G. Keramidas, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1565 (1993).
- [15] T. J. Nummy, S. P. Bennett, T. Cardinal, D. Heiman, *Appl. Phys. Lett.* **99** 252506 (2011).
- [16] L. Zhu, S. Nie, K. Meng, D. Pan, J. Zhao, H. Zheng, *Adv. Mater.* **24**, 4547 (2012).
- [17] A. W. Arins, H. F. Jurca, J. Zarpellon, J. Varalda, I. L. Graff, A. J. A. Oliveira, W. H. Schreiner, D. H. Mosca, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 102408 (2013).
- [18] J. M. D. Coey, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 064211 (2014).
- [19] W. Van Roy, H. Akinaga, S. Miyanishi, S. Tanaka, L. H. Kuo, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 711 (1996).
- [20] K. Wang, A. Chinchore, W. Lin, A. Smith, K. Sun, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1181 (2011).
- [21] A. Bedoya-Pinto, Z. Zube, J. Malindretos, A. Urban, A. Rizzi, *Phys. Rev. B* **84**, 104424 (2011).
- [22] T.A. Bither, W.H. Cloud, *J. Appl. Phys.* **36**, 1501 (1965).
- [23] M. Tanaka, *Materials Science and Engineering B* **31**, 117 (1995).
- [24] Winterlik, B. Balke, G. H. Fecher, C. Felser, M. C. M. Alves, F. Bernardi, J. Morais, *Phys. Rev. B* **77**, 054406 (2008).

- [25] C. L. Zha, R. K. Dumas, J. W. Lau, S. M. Mohseni, Sohrab R. Sani et al., *J. Appl. Phys.* **110**, 093902 (2011).
- [26] H. Kurt, K. Rode, M. Venkatesan, P. Stamenov, J. M. D. Coey, *Phys. Rev. B* **83**, 020405(R) (2011).
- [27] E. Lu, D. C. Ingram, A. R. Smith, J. W. Knepper, F. Y. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 146101 (2006).
- [28] W. Y. Zhang, P. Kharel, S. Valloppilly, R. Skomsky, D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* **117**, 17E306 (2015).
- [29] W. Feng, D. V. Thiet, D. D. Dung, Y. Shin, S. Shob, *J. Appl. Phys.* **108**, 113903 (2010).
- [30] N. Marzari, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **56**, 12847 (1997).
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3879 (1996).
- [32] Disponível em: http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~ono/tokutei/public_html/english/research.html> Acesso em: 15 de Junho de 2016.
- [33] Gordon Baym, *Lectures on Quantum Mechanics*, WestviewPress ins a Member of the Perseus Books Group (1990).
- [34] M. Tsoi, A. G. M. Jansen, J. Bass, W. C. Chiang, M. Seck, V. Tsoi, and P. Wyder, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4281 (1998).
- [35] Z. Yang, J. Li, D. Wang, K. Zhang, X. Xie, *J. Magn. Magn. Mater* **182**, p. 369-374 (1998).
- [36] A. Sakuma, *J. Magn. Magn. Mater.* **187**, 105-112 (1998).
- [37] N. Al-Aqtash, R. Sabirianov, *J. Magn. Magn. Mater.* **391**, 26-33 (2015).
- [38] P. M. Levy, A. Fert; *Phys. Rev. B* **88**, 214432 (2013).

- [39] B. Raquet, M. Viret, E. Sondergard, O. Cespedes, R. Mamy, *Phys. Rev. B* **66**, 024433 (2002).
- [40] A. Fert, P. M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 157208 (2011).
- [41] N. Nagaosa, et. al., *Reviews of Modern Physics* **82** (2010).
- [42] R. Karplus, J. M. Luttinger, *Physical Review* **95**, n. 5 (1954).
- [43] K. M. Seemann, Y. Mokrousov, A. Aziz, J. Miguel, F. Kronast, W. Kuch, M. G. Blamire, A. T. Hindmarch, B. J. Hickey, I. Souza, C. H. Marrows; *Phys. Rev. Lett.* **104**, 076402 (2010).
- [44] L. Berger, *Phy. Rev. B* **2**, n. 11 (1970).
- [45] J. Smit, *Physica XXI*, 877-887 (1955).
- [46] Satoshi Fujimoto, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 047203 (2009).
- [47] W. R. Branford, K. A. Yates, E. Barkhoudarov, J. D. Moore, K. Morrison, F. Magnus, Y. Miyoshi, P. M. Sousa, O. Conde, A. J. Silvestre, L. F. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 227201 (2009).
- [48] Y. Tian, L. Ye, X. Jin, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 087206 (2009).
- [49] Y. Yao, L. Kleinman, A. H. MacDonald, J. Sinova, T. Jungwirth, D. S. Wang, E. Wang, Q. Niu, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 037204 (2004).
- [50] E. Roman, Y. Mokrousov, I. Souza, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 097203 (2009).
- [51] J. Kubler, C. Felser; *Phys. Rev. B* **85**, 012405 (2012).
- [52] N. Marzari, A. A. Mostofi, J. R. Yates, I. Souza, D. Vanderbilt; *Rev. Mod. Phys.* **84** (2012).
- [53] K. Minakuchi, R. Y. Umetsu, K. Ishida, R. Kainuma, *J. Alloys & Compounds* **537**, 332 (2012).
- [54] H. Akinaga, et. al., Manganese-based magnetic compounds grown on III-V semiconductors: Growth technique, Magnetic properties, and Applications, 2^ªed

- International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, Smolenice Castle, Slovakia, 5-7 October (1998).
- [55] T. Massalski, H. Okamoto, P. Subramanian, L. Kacprozak, (Eds), *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Edition American Society For Metals, Metals Park, (1990).
- [56] X. S. Lu, J. K. Ling, M. G. Zhou, *Acta Phys. Sin.* **29**, 469–484 (1980).
- [57] E. Wachtel, K.J. Nier; *Z. Metallk.* **56**, 779-789 (1965).
- [58] H.G. Meissner, K. Schubert; *Z. Metallk.* **56**, 523–530 (1965).
- [59] J. L. Hilton, *Characterization and stability of the interfaces between manganese-based metals and compound semiconductors grown by molecular beam epitaxy*, University of Minnesota (2006). Thesis
- [60] K. Krishnan, *Ferromagnetic δ -Mn $_{1-x}$ Ga $_x$ thin films with perpendicular anisotropy*, Appl. Phys. Lett. 19, 2365 (1992).
- [61] S. Martin, J. C. Lucchi, A. E. B. Marques, T. e. Lamas, M. J. Silva, A. A. Quivy, *Integração*, Jan/Fev/Mar, Ano XII, n **44**, 49-57 (2006).
- [62] Portal Ciência e Sociedade, RHEED, Disponível em: <<http://www.las.inpe.br/~cesar/Infrared/rheed.htm>>, Acesso em: 22 de Maio de 2017.
- [63] Connolly, J. R. *Introduction to X-ray Powder Diffraction*, Spring, 2007.
- [64] PVD Products PLD/MBE Deposition Options, Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=RhMUGTjbv4g>>, Acesso em: 19 de Junho de 2017.
- [65] Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene - Advanced Laboratory Course in Physics; *High Resolution X-Ray Diffraction* (2009).
- [66] A. Zieba; S. Foner, *Detection coil, sensitivity function and sample geometry effects for vibrating sample magnetometers*, v. 53, 1344 (1982).

- [67] **QUANTUM DESIGN Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User's Manual**. Part Number 1096-100, B0 (2011).
- [68] Kieron Burke et. al., **The ABC of DFT**, Department of Chemistry, University of California, Irvine, CA 92697, April 10 (2007).
- [69] Quantum ESPRESSO, PWscf User's Guide, Disponível em: <http://www.quantum-espresso.org/wp-content/uploads/Doc/pw_user_guide.pdf>, Acesso em 19 de Junho de 2017.
- [70] Wannier90, User Guide, Disponível em <http://www.wannier.org/doc/user_guide.pdf>, Acesso em 19 de Junho de 2017.
- [71] N. H. Morgon, R. Custodio, **Teoria do Funcional da Densidade**, Química Nova **18** (1) (1995).
- [72] R. O. Jones, **Introduction to Density Functional Theory and Exchange-Correlation Energy Functional**; NIC Series, Vol. **31**, ISBN 3-00-017350-1, pp. 45-70, (2006).
- [73] R. M. Martin, **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods**, Cambridge University Press, ISBN 0-52-178285-6 (2004).
- [74] G. Hollinger, R.; Skheyta-Kabbani; M. Gendry, *Phys. Rev. B* **49**, 11159 (1994).
- [75] J. A. Osborn, *Phys. Rev.* **67**, n. 11 and 12 (1945).
- [76] S. Mizukami, A. Sakuma, A. Sugihara, K. Z. Suzuki, R. Ranjbar, *Scripta Materialia* **118**, 70-74 (2016).
- [77] P. Czaja, F. Freimuth, J. Weischenberg, S. Blugel, Y. Mokrousov, *Phys. Rev. B* **89**, 014411 (2014).
- [78] P. Kharel, D. J. Sellmyer, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 426001 (2011).
- [79] O. Gunnarsson, *J. Phys. F: Metal Phys.* **6**, No. 4 (1976).
- [80] D. Bartov, A. Segal, M. Karpovski, A. Gerber, *Phys. Rev. B* **90**, 144423 (2014).
- [81] M. V. Berry, *Proc. R. Soc. London* **392**, 45 (1984).

- [82] K. Inaba, S. Kobayashi, K.i Uehara, A. Okada, S. Lakshmi Reddy, T. Endo; *Advances in Materials Physics and Chemistry* **3**, 72-89 (2013).
- [83] A. P. A. Mendonça, J. Varalda, W. H. Schreiner, d. H. Mosca; *J. Magn. Magn. Mater.* **443**, 165-170 (2017).